

Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren

X *. Imidokomplexe des fünf- und vierwertigen Niobs und Tantal mit Halbsandwich- und Metallocen-Struktur **

Simone Schmidt und Jörg Sundermeyer

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 8. November 1993)

Abstract

The halfsandwich complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (R = H (1), Me (2)) and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (R = H (4), Me (5)) are synthesized by reacting the precursors $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4$ with $^t\text{BuNH}_2$ in the presence of bases such as $^t\text{BuNH}_2$, LiNH^tBu and $\text{LiN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$. These complexes are starting material for the preparation of the corresponding methyl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$ (M = Nb (3), Ta (6)), and of d⁰-niobocene imido complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (7) and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (8), or d⁰-tantalocene imido complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (9) and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (10), respectively. The most efficient synthesis for 7 and 9 makes use of the reaction of readily available pyridin imido complexes $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ (M = Nb, Ta) with NaC_5H_5 . With methyllithium 7 and 9 are converted into methyl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ (M = Nb (11), Ta (12)). The one-electron reduction of 1 and 4 leads to diamagnetic dinuclear complexes with bridging imido ligands $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (13) and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (14). Similarly, the reduction of d⁰-niobocene imido complex 7 results in the formation of a dinuclear complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})]_2$ (15) with spin coupling of both d¹-metal centres.

Zusammenfassung

Die Halbsandwich-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (R = H (1), Me (2)) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (R = H (4), Me (5)) lassen sich aus den Vorstufen $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4$ und $^t\text{BuNH}_2$ in Gegenwart von Hilfsbasen wie $^t\text{BuNH}_2$, LiNH^tBu und $\text{LiN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ synthetisieren. Diese Verbindungen stellen Startsubstanzen für die Darstellung der Methylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$ (M = Nb (3), Ta (6)), der d⁰-Niobocen(imide) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (7) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (8) und der d⁰-Tantalocen(imide) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (9) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (10) dar. Die effizienteste Synthese für 7 und 9 bedient sich der Reaktion von Pyridin(imido)-Komplexen $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ (M = Nb, Ta) mit NaC_5H_5 . Mit Methyllithium lassen sich 7 und 9 in die Methylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ (M = Nb (11), Ta (12)) überführen. Die Ein-Elektronen-Reduktion von 1 und 4 liefert diamagnetische, dinucleare Komplexe mit verbrückenden Imidoliganden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (13) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (14). Die Reduktion des d⁰-Niobocen(imide)-Komplexes 7 führt ebenfalls zu einer dinuclearen Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})]_2$ (15) unter Spin-Kopplung beider d¹-Metallzentren.

Key words: Niobium; Tantalum; Metallocenes; Imido; Halbsandwich complexes

1. Einleitung

Das Interesse an der Chemie metallorganisch funktionalisierter Organoimido-Komplexe hat in den ver-

gangenen fünf Jahren sprunghaft zugenommen. Imidokomplexe treten als Intermediate bei der metallvermittelten Übertragung der [NR]-Baueinheit auf organische Substrate auf [1]. Besonders reaktive Imidokomplexe mit Metallen der 4. und 5. Nebengruppe sind in der Lage CH-Bindungen organischer Substrate im Sinne einer 1,2-Addition an die stark polare [M=NR]-Bindung zu aktivieren [2]. Über die Variation des organischen Substituenten R besitzt der Imidoligand

Correspondence to Dr. J. Sundermeyer.

* IX. Mitteilung: J. Sundermeyer, D. Runge und J.S. Field, *Angew. Chem.*, im Druck.

** Professor Helmut Werner in Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet.

$[\text{NR}]^{2-}$ ein Regulativ für den Grad der sterischen Abschirmung und elektronischen Absättigung des Metallzentrums. So führte die Feinabstimmung des Kegelwinkels und der π -Donor-Fähigkeit des Liganden zur Entwicklung homogenkatalytisch hochaktiver Imido(alkylen)-Komplexe in der Olefinmetathese und ringöffnenden Olefinpolymerisation (ROMP) [3]. Die Imidofunktion kann aber auch als maskierte Oxofunktion aufgefaßt werden. In diesem Sinne kann sie als synthetisch nützliche Schutzgruppe dienen, die aufgrund ihres hohen π -Donor-Charakters die metallorganische Funktionalisierung eines d^0 -Metallzentrums ohne einhergehende Redoxreaktion erlaubt, die sich jedoch anschließend wieder selektiv hydrolytisch zur Oxofunktion abspalten läßt [4].

In früheren Arbeiten befaßten wir uns mit der Synthese und Reaktivität höhervalenter Komplexe des Molybdäns und Wolframs mit der Struktureinheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2]^+$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})]^{3+}$ [4,5]. Unser Motiv, die Synthese von Imido-Halbsandwich-Komplexen auf Niob und Tantal auszuweiten, entsprang dem Wunsch, auch stärker polare und daher noch reaktivere Metall-Stickstoff-Bindungen mit in die Untersuchungen einzugliedern. Die von Schrock vertretene These einer isolobalen Verwandtschaft der Imidokomplex-Fragmente $[\text{M}(\text{NR})_2]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit Metallocen-Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [6] lieferte schließlich ein weiteres Motiv, sich der Chemie der Bindeglieder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NR})]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) anzunehmen (Abb. 1). Einen effizienten und allgemein anwendbaren präparativen Zugang zu Halbsandwich-Komplexen des Niobs und Tantals mit Imidofunktionen in der Basis gab es zu Beginn unserer Untersuchungen nicht [7]. Die systematische Erschließung dieser Substanzklasse wurde erst kürzlich durch Gibson *et al.* [8] eingeleitet, wobei der Schwerpunkt auf Niobkomplexen mit dem verglichen zu $[\text{N}^t\text{Bu}]$ schwächer π -basischen, jedoch sterisch anspruchsvolleren Arylimidoliganden $[\text{NAr}]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) lag. Unterstützt durch quantenmechanische Rechnungen belegen Reaktivitätsstudien die These vergleichbarer Grenzorbitale in den metallorganischen Synthesebausteinen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NR})]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) [8,9]. Wir berichten im folgenden über die Synthese von Niob- und Tantal-komplexen der Elektronenkonfiguration d^0 und d^1 ,

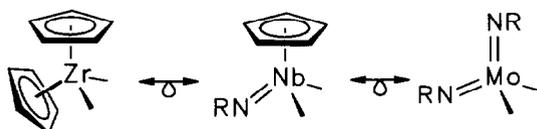


Abb. 1.

in denen stark π -basische 6-Elektronen-Liganden $[\text{N}^t\text{Bu}]^{2-}$ und $[\text{C}_5\text{R}_5]^-$ kombiniert sind.

2. Synthesestrategie

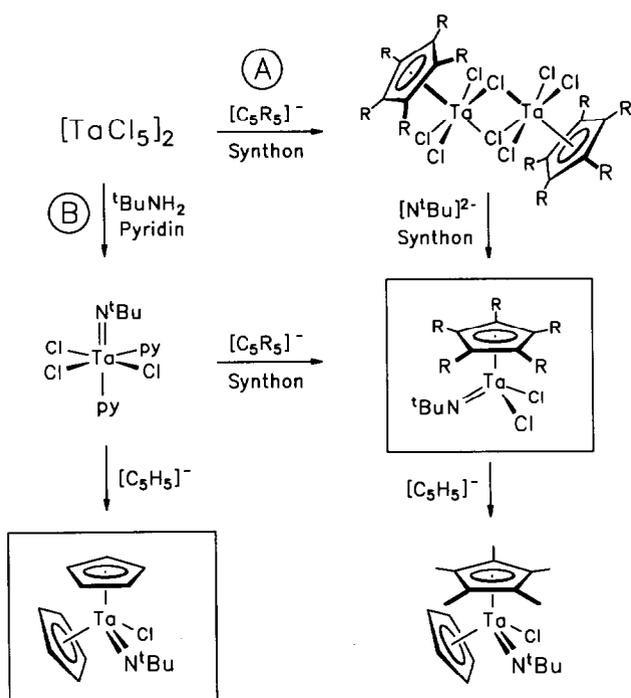
In Anbetracht des hohen Stellenwertes der Metallocendichloride der 4. Nebengruppe in der metallorganischen Chemie d -elektronenarmer Übergangsmetalle war es eine Herausforderung, nach ergiebigen Syntheseverfahren für die elektronisch verwandten Cyclopentadienyl(imido)dichloride von Niob und Tantal zu suchen. Der von Preuss [10] und Maatta [11] erfolgreich beschrittene Weg zur Darstellung der homologen Vanadiumkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ ($\text{R} = ^t\text{Bu}$ und Aryl) durch Umsetzung reaktiver Imidoderivate des Vanadylchlorids mit LiC_5H_5 oder $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_5$ bot sich nicht an, da koordinativ latent ungesättigte und reaktive Startverbindungen der schwereren Homologen $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3]_n$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) bislang unbekannt sind. Allerdings lassen sich die weniger reaktiven monomeren Pyridinkomplexe $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ in hervorragender Ausbeute durch Reaktion von tert.-Butylamin mit den Pentachloriden $[\text{MCl}_5]_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) in Gegenwart von Pyridin (py) synthetisieren [12]. Somit bot es sich an, zwei unterschiedliche Routen A und B zur Synthese von Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_n\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_m]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) zu prüfen (vgl. Schema 1).

3. Ergebnisse

3.1. d^0 -Halbsandwich-Komplexe

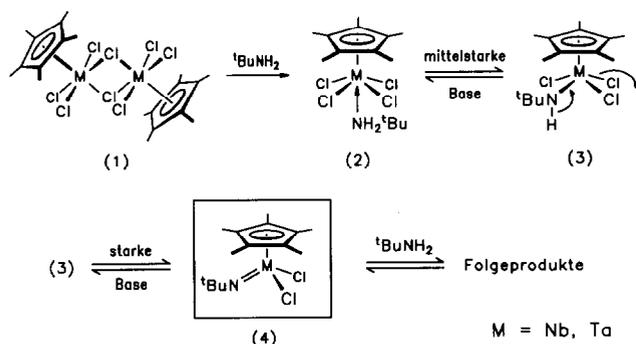
Kürzlich wurde über die Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**1**) berichtet [8]. Die Synthese folgte der Route A, wobei als Synthone für die Einführung des Imidoliganden das Aminosilan $\text{Me}_3\text{SiNH}^t\text{Bu}$ gewählt wurde. Diese Strategie ließ sich jedoch nicht auf die analoge Tantalverbindung oder auf C_5Me_5 -substituierte $^t\text{Butylimido}$ -Komplexe übertragen. Wir berichten hier über eine ergiebigeren Synthese von **1**, über die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**2**), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**4**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**5**) und über die sich hierdurch eröffnende Folgechemie.

In den vermutlich über schwache Chlorbrücken als Dimere vorliegenden Startkomplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4]_2$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) [13] weist jedes Metallzentrum eine Koordinationszahl von acht und eine Valenzelektronenzahl von sechzehn auf. Aufgrund des elektronisch ungesättigten Charakters sollte die Reaktion mit $^t\text{BuNH}_2$ glatt und irreversibel unter Spaltung der Chlorbrücken zu einem monomeren Aminokomplex (**2**) verlaufen [14], vgl. Schema 2. Bereits mittelstarke Basen, wie überschüssiges $^t\text{BuNH}_2$

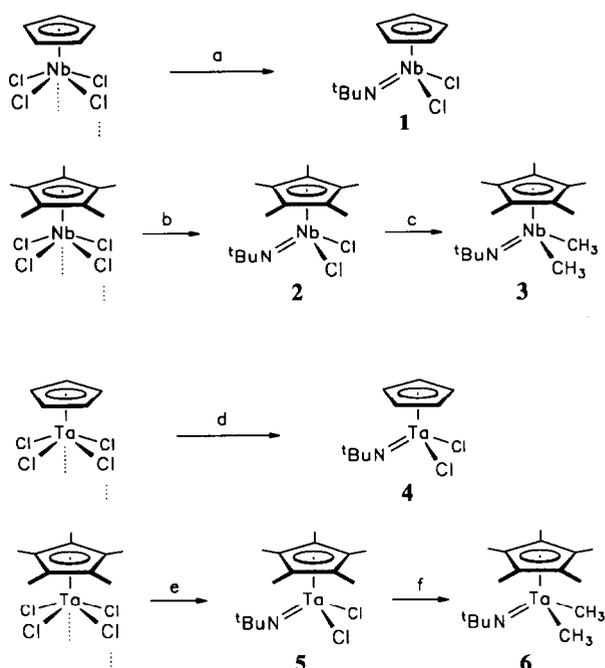


Scheme 1. Synthesestrategien zur Darstellung von Verbindungen $[(\eta^5-C_5R_5)_m M(N^tBu)Cl_m]$ ($M = Nb, Ta$; $R = H, Me$): Route A: Niob- bzw. Tantalpentachlorid werden durch Reaktion mit $Me_3Si-C_5R_5$ in *mono*-Cyclopentadienyl-Komplexe überführt [25–27], die anschließend mit einem geeigneten $[N^tBu]^{2-}$ -Synthon umgesetzt werden. Route B: Niob- bzw. Tantalpentachlorid werden in monomere chlorfunktionelle Imido(pyridin)-Komplexe überführt [12], die anschließend mit geeigneten Reagenzien zur Einführung der $[C_5R_5]$ -Gruppe umgesetzt werden.

sollten zu einer 1,2-Eliminierung von HCl und Bildung eines Amidokomplexes (3) als Intermediat führen. Dieser wiederum sollte sich mit noch stärkeren Basen, wie z.B. DBU oder Lithiumamiden, weiter zum Imidokomplex (4) dehydrohalogenieren lassen. Die Beobachtung, daß in einigen Fällen auch ein großer Überschuß an $tBuNH_2$ zum gewünschten Produkt



Scheme 2. Prinzipielle Reaktionsschritte bei der Synthese der Halbsandwich-Komplexe $[(\eta^5-C_5R_5)M(N^tBu)Cl_2]$ ($M = Nb, Ta$; $R = H, Me$).



Scheme 3. Synthese von d^0 -Imidokomplexen mit Halbsandwich-Struktur: (a) $3 tBuNH_2, CH_2Cl_2$; (b) $3 tBuNH_2 + 2 LiNH^tBu$, Toluol; (c) $2 MeMgI, Et_2O$; (d) $2 tBuNH_2 + 1 LiN^tBu(SiMe_3)$, Toluol; (e) $1 tBuNH_2 + 2 LiN^tBu(SiMe_3)$, Toluol; (f) $2 MeLi, Et_2O$.

führt, spricht dafür, daß es sich hierbei um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Die generelle Schwierigkeit besteht darin, die Bedingungen derart zu wählen, daß einerseits die Reduktion der Startkomplexe vermieden wird, beobachtbar etwa bei der direkten Umsetzung von (1) mit Lithiumamiden, andererseits aber keine Folgereaktionen der substitutionslabilen, koordinativ und elektronisch ungesättigten 16-VE-Zielverbindungen (4) eintreten. Letztere reagieren teilweise mit überschüssigem $tBuNH_2$ weiter zu noch nicht näher charakterisierten Diamido- und Amido(imido)-Spezies. Das Reaktionsgleichgewicht muß dennoch auf die Seite der Imidospezies verschoben werden. Eine allgemeingültige Arbeitsvorschrift für die Komplexe 1, 2, 4 und 5 ließ sich nicht formulieren. Für jeden der hier beschriebenen Komplexe mußte eine individuell differenzierte Synthesevorschrift erarbeitet werden, wobei sich die Lithiumamide $LiNH^tBu$ und $LiN^tBu(SiMe_3)$ als Hilfsbasen, nicht aber als Nucleophile, bewährt haben. Die Ergebnisse sind in Schema 3 zusammengefaßt.

Bei allen im folgenden beschriebenen Verbindungen ist die elementare Zusammensetzung und Struktur durch 1H -NMR, ^{13}C -NMR und IR-Spektren, sowie durch EI-Massenspektroskopie (Molpeak) und Elementaranalyse, sofern nicht anders vermerkt, belegt. Unsere Synthese für $[(\eta^5-C_5H_5)Nb(N^tBu)Cl_2]$ (1) geht aus von $[(\eta^5-C_5H_5)NbCl_4]$, das bei $-40^\circ C$ in Me-

thylenchlorid mit exakt drei Äquivalenten ${}^t\text{BuNH}_2$ zur Reaktion gebracht wird. Die Sublimation im Hochvakuum liefert schließlich **1** in 88% Ausbeute. Die Kristallisation aus *n*-Hexan führt zu gelb-orangerfarbenen Einkristallen. Der elektronenreichere Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**2**) läßt sich nur noch in Gegenwart eines Überschusses an ${}^t\text{BuNH}_2$ oder noch selektiver durch Verwendung von zwei Äquivalenten LiNH^tBu als Hilfsbase synthetisieren. Auch **2** wird, wie die meisten der hier beschriebenen Verbindungen, am besten durch Sublimation im Hochvakuum (10^{-3} – 10^{-4} mbar) gereinigt. Die Dimethylverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$ (**3**) läßt sich durch Reaktion von **2** mit Methylmagnesiumiodid in Ether als gelber, extrem hydrolyseempfindlicher, wachsartiger Feststoff gewinnen. Aufgrund der extrem guten Löslichkeit bei -80°C in Pentan und der für eine sublimative Isolierung zu hohen thermischen Empfindlichkeit stützt sich die Identifizierung auf NMR-spektroskopische Daten. Im ${}^1\text{H}$ - und ${}^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ließen sich Verunreinigungen durch andere Verbindungen nicht nachweisen.

Der Tantalokomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**4**) wurde bereits von Paetzold beschrieben. Er stellt eines der Reaktionsprodukte der metathetischen Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{CH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ mit dem Iminoboran ${}^t\text{BuN}\equiv\text{BN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ dar [7c]. Die avisierten Tantalverbindungen sind elektronenreicher als die homologen Niobkomplexe. Die Basizität des freienamins reicht nicht mehr aus für die gezielte Dehydrohalogenierung der Amidovorstufe zu **4**. Die Darstellung gelingt jedoch, wenn in Toluol mit zwei Äquivalenten ${}^t\text{BuNH}_2$ und einem Äquivalent $\text{LiN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ als Hilfsbase gearbeitet wird. Dagegen werden zwei Äquivalente $\text{LiN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ für die Synthese des sterisch stärker abgeschirmten und noch elektronenreicheren Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**5**) benötigt. Die Methylierung von **5** mit Methylolithium liefert in glatter Reaktion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CH}_3)_2]$ (**6**). Die spektroskopischen Daten dieser extrem pentanlöslichen und ebenfalls thermisch empfindlichen Verbindung sind identisch mit dem Produkt der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ mit LiNH^tBu [7a].

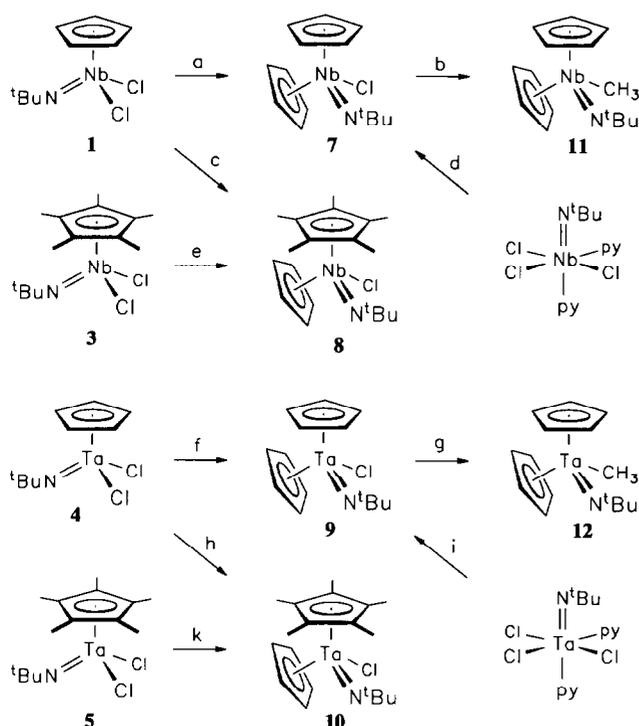
Die spektroskopischen Daten (NMR, MS, IR) von **1**–**6** stehen im Einklang mit einer monomeren, pseudotetraedrischen Halbsandwich-Struktur (3-legged piano-stool) in Lösung und als Feststoff [8]. Ebenso wie in den elektronisch verwandten Metallocen(dichloriden) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) kommt das d^0 -Metallzentrum auf eine Bilanz von 16-Valenzelektronen (VE). Die sterisch weniger belasteten Komplexe **1** und **4** reagieren folglich mit Lewis-Basen, beispielsweise Phosphanen [8] oder Phosphoryliden [15]

unter Koordinationsaufweitung zu 18-VE-Komplexen. Hier zeigen sich erste Gegensätze in Reaktionen der metallorganischen Lewis-Säuren vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$, Koordinationszahl 4) im Vergleich zu ihren elektronisch verwandten Pentadents $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$, Koordinationszahl 6). Der sterische Unterschied dieser isolobalen Komplexfragmente läßt auf ein interessantes, da nicht immer analoges Reaktivitätsmuster bei stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen hoffen.

3.2. d^0 -Metallocen-Komplexe

Metallocen(imido)-Komplexe von Niob und Tantal sind Brennpunkt aktueller Arbeiten von Bercaw [16] und Green [17]. Unser Interesse an Komplexen mit der kationischen Baueinheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})]^+$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) gründet sich auf ihre isolobale Beziehung zu den von uns beschriebenen Komplexen der 6. Nebengruppe mit dem Fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [4,5] bzw. auf ihre isoelektronische Verwandtschaft zum hochreaktiven, neutralen Zirkonocen(imido)-Fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{N}^t\text{Bu})]$, das von Bergman *et al.* als THF-Komplex charakterisiert werden konnte [2f]. Ideale Vorstufen für die Generierung vermeintlich hochreaktiver, kationischer Komplexfragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})]^+$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) stellen die chlorfunktionellen Metallocene oder aber die entsprechenden Methylverbindungen dar, deren Synthese wir hier vorstellen.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (**7**) entsteht bei der Reaktion von **1** mit einem Äquivalent NaC_5H_5 in Dimethoxyethan (DME). Der "gemischt-substituierte", chirale Niobocen-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (**8**) läßt sich in racemischer Form durch Reaktion von **1** mit NaC_5Me_5 oder in noch besserer Ausbeute durch Reaktion von **2** mit NaC_5H_5 darstellen. Ein gleicher Trend läßt sich auch bei der Synthese der beiden Tantalocen-Imide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (**9**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (**10**) feststellen: Das sterisch weniger anspruchsvolle Nucleophil $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ sollte im letzten Reaktionsschritt eingeführt werden. Eine weitaus effizientere Synthese der Metallocene **7** und **9** ließ sich jedoch auf der Syntheseroute **B** (Schema 1) verifizieren. Während sich all unsere Versuche zur Synthese von Halbsandwich-Komplexen aus Pyridinkomplex-Vorstufen $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) als wenig selektiv entpuppten, ließ sich bei Verwendung von zwei Äquivalenten NaC_5H_5 die Selektivität der Reaktion zugunsten der Metallocene deutlich steigern. Die spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß der erste Reaktionsschritt der Substitution einer Chlorofunktion unter Verdrängung beider Pyridinliganden langsamer verläuft als die Folgereaktion des substitutionslabilen Halb-



Schema 4. Synthese von d^0 -Imidokomplexen mit Metallocen-Struktur: (a) C_5H_5Na , DME; (b) MeLi, Et_2O ; (c) C_5Me_5Na , DME; (d) $2 C_5H_5Na$, THF; (e) C_5H_5Na , DME; (f) C_5H_5Na , DME; (g) MeLi, Et_2O ; (h) C_5Me_5Na , DME; (i) $2 C_5H_5Na$, THF; (k) C_5H_5Na , DME.

sandwich-Komplexes zum Metallocen. Ebenso wie bei der prinzipiell vergleichbaren Synthese von $[(\eta^5-C_5R_5)W(N^tBu)_2Cl]$ ($R = H, Me$) aus $[W(N^tBu)_2Cl_2(py)_2]$ [4,5a] ist eine genaue Kontrolle der Reaktionstemperatur erforderlich, um unerwünschte Redoxreaktionen zu unterdrücken.

Aufgrund dieser direkten, zweistufigen Synthese von **7** und **9**, die sich zudem der verfügbaren Metallpentachloride bedient, bietet sich eine breit angelegte Untersuchung der Folgechemie an. Beide chlorfunktionellen Metallocen-Imide lassen sich durch Transmetallierung mit Methylolithium in die entsprechenden Methylkomplexe $[(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^tBu)CH_3]$ (**11**) und $[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^tBu)CH_3]$ (**12**) überführen. Diese besitzen die nötige thermische Stabilität und Flüchtigkeit, um durch Hochvakuumkondensation (10^{-4} mbar) als gelbe, sehr hydrolyseempfindliche, viskose Öle analysenrein isoliert zu werden.

In sämtlichen d^0 -Niobocen- und Tantalocen-Imiden **7–12** werden unabhängig von der Meßtemperatur im 1H - und ^{13}C -NMR Spektrum zwei η^5 -gebundene Cyclopentadienylliganden beobachtet. Dies impliziert, daß das closed-shell-Anion $[NR]^{2-}$ lediglich vier von maximal sechs Elektronen für die Metall-Stickstoff-Bindung aufwendet, um die Gesamtelektronenbilanz der Metallocene auf 18-VE zu ergänzen. Vergleicht man die Metallocene mit den Halbsandwich-Vorläufern, so macht sich die etwas geringere M–N-Bindungsordnung in ersteren durch eine leichte Verschiebung der Valenzschwingungen $\nu(Nb=NC)$ bzw. $\nu(Ta=NC)$ [18] nach tieferen Wellenzahlen bemerkbar (vgl. Tabelle 1).

Als zusätzliches Kriterium für die Abschätzung der M–N-Bindungsordnung wurde die Differenz $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebung des quartären α -C-Atoms und des β -C-Atoms $\delta(NC(CH_3)_3)$ der tert-Butylimidogruppe vorgeschlagen [19]. Die in Tabelle 1 aufgeführten $\Delta\delta$ -Werte zeigen, daß der Grad der Entschirmung des α -C-Atoms innerhalb der Gruppe von Halbsandwich-Komplexen **1–6** ein relatives Maß für die durch Liganden am Metall induzierte Elektrodichte ist. Das gleiche trifft auf die Gruppe der

TABELLE 1. Vergleich ^{13}C -NMR- und IR-spektroskopischer Daten der Komplexe **1** bis **12**

Verbindung	$\delta(C_\alpha)$	$\Delta(C_\beta)$	$\Delta\delta^a$	$\nu(M-NC)^b$
$[(\eta^5-C_5H_5)Nb(N^tBu)Cl_2]$ (1)	69.96	30.32	39.64	1244
$[(\eta^5-C_5Me_5)Nb(N^tBu)Cl_2]$ (2)	69.61	31.19	38.42	1236
$[(\eta^5-C_5Me_5)Nb(N^tBu)(CH_3)_2]$ (3)	65.86	32.61	33.25	–
$[(\eta^5-C_5H_5)Ta(N^tBu)Cl_2]$ (4)	66.43	32.15	34.28	1272
$[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^tBu)Cl_2]$ (5)	66.07	32.83	33.24	1272
$[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^tBu)(CH_3)_2]$ (6)	64.12	33.78	30.34	1280
$[(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^tBu)Cl]$ (7)	70.24	29.86	40.38	1240
$[(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5Me_5)Nb(N^tBu)Cl]$ (8)	69.65	31.37	38.38	1228
$[(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^tBu)CH_3]$ (11)	66.91	30.46	36.45	1248
$[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^tBu)Cl]$ (9)	66.81	31.62	35.19	1268
$[(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^tBu)Cl]$ (10)	66.39	32.75	33.64	1252
$[(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^tBu)CH_3]$ (12)	65.02	31.76	33.26	1277

^a $C_\alpha = NC(CH_3)_3$, $C_\beta = NC(CH_3)_3$, $\Delta\delta = \delta(C_\alpha) - \delta(C_\beta)$. ^b Nujol-Verreibung.

strukturell verwandten Metallocene **6–12** zu. Ein Vergleich der $\Delta\delta$ -Werte strukturell unterschiedlicher Verbindungen (etwa von **1** und **7** oder von **2** und **8**) läßt aber auch die Grenzen dieser NMR-spektroskopischen Sonde deutlich werden. Induktive Effekte des Metallzentrums können durch Anisotropieeffekte benachbarter Liganden **8** kompensiert werden.

Über die Synthese, Struktur und Reaktivität von **7** wurde soeben unabhängig von uns berichtet [17b]. Quantenmechanische Rechnungen belegen, daß ein nichtbindendes Elektronenpaar am Stickstoffatom in Imidokomplexen mit einem Elektronen-Überangebot (> 18 VE) nicht zwangsläufig zu einer Abwinkelung der M–N–C-Bindungsachse führen muß [20]. Interessant ist ein Vergleich mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})]$, bei dem beide Cyclopentadienylliganden einem raschen σ/π -Austausch unterliegen [10]. Ein zu **6** bzw. **8** direkt analoger d^0 -Vanadocen-Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ wurde unseres Wissens noch nicht beschrieben. Dennoch zeichnet sich ab, daß neben dem sterischen Gesichtspunkt des geringeren Atomradius von Vanadium auch ein elektronischer für das unterschiedliche moleküldynamische Verhalten des Vanadiumkomplexes verglichen mit **6–12** verantwortlich ist. Das leichte Homologe aus der 4. Periode neigt unter Preisgabe der Metallocenstruktur eher zur Ausbildung starker und weniger leicht polarisierbarer $p\pi$ - $d\pi$ -Bindungen zum Imido- und Alkoxidliganden.

3.3. d^1 -Cyclopentadienyl(imido)-Komplexe

Systematische Untersuchungen zur Reduktion von Cyclopentadienyl(imido)-Komplexen von Niob und Tantal konzentrieren sich bislang auf die Synthese und Reaktivität des d^2 -Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NAr})(\text{PMe}_3)_2]$ ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) [9c]. d^1 -Konfigurierte Komplexe wurden noch nicht systematisch untersucht, was uns veranlaßte, der Frage nach ihren Eigenschaften nachzugehen. Wird durch Reduktion mit C_8K oder Natriumamalgam formal ein Elektron auf die beiden d^0 -Komplexe **1** und **4** übertragen, so lassen sich keine monomeren, paramagnetischen d^1 -Komplexe isolieren. Vielmehr wird die Dimerisierung der radikalischen Zwischenstufen unter Spinpaarung zu diamagnetischen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (**13**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (**14**) beobachtet. Die dimere Struktureinheit wird durch Massenspektren belegt. Im IR-Spektrum fällt die Abwesenheit der für terminale Organoimidoliganden charakteristischen Valenzschwingung $\nu(\text{M}=\text{NC})$ auf. Statt dessen wird bei tieferen Wellenzahlen ($\tilde{\nu} \approx 1184 \text{ cm}^{-1}$) eine neue Absorptionsbande beobachtet, die wir der Valenzschwingung verbrückender Imidoliganden zuordnen. Das Protonenspektrum offenbart chemisch

äquivalente C_5H_5 - und $^t\text{Butyl}$ -Protonen, wobei letztere tieffeldverschoben gegenüber der terminalen Imidofunktion in **1** bzw. **4** auftreten. Dies ließe sich mit dem Wegfall anisotroper Effekte der Metall–Stickstoff–Dreifachbindung erklären. Aus unseren Untersuchungen zur Reduktion von d^0 -Molybdänimido-Komplexen zu strukturell charakterisierten Zweikernkomplexen vom Typ $[\text{RMo}(\text{N}^t\text{Bu})(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2]$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ oder $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) wissen wir, daß die Ausbildung eines Metall–Stickstoff–Vierringes Garant für die Spin-Kopplung der beiden d^1 -Metallzentren ist [21]. Im Einklang mit spektroskopischen Befunden ordnen wir **13** und **14** folglich eine Struktur mit verbrückenden Imido- und terminalen Chloroliganden zu. Dieses Ergebnis steht im krassen Gegensatz zum homologen, paramagnetischen d^1 -Vanadiumkomplex *anti*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})_2]$, für den zwei verbrückende Chloroliganden strukturell belegt sind [22]. Im verwandten, diamagnetischen d^1 -Alkoxykomplex *syn*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ wurden dagegen verbrückende Imidoliganden nachgewiesen [22]. Zur Zeit widmen wir uns der Derivatisierung von **13** und **14**, um über die Kristallstrukturanalyse Kenntnis über den Metall–Metall-Abstand zu gewinnen, und um den Nachweis zu führen, ob völlig selektiv das *syn*- oder *anti*-Isomer gebildet wurde (vgl. Strukturvorschläge **13a,b** und **14a,b**).

Die sich abzeichnenden Unterschiede von Niob- und Tantalimidokomplexen im Vergleich zu entsprechenden Vanadiumverbindungen ließen die spannende Frage offen, wie sich der Niobocen-Komplex **7** bei Reduktion verhalten würde. d^1 -Komplexe der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{NR})$ wurden für Niob und Tantal noch nicht beschrieben. Im Gegensatz dazu ließ die Verfügbarkeit des Vanadocens $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{V}]$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) bereits vor Jahren die Synthese und strukturelle Charakterisierung von monomeren, paramagnetischen d^1 -Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{V}(\text{NR})]$ attraktiv

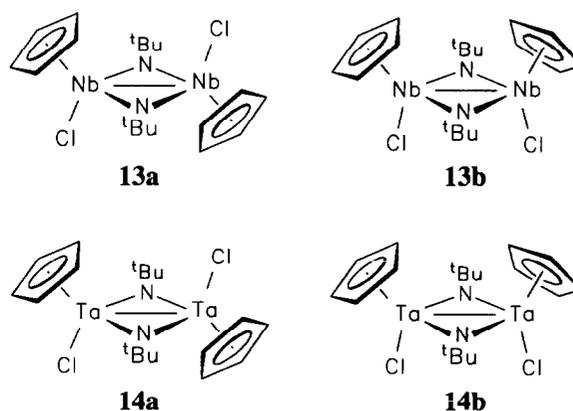


Abb. 2.

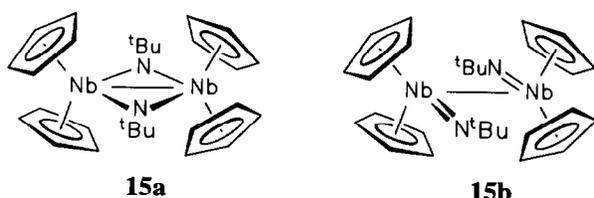


Abb. 3.

erscheinen. Ihre Darstellung gelang über die oxidative Addition eines Nitrens, generiert aus Aziden [23] oder Bis(trimethylsilyl)diazon [24]. Wir finden, daß die Reduktion von **7** mit Natriumamalgam in THF als Lösungsmittel in guten Ausbeuten das dimere, bei Raumtemperatur diamagnetische Niobocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})_2]$ (**15**) liefert. Die dimere Struktureinheit ist durch den Molpeak im Massenspektrum belegt. Chemisch äquivalente $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{-}$ bzw. ^tBu -Protonen untermauern eine hochsymmetrische Struktur. **15** könnte strukturell vergleichbar mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\mu\text{-N-}p\text{-toluyl})_2]$ [2f] sein. Das IR-Spektrum liefert allerdings Hinweise auf terminale Imidofunktionen (starke Absorption bei $\tilde{\nu} = 1244\text{ cm}^{-1}$), so daß der mit NMR-spektroskopischen Daten ebenso im Einklang stehende Strukturvorschlag **15b** plausibel erscheint.

Über die Kristallstrukturanalyse von **15** oder verwandten Tantalverbindungen und über Untersuchungen zum magnetischen Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur sollte sich die Frage klären lassen, ob der Diamagnetismus von **15** sich auf eine Spin-Kopplung über eine direkte Nb-Nb-Wechselwirkung oder auf einen Spinaustausch über symmetrieeignete p-Orbitale von verbrückenden Imidoliganden begründet. Hierüber werden wir in Kürze berichten.

4. Experimenteller Teil

Alle nachfolgend beschriebenen Arbeiten wurden in heiß zusammengesetzten und im Vakuum (10^{-2} mbar) ausgeheizten Glasapparaturen (Schlenk-Technik) unter einer Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10} -Granulat) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bewährten, literaturbekannten Methoden unter Schutzgas getrocknet und vor Gebrauch frisch destilliert. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse mit einem Thermal-Analyzer TA 9000 der Firma du Pont ermittelt oder mittels einer Schmelzpunktapparatur Büchi-SMP 20 (Angaben ohne Thermometerkorrektur). NMR-Spektren wurden bei 25°C an einem Bruker AC 200 oder einem Bruker AMX 400 Spektrometer gemessen. Als Standard dienten die

Restprotonensignale der deuterierten Lösungsmittel (CDCl_3 : 7.24/77.0 ppm, C_6D_6 7.15/128.0 ppm). Alle ^{13}C -NMR Spektren sind ^1H -Breitband-entkoppelt. Die Zuordnung wurde im Zweifelsfall durch DEPT-Messungen untermauert. IR-Spektren wurden mit einem Bruker IFS 25 oder einem Perkin-Elmer 283 Spektrometer aufgenommen. Die Messung der EI-Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 90 Spektrometer. Die angegebenen m/z -Werte beziehen sich auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der Fragmentpeaks steht im 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 wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg angefertigt. 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: $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ [25], $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4$ [25], $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4$ [26], $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4$ [27]. $\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2$ und $\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2$ wurden aus den Metallpentachloriden mit $^t\text{BuNH}_2$ in Gegenwart von Pyridin synthetisiert [12]. $^t\text{BuNH}(\text{SiMe}_3)$ wurde durch Reaktion von $^t\text{BuNH}_2$ mit 0.5 Äquivalenten Me_3SiCl in Diethylether hergestellt. Die Lithiumamide LiNH^tBu und $\text{LiN}^t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ wurden durch Metallierung der Amine mit $n\text{-BuLi}$ in $n\text{-Hexan}$ gewonnen und als Feststoffe isoliert.

4.1. Darstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (**1**)

Eine Suspension aus 5.00 g (16.6 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4$ in 100 ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C binnen 2 h mit einer Lösung aus 3.66 g (50.0 mmol) $^t\text{BuNH}_2$ in 100 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Erwärmung auf 20°C wird die orange-gelbe Suspension noch 4 h gerührt, dann auf 1/3 des Volumens eingengt und mit 100 ml Pentan versetzt. Nach Filtration über Celite wird das orange-gelbe Filtrat zur Trockene eingedampft. Aus dem pulvrigen Rückstand sublimiert **1** bei 80°C max. Ölbadtemp. / $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen Kühlfinger (5°C). Ausb. 4.39 g (88%). Schmp. 92°C . Elementaranalyse gef.: C, 36.21; H, 4.86; N, 4.69. Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NNb}$ (300.03): C, 36.03; H, 4.70; N, 4.67%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 3088 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1376 m, 1360 m, 1244 vs $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1216 s, 1140 m, 1020 m, 844 s, 808 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$, 548 m cm^{-1} . ^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ 1.02 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 5.90 (s, 5H, C_5H_5) ppm. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 30.32 (s,

NC(CH₃)₃), 69.96 (s, NC(CH₃)₃), 112.12 (s, C₅H₅) ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* = 299 (M⁺, 12%), 284 (M⁺ - CH₃, 100%), 269 (M⁺ - 2CH₃, 12%), 228 (M⁺ - NC(CH₃)₃, 54%).

4.2. Darstellung von (η⁵-C₅Me₅)Nb(N^tBu)Cl₂ (2)

Zu einer dunkelroten Suspension von 1.00 g (2.70 mmol) (η⁵-C₅Me₅)NbCl₄ in 25 ml Toluol werden bei 0°C innerhalb von 30 min 0.69 g (9.46 mmol) ^tBuNH₂ zutropft. Es entsteht eine braune Lösung, die 1 h bei 20°C und anschließend 1 h bei 70°C gerührt wird. Dann wird bei -70°C eine Suspension von 0.43 g (5.40 mmol) LiNH^tBu in 25 ml Toluol hinzugefügt und das Reaktionsgemisch nach langsamer Erwärmung binnen 90 min noch 1 h bei 40°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 30 ml Hexan aufgenommen, unlösliche Bestandteile werden über ausgeheiztes Celite abgetrennt und das Filtrat zu einem Öl eingedampft. Die erneute Extraktion mit 15 ml CH₃CN liefert einen wachsartigen braunen Feststoff, aus dem bei 70°C max. Ölbadtemp./6 · 10⁻³ mbar das orangefarbene, mikrokristalline Produkt an einen Kühlfinger (15°C) sublimiert. Ausb. 429 mg (43%). Schmp. 73°C. Elementaranalyse gef.: C, 45.26; H, 6.38; N, 3.76. Ber. für C₁₄H₂₄Cl₂NNb (370.16): C, 45.43; H, 6.54; N, 3.78%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 1236 vs ν (Nb=N-C), 1212 vs, 1132 w, 1072 w, 1024 m, 804 m, 760 m, 724 w, 532 m, 436 m cm⁻¹. ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ 1.20 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.89 (s, 15H, C₅(CH₃)₅) ppm. {¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ 12.09 (s, C₅(CH₃)₅), 31.19 (s, NC(CH₃)₃), 69.61 (s, NC(CH₃)₃), 123.35 (s, C₅(CH₃)₅) ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* = 369 (M⁺, 14%), 354 (M⁺ - CH₃, 100%), 297 (M⁺ - CH₃ - C₄H₉, 48%), 261 (M⁺ - CH₃ - C₄H₉ - Cl, 27%).

4.3. Darstellung von (η⁵-C₅Me₅)Nb(N^tBu)(CH₃)₂ (3)

Zu einer gelben Lösung aus 100 mg (0.27 mmol) (η⁵-C₅Me₅)Nb(N^tBu)Cl₂ (2) in 10 ml Et₂O werden bei -70°C 434 μ l (0.59 mmol) MeMgI-Lösung (1.37 M in Et₂O) hinzugefügt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur läßt man 1 h rühren, bis eine hellgelbe Suspension entstanden ist. Dann wird das Solvens vollständig entfernt, der Rückstand mit 10 ml Pentan aufgenommen, über ausgeheiztes Celite filtriert und das Extrakt zur Trockene eingeeengt. Das so erhaltene gelbe Öl ist spektroskopisch rein. Ausb. 70 mg (76%). ¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ 0.34 (s, 6H, NbCH₃), 1.39 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.78 (s, 15H, C₅(CH₃)₅) ppm. {¹H}¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ 11.36 (s, C₅(CH₃)₅), 32.61 (s, NC(CH₃)₃), 65.86 (s, NC(CH₃)₃), 115.76 (s, C₅(CH₃)₅) ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal δ (Nb-CH₃) aufgrund des hohen Quadrupolmoments von ⁹³Nb (*I* = 9/2) extrem

verbreitert und bei einer Messung bei 25°C erwartungsgemäß nicht beobachtbar.

4.4. Darstellung von (η⁵-C₅H₅)Ta(N^tBu)Cl₂ (4)

Zu einer Suspension von 1.94 g (5.00 mmol) (η⁵-C₅H₅)TaCl₄ in 40 ml Toluol werden bei -20°C 738 mg (10.1 mmol) ^tBuNH₂ gegeben. Nach Erwärmung wird das Reaktionsgemisch 30 min bei 25°C und 2 h bei 60°C gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird bei -70°C binnen 30 min mit einer Suspension von 794 mg (5.25 mmol) LiN^tBu(SiMe₃) in 15 ml Toluol versetzt und innerhalb von 2 h auf 60°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgedampft und der beigefarbene Rückstand mit 30 ml Hexan versetzt. Aus dem Abdampfrückstand des gelben Hexanextrakts sublimiert das Produkt bei 70°C max. Ölbadtemp./8 · 10⁻³ mbar an einen Kühlfinger (15°C). Ausb. 1.59 g (82%). Schmp. 74°C. Elementaranalyse gef.: C, 28.02; H, 3.85; N, 3.75. Ber. für C₉H₁₄Cl₂NTa (388.07): C, 27.86; H, 3.64; N, 3.61%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 3092 w ν (C-H_{ar}), 1272 vs ν (Ta=N-C), 1220 s, 1012 m, 976 m, 844 s, 812 vs δ (C-Har)_{oop}, 544 m cm⁻¹. ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ 1.22 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 6.48 (s, 5H, C₅H₅) ppm. {¹H}¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ 32.15 (s, NC(CH₃)₃), 66.43 (s, NC(CH₃)₃), 111.16 (s, C₅H₅) ppm. EI-MS (70 eV): *m/z* = 387 (M⁺, 6%), 372 (M⁺ - CH₃, 100%), 357 (M⁺ - 2CH₃, 6%), 316 (M⁺ - NC(CH₃)₃, 56%).

4.5. Darstellung von (η⁵-C₅Me₅)Ta(N^tBu)Cl₂ (5)

Eine gelbe Suspension von 595 mg (1.30 mmol) (η⁵-C₅Me₅)TaCl₄ in 30 ml Toluol wird bei -70°C mit 114 mg (1.56 mmol) ^tBuNH₂ versetzt. Beim Erwärmen auf 20°C (1 h) bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der nach 1 h bei 65-70°C wieder in eine orangefarbene Lösung übergeht. Zu dieser Lösung werden bei -70°C 413 mg (2.73 mmol) LiN^tBu(SiMe₃) hinzugefügt. Das Gemisch wird binnen 45 min auf 20°C und schließlich 4 h auf 50°C erwärmt. Danach wird das Solvens im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit 30 ml Hexan aufgenommen, unlösliche Bestandteile über wenig ausgeheiztes Celite abgetrennt und das Filtrat im Vakuum zu einem gelben Öl eingedampft. Die erneute Extraktion löslicher Bestandteile mit 15 ml CH₃CN liefert einen wachsartigen Feststoff, aus dem bei 60°C max. Ölbadtemp./6 · 10⁻³ mbar das gelbe Produkt an einen Kühlfinger (30°C) sublimiert. Ausb. 453 mg (76%). Schmp. 61°C. Elementaranalyse gef.: C, 36.89; H, 5.07; N, 3.06. Ber. für C₁₄H₂₄Cl₂NTa (458.20): C, 36.67; H, 5.27; N, 3.05%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 1272 vs ν (Ta=N-C), 1216 m, 1028 w, 810 m, 796 m, 692 m, 537 m cm⁻¹. ¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ 1.23 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.95 (s, 15H, C₅(CH₃)₅) ppm. {¹H}¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ

11.74 (s, $C_5(CH_3)_5$), 32.83 (s, $NC(CH_3)_3$), 66.07 (s, $NC(CH_3)_3$), 121.46 (s, $C_5(CH_3)_5$) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 457$ (M^+ , 8%), 442 ($M^+ - CH_3$, 100%), 385 ($M^+ - CH_3 - C_4H_9$, 33%).

4.6. Darstellung von $(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^iBu)(CH_3)_2$ (6)

Zu einer gelben Lösung von 115 mg (0.25 mmol) $(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^iBu)Cl_2$ (5) in 20 ml Et_2O werden bei $-70^\circ C$ 610 μl (0.53 mmol) MeLi-Lösung (0.86 M in Diethylether) hinzugefügt. Man läßt binnen 30 min auf Raumtemperatur erwärmen und dampft nach 2 h bei $20^\circ C$ die hellgelbe, trübe Lösung unter vermindertem Druck vollständig ein. Durch Extraktion mit Pentan wird das Produkt von LiCl abgetrennt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei $20^\circ C$ ist das erhaltene gelbe Öl spektroskopisch rein. Ausbeute 89.0 mg (85%). 1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ 0.13 (s, 6H, $TaCH_3$), 1.43 (s, 9H, $NC(CH_3)_3$), 1.83 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$) ppm. $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 11.12 (s, $C_5(CH_3)_5$), 33.78 (s, $NC(CH_3)_3$), 43.14 (s, $TaCH_3$), 64.12 (s, $NC(CH_3)_3$), 115.69 (s, $C_5(CH_3)_5$) ppm.

4.7. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^iBu)Cl$ (7)

Variante (a). Ein Feststoffgemisch aus 195 mg (0.65 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Nb(N^iBu)Cl_2$ (1) und 73.0 mg (0.65 mmol) $(C_5H_5)Na(THF)_n$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) wird mit 30 ml vorgekühltem DME ($-50^\circ C$) versetzt. Binnen 1 h wird auf $20^\circ C$, danach 2 h auf $55-60^\circ C$ erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgedampft. Der hellgelbe feste Rückstand wird mit 15 ml Hexan aufgenommen, unlösliche Bestandteile werden über Celite abgetrennt und das gelbe Filtrat erneut vom Solvens befreit. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird durch Sublimation bei $75-95^\circ C$ max. Ölbadtemp./ 10^{-4} mbar gereinigt. Ausb. 161 mg (75%). Schmp. $105^\circ C$.

Variante (b). Zu einer gelben Suspension von 857 mg (2.00 mmol) $Nb(N^iBu)Cl_3(py)_2$ in 30 ml THF wird bei $-70^\circ C$ innerhalb von 30 min eine vorgekühlte Lösung von 464 mg (4.15 mmol) $(C_5H_5)Na(THF)_n$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) in 10 ml THF getropft und das Reaktionsgemisch binnen 1.5 h auf $25^\circ C$ erwärmt. Nach weiteren 2 h bei $55^\circ C$ wird die Suspension vom Solvens befreit und das Produkt wie unter Variante (a) beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 495 mg (75%).

Bei einer Präparation im 5–10 g Maßstab erfolgt die Extraktion und Filtration über Celite zweckmäßigerweise mit Hexan/ CH_2Cl_2 (4:1). Die Hauptfraktion von 7 wird durch Kristallisation aus der stark eingengten Lösung bzw. aus reinem Hexan bei $-70^\circ C$ gewonnen (Tieftemperaturfiltration). Die zweite Fraktion wird sublimativ aus dem Abdampfrückstand der Mutterlauge gewonnen. Elementaranalyse gef.: C, 50.94; H, 5.64; N, 4.30. Ber. für $C_{14}H_{19}ClNNb$ (329.67):

C, 51.00; H, 5.81; N, 4.25%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3084 sh, 3064 sh $\nu(C-H_{ar})$, 1240 vs $\nu(Nb=N-C)$, 1212 s, 1024 w, 1004 w, 840 w, 804 s $\delta(C-H_{ar})_{oop}$, 720 w, 528 m, 460 m, 424 $m\ cm^{-1}$. 1H -NMR (200.1 MHz, $CDCl_3$): δ 1.07 (s, 9H, $NC(CH_3)_3$), 6.13 (s, 10H, C_5H_5) ppm. $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): δ 29.86 (s, $NC(CH_3)_3$), 70.24 (s, $NC(CH_3)_3$), 111.69 (s, C_5H_5) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 329$ (M^+ , 10%), 314 ($M^+ - CH_3$, 71%), 258 ($M^+ - NC(CH_3)_3$, 100%), 193 ($M^+ - C_5H_5 - NC(CH_3)_3$, 24%).

4.8. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5Me_5)Nb(N^iBu)Cl$ (8)

Variante (a). Ein Feststoffgemenge aus 105 mg (0.35 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Nb(N^iBu)Cl_2$ (1) und 66.0 mg (0.42 mmol) $(C_5Me_5)Na$ wird mit 10 ml vorgekühltem DME ($-60^\circ C$) versetzt. Binnen 30 min wird auf $20^\circ C$, danach 4 h auf $70^\circ C$ erwärmt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgedampft. Der hellgelbe feste Rückstand wird mit 15 ml warmem Hexan aufgenommen, unlösliche Bestandteile werden über Celite abgetrennt und das gelbe Filtrat erneut vom Solvens befreit. Das so erhaltene gelbe Rohprodukt wird durch Sublimation bei $100^\circ C$ max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt. Ausb. 81.0 mg (58%).

Variante (b). Zu einer Lösung von 111 mg (0.30 mmol) $(\eta^5-C_5Me_5)Nb(N^iBu)Cl_2$ (2) in 10 ml DME wird bei $-50^\circ C$ eine Suspension von 37.0 mg (0.33 mmol) $(C_5H_5)Na(THF)_n$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) in 5 ml DME hinzugefügt. Nach Erwärmung auf $25^\circ C$ entsteht eine dunkelgelbe Lösung, die nach 6 h Rühren bei $60^\circ C$ vollständig eingedampft und wie unter Variante (a) sublimativ aufgearbeitet wird. Ausb. 86.0 mg (72%). Schmp. $123^\circ C$. Elementaranalyse gef.: C, 57.33; H, 7.37; N, 3.49. Ber. für $C_{19}H_{29}ClNNb$ (399.81): C, 57.08; H, 7.31; N, 3.50%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3085 w $\nu(C-H_{ar})$, 1228 s $\nu(Nb=N-C)$, 1200 m, 1123 w, 1025 w, 998 w, 845 m, 808 s $\delta(C-H_{ar})_{oop}$, 721 w, 578 w, 498 w, 460 w, 428 $m\ cm^{-1}$. 1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ 1.07 (s, 9H, $NC(CH_3)_3$), 1.80 (s, 15H, $C_5(CH_3)_5$), 5.89 (s, 5H, C_5H_5) ppm. $\{^1H\}^{13}C$ -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ 12.54 (s, $C_5(CH_3)_5$), 31.27 (s, $NC(CH_3)_3$), 69.65 (s, $NC(CH_3)_3$), 109.97 (s, C_5H_5), 120.34 (s, $C_5(CH_3)_5$) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 399$ (M^+ , 4%), 384 ($M^+ - CH_3$, 24%), 328 ($M^+ - NC(CH_3)_3$, 27%), 105 ($M^+ - C_4H_9 - C_5H_5 - C_{10}H_{15} - Cl$, 100%), 71 ($NC(CH_3)_3^+$, 28%), 57 ($C_4H_9^+$, 47%), 41 ($C_3H_5^+$, 38%).

4.9. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^iBu)Cl$ (9)

Variante (a). Ein Feststoffgemenge aus 194 mg (0.50 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Ta(N^iBu)Cl_2$ (4) und 56.0 mg (0.50 mmol) $(C_5H_5)Na(THF)_n$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) wird mit 15 ml vorgekühltem DME ($-50^\circ C$) versetzt. Die zunächst orangefarbene Lösung wird binnen 1 h

auf Raumtemperatur und schließlich 2 h auf 55–60°C erwärmt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird vollständig eingedampft und mit das Produkt 15 ml Hexan extrahiert. Aus dem Rückstand des Hexanextraktes sublimiert **9** bei 80°C max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar in Form eines mikrokristallinen blaßgelben Feststoffs. Ausb. 130 mg (62%). Schmp. 74–75°C.

Variante (b) Eine Suspension von 117 mg (1.05 mmol) $(C_5H_5)_2Na(THF)_n$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) in 10 ml THF/Et₂O (1:4) wird bei –60°C binnen 30 min zu einer gelben Suspension von 258 mg (0.50 mmol) Ta(N^tBu)Cl₃(py)₂ in 15 ml Et₂O getropft. Nach langsamer Erwärmung (1 h) auf 20°C wird weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Solvens vollständig im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 ml warmem Hexan extrahiert. Die weitere Reinigung erfolgt wie unter Variante a) beschrieben. Ausb. 136 mg (65%).

Bei einer Präparation im 5–10 g Maßstab erfolgt die Extraktion und Filtration über Celite zweckmäßigerweise mit Hexan/CH₂Cl₂ (4:1). Die Hauptfraktion von **9** wird durch Kristallisation aus der stark eingeeengten Lösung bzw. aus reinem Hexan bei –70°C gewonnen (Tiefemperaturfiltration). Die zweite Fraktion wird sublimativ aus dem Abdampfückstand der Mutterlauge gewonnen. Elementaranalyse gef.: C, 40.52; H, 4.59; N, 3.40. Ber. für C₁₄H₁₉ClNTa (417.71): C, 40.26; H, 4.58; N, 3.35%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 3083 w $\nu(C-H_{ar})$, 1268 vs $\nu(Ta=N-C)$, 1212 m, 1008 m, 1005 m, 844 w, 808 s $\delta(C-H_{ar})_{oop}$, 728 m, 556 w, 528 m, 492 m, 460 m, 424 m cm⁻¹. ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ 1.08 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 6.11 (s, 10H, C₅H₅) ppm. ¹H¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ 31.62 (s, NC(CH₃)₃), 66.81 (s, NC(CH₃)₃), 110.58 (s, C₅H₅) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 417$ (M⁺, 10%), 402 (M⁺ – CH₃, 100%), 346 (M⁺ – NC(CH₃)₃, 87%), 296 (M⁺ – CH₃ – C₃H₅ – C₅H₅, 20%), 281 (M⁺ – C₅H₅ – NC(CH₃)₃, 9%), 65 (C₅H₅⁺, 64%), 41 (C₃H₅⁺, 6%).

4.10. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^tBu)Cl$ (**10**)

Variante (a). Verbindung **10** wird völlig analog zu **8**, Variante (a), durch Umsetzung von 116 mg (0.30 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)Ta(N^tBu)Cl_2$ (**4**) mit 57.0 mg (0.36 mmol) (C₅Me₅)Na synthetisiert und bei 110°C max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimativ gereinigt. Ausb. 91.0 mg (62%).

Variante (b). Alternativ gelingt die Darstellung analog zu **8**, Variante (b), durch Umsetzung von 504 mg (1.10 mmol) $(\eta^5-C_5Me_5)Ta(N^tBu)Cl_2$ (**5**) mit 129 mg (1.15 mmol) (C₅H₅)Na(THF)_n (titrierter Faktor $f = 1.27$). Das Produkt wird bei 110°C max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimativ gereinigt. Ausb. 456 mg (85%). Schmp. 114°C. Elementaranalyse gef.: C, 47.06; H,

5.97; N, 2.98. Ber. für C₁₉H₂₉ClNTa (487.85): C, 46.78; H, 5.99; N, 2.87%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 3092 w $\nu(C-H_{ar})$, 1252 vs $\nu(Ta=N-C)$, 1204 m, 1028 m, 1004 w, 816 s $\delta(C-H_{ar})_{oop}$, 720 w, 524 w, 460 m, 424 m, 384 s, 340 s $\nu(Ta-Cl)$, 256 s cm⁻¹. ¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ 1.13 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.87 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 5.87 (s, 5H, C₅H₅) ppm. ¹H¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ 12.44 (s, C₅(CH₃)₅), 32.75 (s, NC(CH₃)₃), 66.39 (s, NC(CH₃)₃), 108.84 (s, C₅H₅), 118.75 (s, C₅(CH₃)₅) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 487$ (M⁺, 11%), 472 (M⁺ – CH₃, 100%), 416 (M⁺ – NC(CH₃)₃, 74%), 296 (M⁺ – CH₃ – C₃H₅ – C₁₀H₁₅, 10%), 135 (C₁₀H₁₅⁺, 4%).

4.11. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^tBu)CH_3$ (**11**)

Eine gelbe Lösung von 115 mg (0.35 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(N^tBu)Cl$ (**7**) in 10 ml Et₂O wird bei –70°C mit 490 μ l (0.42 mmol) MeLi-Lösung (0.86 M in Diethylether) versetzt und binnen 30 min auf 20°C erwärmt. Sobald das Reaktionsgemisch Raumtemperatur erreicht, trübt sich die Lösung. Nach weiteren 45 min bei 25°C wird die orangefarbene Reaktionsmischung vom Solvens befreit. Der ölige Rückstand wird durch Extraktion mit 5 ml Hexan von unlöslichen Bestandteilen befreit. Aus dem Abdampfückstand des Hexanextraktes kondensiert das Produkt bei 75°C max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar als viskoses, gelbes Öl an einem auf –20°C gekühlten Sublimationsfinger. Ausb. 88.0 mg (82%). Elementaranalyse gef.: C, 57.97; H, 7.28; N, 4.45. Ber. für C₁₅H₂₂NNb (309.25): C, 58.26; H, 7.17; N, 4.53%. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ 3100 w $\nu(C-H_{ar})$, 1248 vs $\nu(Nb=N-C)$, 1210 s, 1129 m, 1059 w, 1019 s, 907 w, 839 m, 794 vs $\delta(C-H_{ar})_{oop}$, 603 w, 561 w, 526 m, 462 w, 365 sh cm⁻¹. ¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ 0.66 (s, 3H, NbCH₃), 0.98 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 5.74 (s, 10H, C₅H₅) ppm. ¹H¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ 6.70 (s br, NbCH₃), 30.46 (s, NC(CH₃)₃), 66.91 (s, NC(CH₃)₃), 107.49 (s, C₅H₅) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 309$ (M⁺, 17%), 294 (M⁺ – CH₃, 42%), 279 (M⁺ – 2CH₃, 100%), 238 (M⁺ – 2CH₃ – C₃H₅, 48%), 223 (M⁺ – CH₃ – NC(CH₃)₃, 68%).

4.12. Darstellung von $(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^tBu)CH_3$ (**12**)

Zu einer Lösung von 125 mg (0.30 mmol) $(\eta^5-C_5H_5)_2Ta(N^tBu)Cl$ (**10**) in 15 ml Et₂O werden bei –70°C 420 μ l (0.36 mmol) MeLi-Lösung (0.86 M in Diethylether) gegeben. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (20 min) wird noch weitere 45 min bei 25°C gerührt und anschließend das Lösungsmittel vollständig abgedampft. Aus dem Abdampfückstand des Hexanextraktes kondensiert bei 60°C max. Ölbadtemp./ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar das Produkt in Form eines hellgelben Öls an einen auf –10°C gekühlten Sublimationsfinger. Ausbeute 77.0 mg (65%). Elementaranalyse gef.: C, 45.35; H, 5.58; N, 3.53. Ber. für C₁₅H₂₂NTa

(397.29): C, 45.76; H, 5.71; N, 3.61%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3095 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1277 vs $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1211 m, 1008 m, 802 vs, 777 m $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$, 715 w, 602 w, 526 m, 470 w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ 0.59 (s, 3H, TaCH_3), 0.97 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 5.78 (s, 10H, C_5H_5) ppm. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ 4.65 (s, TaCH_3), 31.76 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 65.02 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 107.02 (s, C_5H_5) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 397$ (M^+ , 13%), 382 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 71%), 367 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$, 100%), 326 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_5$, 36%), 311 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 30%).

4.13. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-N}^i\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (13)

Ein Gemenge von 150 mg (0.50 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2$ (1) und 1.94 g (0.68 mmol) Na/Hg wird bei Raumtemperatur mit 10 ml THF versetzt. Nach 5 h intensiver Durchmischung bei Raumtemperatur wird die rote Lösung von metallischem Quecksilber abpipettiert und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Kristallisation des Rohproduktes aus C_6H_6 /Pentan (Verhältnis 3:1) bei 8°C liefert 13 in Form roter Kristallnadeln. Ausb. 212 mg (80%). Schmp. 151°C Elementaranalyse gef.: C, 40.91; H, 5.20; N, 5.25. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Nb}_2$ (529.15): C, 40.85; H, 5.33; N, 5.29%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3104 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1356 m, 1184 s $\nu(\mu\text{-Nb=N-C})$, 840 m, 800 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ 1.51 (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 5.91 (s, 10H, C_5H_5) ppm. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ 33.13 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 68.64 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 106.36 (s, C_5H_5) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 528$ (M^+ , 12%), 471 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 14%), 415 ($\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 57 (C_4H_9^+ , 70%).

4.14. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-N}^i\text{Bu})\text{Cl}]_2$ (14)

Ein Feststoffgemenge aus 155 mg (0.40 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2$ (4) und 70.2 mg (0.52 mmol) C_8K wird bei Raumtemperatur mit 10 ml Toluol versetzt. Das heterogene Reaktionsgemisch wird 4 h mit Ultraschall behandelt. Anschließend wird das Graphit über Celite abfiltriert und das dunkelrote Filtrat zur Trockene eingengt. Die Kristallisation des Rohproduktes aus C_6H_6 /Pentan (Verhältnis 3:1) bei 8°C liefert 14 in Form dunkelroter Kristallnadeln. Ausb. 214 mg (76%). Schmp. 130°C Elementaranalyse gef.: C, 30.41; H, 3.97; N, 3.78. Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ta}_2$ (705.24): C, 30.65; H, 4.00; N, 3.97%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3092 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1356 s, 1184 s $\nu(\mu\text{-Ta=N-C})$, 1012 s, 830 m, 804 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): δ 1.41 (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 5.85 (s, 10H, C_5H_5) ppm. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): δ 33.28 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 71.76 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 104.86 (s, C_5H_5) ppm.

4.15. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^i\text{Bu})]_2$ (15)

Ein Gemenge aus 264 mg (0.80 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}$ (7) und 3.47 g (1.20 mmol) Na/Hg wird mit 10 ml THF versetzt und 2 d bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Die Lösung wird von metallischem Quecksilber abpipettiert und zur Trockene eingengt. Der mikrokristalline orangefarbene Feststoff wird aus C_6H_6 bei 8°C kristallisiert. Ausb. 367 mg (78%). Schmp. 212°C Elementaranalyse gef.: C, 57.02; H, 6.45; N, 4.59. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{Nb}_2$ (588.43): C, 57.15; H, 6.51; N, 4.76%. IR (Nujol): $\bar{\nu}$ 3096 w und 3080 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1348 m, 1244 s, 1208 m, 1124 w, 1064 w, 1012 m, 840 m, 792 s $\delta(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$ cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ 1.11 (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 5.63 (s, 20H, C_5H_5) ppm. $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ 32.79 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 65.96 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 100.89 (s, C_5H_5) ppm. EI-MS (70 eV): $m/z = 588$ (M^+ , 5%), 279 ($\text{M}^+ - 3\text{C}_5\text{H}_5 - 2\text{C}_4\text{H}_9$, 78%), 238 ($\text{M}^+ - 2\text{C}_5\text{H}_5 - \text{NC}(\text{CH}_3)_3 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Nb}$, 70%), 223 ($\text{M}^+ - 2\text{C}_5\text{H}_5 - 2\text{NC}(\text{CH}_3)_3 - \text{Nb}$, 100%).

Dank

Wir danken der Firma H.C. Starck für die Spende hochreiner Proben NbCl_5 und TaCl_5 . Diese Arbeit wurde von Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 347 gefördert.

Literatur und Bemerkungen

- (a) D.S. Glueck, J. Wu, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2041; (b) P.J. Walsh, A.M. Baranger und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 1708; (c) R.I. Michelman, R.G. Bergman und R.A. Andersen, *Organometallics*, 12 (1993) 2741; (d) E.W. Harlan und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 186; (e) E. Herran, S.A. Biller und K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3596; (f) D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller und K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2628; (g) J.-P. Mahy, P. Battioni und D. Mansuy, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1079.
- (a) C.C. Cummins, S.M. Baxter und P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8731; (b) C.C. Cummins, C.P. Schaller, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, A.W.E. Chan und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2985; (c) P.J. Walsh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 8729; (d) D.S. Glueck, J. Wu, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 2041; (e) J. de With und A.D. Horton, *Angew. Chem.*, 115 (1993) 958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 903; (f) P.J. Walsh, F.J. Hollander und R.G. Bergman, *Organometallics*, 12 (1993) 3705.
- (a) R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 249; (b) F.L. Klavetter und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 7807; (c) E.G. Ginsburg, C.B. Gorman, S.R. Marder und R.H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7621; (d) K. Knoll, S.A. Krouse und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 4424; (e) K. Knoll und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7989; (f) R. Schlund, R.R. Schrock und W.E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.*, 111

- (1989) 8004; (g) W.J. Feast, V.C. Gibson und E.L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1157.
- 4 J. Sundermeyer, U. Radius und Ch. Burschka, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2379.
- 5 (a) J. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1977; (b) U. Radius und J. Sundermeyer, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 2183.
- 6 D.S. Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 6728.
- 7 (a) J.M. Mayer, C.J. Curtis und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2651; (b) C.D. Wood, S.J. McLain und R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3210; (c) I. Manners und P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 183; (d) V.C. Gibson, D.N. Williams, W. Clegg und D.C.R. Hockless, *Polyhedron*, 8 (1989) 1819.
- 8 D.N. Williams, J.P. Mitchell, A.D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D.C.R. Hockless, P.A. O'Neil und V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992) 739.
- 9 (a) P.W. Dyer, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, B. Whittle und C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1666; (b) J.K. Cockcroft, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, A.D. Poole, U. Siemeling und C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 1668; (c) U. Siemeling und V.C. Gibson, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) C25; (d) A.D. Poole, V.C. Gibson und W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 237.
- 10 F. Preuss, H. Becker und H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.*, 42b (1987) 881.
- 11 D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa und E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7408.
- 12 J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J.S. Field und N. Ramesar, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 13 (a) R. Poli, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 509; (b) Strukturell bewiesen ist die dimere Struktureinheit für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{TaF}_4]_2$: H.W. Roesky, F. Schrupf und M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990) 713.
- 14 Addukte mit 2-Elektronen-Donatoren wurden beschrieben: M.J. Bunker, A. De Cian, M.L.H. Green, J.J.E. Moreau und N. Siganporia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 2155.
- 15 S. Schmidt, J. Sundermeyer und F. Möller, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 16 G. Parkin, A. van Asselt, D.L. Leahy, L.R. Whinnery, N.G. Hua, R.W. Quan, L.M. Henling, W.P. Schaefer, B.D. Santarsiero und J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 82.
- 17 (a) M.L.H. Green, D.M. Michaelidou, P. Mountford; A.G. Suárez und L.-L. Wong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 1593; (b) A.N. Chernega, M.L.H. Green und A.G. Suárez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993) 3031.
- 18 Die symmetrische Valenzschwingung $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ von ¹Butylimido(niob) und -(tantal)-Komplexen wird im IR-Spektrum infolge Schwingungskopplung der $\nu(\text{M}=\text{N})$ und $\nu(\text{N}-\text{C})$ Schwingung als intensitätsstarke Bande im Bereich 1200–1300 cm^{-1} beobachtet: K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 451; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 413; (b) W.A. Nugent und J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, John Wiley & Sons, New York, 1988, S. 122 ff; (c) W.P. Griffith, A.J. Nielson und M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1988) 647 und dort zit. Lit.
- 19 W.A. Nugent, R.J. McKinney, R.V. Kasowski und F.-A. Van-Catledge, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L91.
- 20 K.A. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1521.
- 21 J. Sundermeyer, U. Radius, H. Pritzkow und P. Mountford, Publikation in Vorbereitung.
- 22 F. Preuss, H. Becker, J. Kaub und W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 1195.
- 23 (a) N. Wiberg, H.-W. Häring und U. Schubert, *Z. Naturforsch.*, 35b (1980) 599; (b) S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa und C. Guastini, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) C49; (c) J.H. Osborne, A.L. Rheingold und W.C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 7945.
- 24 (a) N. Wiberg, H.-W. Häring und O. Schieda, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 383; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 386; (b) M. Veith, *Angew. Chem.* 88 (1976) 384; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 387.
- 25 A.M. Cardoso, R.J.H. Clark und S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 1156.
- 26 T. Okamoto, H. Yasuda und A. Nakamura, *Organometallics*, 7 (1988) 2266.
- 27 J. de la Mata, R. Fandos, M. Gomez, P. Gomez-Sal, S. Martinez-Carrera und P. Royo, *Organometallics*, 9 (1990) 2846.