

Phosphorylid-Chemie an Niob(V)- und Tantal(V)-N-Organoiden

Neue Wege zu Verbindungen mit Metall-Stickstoff- und
Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians Universität
Würzburg

vorgelegt von
Simone Schmidt
aus Grünstadt

Würzburg 2002

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Das Leben kam dazwischen...

... Joaquin Sandoval, 75-jähriger spanischer Rentner und Chemiker, hat nach fast 50-jährigen Studien seine Doktorprüfung abgelegt. Mit den Forschungen über die „Färbung von Ölen und anderen Fettstoffen“ hatte er 1952 nach dem Abschluss seines Chemiestudiums begonnen. Drei Jahre später waren seine Experimente im Labor der Universität Murcia in Südostspanien abgeschlossen und der erste Entwurf der Doktorarbeit fertig gestellt. „Aber dann kam mir das Leben dazwischen“, erinnerte sich Sandoval. Er übernahm einen Job, heiratete, bekam sieben Kinder und wurde neun Mal Großvater. Seine Dissertation aber verlor er nie aus den Augen.

(dpa; Aus der Tageszeitung DIE RHEINPFALZ vom 9. Februar 2000)

Nicht ganz so lang hat diese Arbeit gedauert...

*Meinem Vater (1943-1977),
meinen Eltern sowie
Martin und Johanna gewidmet*

Dank

Herrn Prof. Dr. Helmut Werner und Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer möchte ich herzlich für die jederzeit gewährte Unterstützung danken. Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer für die interessante Themenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und das entgegengebrachte Vertrauen - und nicht zuletzt für seine große Geduld.

Sämtlichen Mitarbeitern des Arbeitskreises möchte ich für das belebende Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft danken. Frau Dr. Bettina Windmüller, Frau Alexandra Spenkuch, Herrn Dr. Thomas Rappert und besonders Herrn Dr. Udo Radius, Herrn Dr. Klaus Weber und Herrn Dr. Günter Wahl gilt mein Dank für die äußerst erfrischende Atmosphäre in Labor 204. Ein herzliches Dankeschön vor allem an Herrn Dr. Klaus Weber für seine Tipps und Anregungen.

Für die Aufnahme der höherfrequenten NMR-Spektren sei Herrn Dr. W. Buchner, Frau M.-L. Schäfer, Herrn Prof. Dr. Lutz Gade sowie zahlreichen Mitgliedern des Arbeitskreises gedankt.

Frau R. Schedl danke ich für die Messung der Differentialthermoanalysen, Herrn C.P. Kneis, Frau U. Neumann und Frau Annette Burger für die Durchführung der CHN-Analysen sowie Frau Dr. G. Lange und Herrn F. Dadrich für die Aufnahme der EI-Massenspektren.

Für die stets raschen Glasreparaturen danke ich Herrn J. Ryvola und Herrn B. Fertig.

Dank gebührt Herrn Frank Möller für die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Olaf Schupp für die gute Zusammenarbeit über die Institutsgrenzen hinweg sowie seine unermüdliche Hilfsbereitschaft.

Für die engagierte experimentelle Arbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums danke ich Herrn Rainer Fell und Herrn Matthias Pfeiffer. Herrn Alexei Merkoulov und Herrn Dr. Volker Raab danke ich für die Unterstützung bei „Schakal“. Auch allen anderen nicht namentlich Genannten, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, ein Dankeschön.

An dieser Stelle sei auch Frau Gisela Sebald, Frau Anna Ramesberger und Frau Maria Keller für ihre freundliche Unterstützung gedankt.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Mann Martin für seinen Zuspruch, seine Hilfe auf der „Zielgeraden“ dieser Dissertation und das Korrekturlesen des Manuskripts. Ein besonderes Dankeschön gilt auch meiner Familie, allen voran meinen Eltern und meiner Schwester, die mich immer ermutigend und unterstützend durch die Zeit des Studiums und dieser Arbeit begleitet haben.

Die vorliegende Arbeit wurde dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von den Firmen H.C. Starck und Degussa durch Sachmittel und Chemikalienspenden unterstützt.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
Kenntnisstand	10
Diskussion der Ergebnisse	16
I. Cyclopentadienyl-Imido Verbindungen als Vorstufen	16
1 Darstellung der Niob(V)- und Tantal(V)-Imide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$	16
(M = Nb, R = H 1 ; M = Ta, R = H 2)	
(M = Nb, R = Me 3 ; M = Ta, R = Me 4)	
2 Nucleophile Substitution an Halbsandwich-Imidodichloriden	22
2.1 Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$	22
(M = Nb 5 ; M = Ta 6)	
2.2 Darstellung der Metallocen-Imide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$	23
(R = H, M = Nb 7 ; M = Ta 8) (R = Me, M = Nb 9 ; M = Ta 10) 23	
und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ (M = Nb 11 ; M = Ta 12)	
3 Reduktion von Nb(V)- und Ta(V)-Imiden	27
3.1 Darstellung der dimeren d^1-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Cl}]_2$	27
(M = Nb 13 , Ta 14) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2$ (M = Nb 15 , Ta 16)	
3.2 Molekülstruktur von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2$ 16 im Kristall	30
II. Halbsandwich-Imido-Ylidkomplexe	33
1 Darstellung von Halbsandwich-Imido-α-Phosphonio(methylen)-Komplexen	34
1.1 Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$	34

	(M = Nb 17 , M = Ta 18) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ 19	
1.2	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 17 im Kristall	37
1.3	Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ 20 , $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\{(\eta^2\text{-CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{Cl}]$ 21 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ 22	40
1.3.1	Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ 20 im Kristall	43
2	Reaktivität der metallierten Ylide gegenüber Nucleophilen	45
2.1	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ (M = Nb 23 , M = Ta 24)	45
2.2	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)(\text{tBu})]$	47
2.3	Versuche zur Darstellung von α -Phosphonio(methylidin)-Komplexen	49
2.3.1	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{NfBu})]$ (M = Nb, Ta) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{NfBu})\text{D}]$ (M = Nb, Ta; D = σ -Donor)	49
2.3.2	Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (M = Nb, Ta; R = H, Me)	52
2.3.3	Darstellung der Phosphonio(methyl)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 25 und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 26	53
2.3.4	Darstellung von $[\{\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2\}\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 27	55
3	Insertionsreaktionen an Halbsandwich-Imido-α-Phosphonio (methyliden)-Komplexen des Niobs und Tantals	59
3.1	Insertionen von Isonitrilen und Kohlenmonoxid in die M-C-Bindung von α -Phosphonio(methyliden)-Komplexen des Niobs und Tantals	61
3.1.1	Mechanismus und Isomerenbildung bei Insertionsreaktionen in M-C-Bindungen d-elektronenarmer Übergangsmetallkomplexe	61
3.1.2	Darstellung der Iminoacylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPPh}_3)\text{-}$ $\text{NMe}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M = Nb 28 , Ta 29)	64
3.1.3	Darstellung der Iminoacylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPPh}_3)\text{-}$ $\text{NfBu}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M = Nb 30 , M = Ta 31)	67
3.1.4	Darstellung der Acylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}$ $(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M = Nb 32 , M = Ta 33)	69
3.2	Insertionen von Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff in die M-C-Bindung von α - Phosphonio(methyliden)-Komplexen	71

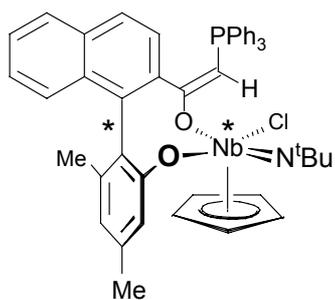
3.2.1	Darstellung der β -Phosphoniocarboxylato-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{Q},\underline{Q})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb 34 , M = Ta 35)	71
3.2.2	Darstellung der β -Phosphonio-dithiocarboxylato-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb 36 , M = Ta 37)	74
3.2.3	Darstellung des β -Phosphonio-dithiocarboxylato-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ 38	76
3.3	Reaktivität der α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{-}(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb 17 , Ta 18) gegenüber Isocyanaten, Thioisocyanaten und Diphenylketen	77
3.3.1	Umsetzung mit Ethylisocyanat	78
3.3.2	Umsetzung mit <i>tert</i> -Butylisocyanat, <i>tert</i> -Butylthioisocyanat und Phenylisocyanat	78
3.3.3	Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{N},\underline{S})\text{-NPh-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb 39 ; Ta 40)	79
3.3.4	Umsetzung mit Diphenylketen	80
4	Addition an die polare M=C-Bindung von Halbsandwich-Imido-α-Phosphonio(methyliden)-Komplexen	81
4.1	Versuche zur Darstellung von Metallathiiranen bzw. deren Selen-Analoga sowie zur Synthese von Metalla-Oxaziridinen des Niobs und Tantals	81
5	Umsetzung der Niob- und Tantalylide mit Biaryllactonen	82
5.1	Darstellung der Metallacyclen 41 - 44	87
III.	Niob- und Tantalamide	90
1	Darstellung der Imido-Amido Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb 45 , Ta = 46)	91
2	Umsetzung der Imido-Amido-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 46 mit Elektrophilen	92
2.1	Darstellung des Carbamato-Komplexes	92

	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C}(\text{NH}t\text{Bu})\text{-O}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 47	
2.2	Darstellung des Metallacyclus 48	93
3	Halbsandwich-Imidometallate	95
3.1	Darstellung der Imidometallate $[\text{Li}(\text{OEt}_2)] [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}_3]$ 49a und $[\text{Li}(\text{THF})_2] [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}_3]$ 49b	96
4	α-Phosphoniomethyliden-Komplexe des Niobs und Tantals mit Amido-Imido-Grundgerüst	99
4.1	Darstellung der Verbindungen $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ (M = Nb 50 , Ta 51)	100
4.2	Versuche zur Darstellung von $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb, Ta)	101
4.3	Darstellung des cyclometallierten Komplexes 52	101
4.3.1	Molekülstruktur von 52 im Kristall	103
4.3.2	Literaturbekannte Cyclometallierungen	105
4.4	Darstellung von $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)_3]$ 53	105
	Zusammenfassung	108
	Deutsche Version	108
	Englische Version	121
	Experimenteller Teil	134
	Literaturverzeichnis	195

Verzeichnis der Verbindungen

		Darstellung im Experimentellen Teil Seite
1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$	137
2	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$	139
3	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$	140
4	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$	141
5	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CH}_3)_2]$	142
6	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CH}_3)_2]$	143
7	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}]$	144
8	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}]$	145
9	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}]$	146
10	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}]$	147
11	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NfBu})\text{CH}_3]$	148
12	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NfBu})\text{CH}_3]$	149
13	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-NfBu})\text{Cl}\}_2]$	149
14	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-NfBu})\text{Cl}\}_2]$	150
15	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-NfBu})\}_2]$	151
16	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-NfBu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$	152
17	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$	152
18	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$	154
19	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPh}_3)_2]$	155
20	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPh}_2\text{Me})_2]$	155

21	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\{(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{Cl}]$	156
22	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_2\text{Me})_2]$	157
23	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$	158
24	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$	159
25	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$	163
26	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$	164
27	$\{[\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2]\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)\}$	165
28	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{M}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NMe}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	166
29	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{M}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NMe}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	167
30	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{M}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NtBu}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	168
31	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{M}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NtBu}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	170
32	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	171
33	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	172
34	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	172
35	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	173
36	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	174
37	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	175
38	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{CH}_3]$	176
39	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	177
40	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$	178



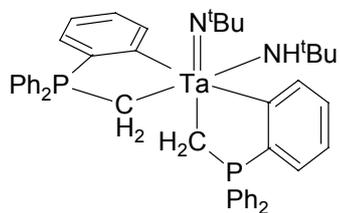
41		180
----	--	-----

42		182
43		182
44		184
45	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$	184
46	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$	185
47	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-(}Q,Q\text{)-O-C(NH}t\text{Bu)-O}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$	186
48		187
49a	$[\text{Li}(\text{OEt}_2)] [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}_3]$	187

49b [Li(THF)₂] [(η⁵-C₅H₅)Ta(N^tBu)₂CH₃] 188

50 [Nb(N^tBu)(NH^tBu)Cl₂py₂] 189

51 [Ta(N^tBu)(NH^tBu)Cl₂py₂] 190



52 192

53 [Ta(N^tBu)(CHPPh₃)₃] 193

Erläuterungen

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

M	Metallatom
L	Neutralligand
R	organischer Rest
Me	Methyl
Et	Ethyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Ph	Phenyl
Ar	Aryl
Mes	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ (Mesityl)
Cp	η^5 -C ₅ H ₅ (η^5 -Cyclopentadienyl)
Cp*	η^5 -C ₅ Me ₅ (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)
DME	1,2-Dimethoxyethan
py	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran
RT	Raumtemperatur
exc.	Überschuss

- Literaturhinweise sind durch hochgestellte Zahlen in eckigen Klammern gekennzeichnet.
- Verbindungen werden durch fettgedruckte Zahlen symbolisiert.
- In dieser Arbeit wird für Imidokomplexe die einheitliche Bindungsformulierung [M=NR] gewählt. Diese Valenzschreibweise soll den mehr oder minder hohen Dreifachbindungsanteil [M≡NR] zu d-elektronenarmen Metallzentren mit einschließen. In der Regel werden in Reaktionsgleichungen die Formalladungen der Übersichtlichkeit halber weggelassen.
Die Schreibweise H₂C=PPh₃ umschreibt den hyperkonjugativen Doppelbindungsanteil in der Kohlenstoff-Phosphorbindung.

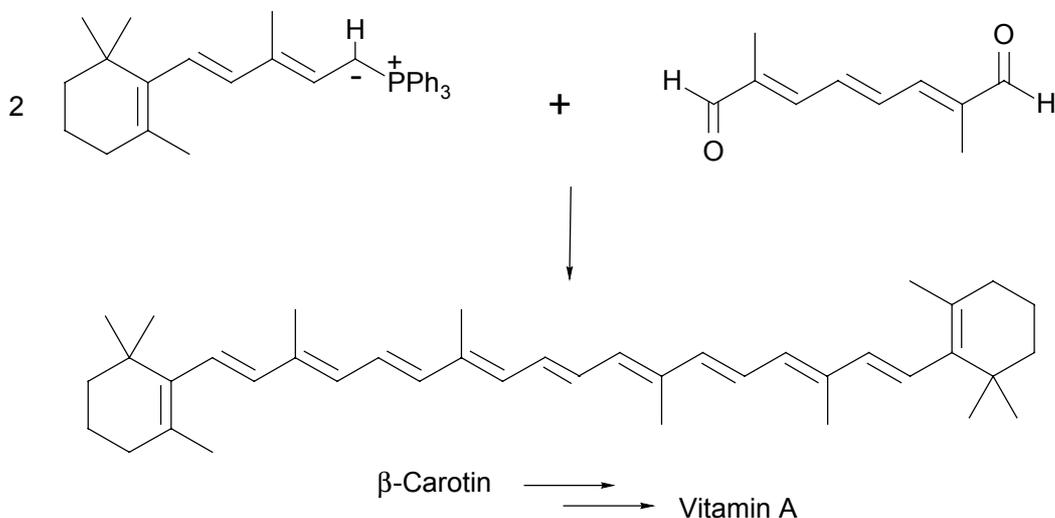
Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits veröffentlicht:

- 1) S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127-138.
„Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren: X. Imidokomplexe des fünf- und vierwertigen Niobs und Tantals mit Halbsandwich- und Metallocen-Struktur“
- 2) S. Schmidt, J. Sundermeyer, F. Möller, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 157-166.
„Höhervalente Derivate der d-Metall-Säuren: XII. α -Phosphonio(methylidene) complexes of niobium and tantalum containing the metallocene-like $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}^i\text{Bu})]$ core“
- 3) K. Weber, S. Schmidt, M. Schopf, J. Sundermeyer, *Stereoselective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, J. Sundermeyer), Proceedings of the Second SFB-Symposium held in Würzburg, September 21-23, **1994**, 1. Aufl., Vieweg, S. 143-148
- 4) B. Stempfle, S. Schmidt, J. Sundermeyer, H. Werner, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 877 - 881. „The Bis(cyclopentadienyl)methane Link between Lewis Basic and Lewis Acidic Metal Centers“
- 5) U. Radius, A. Schorm, D. Kairies, S. Schmidt, F. Möller, H. Pritzkow, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 96-104.
„Dimers of highly π -loaded organoimido d^1 metal radicals of niobium, tantalum, molybdenum, tungsten, and rhenium: the context of the cyclopentadienyl imido ligand analogy“

Einleitung

1. Das Interesse an Phosphoryliden

Phosphoryliden gilt seit der Entdeckung ihres großen präparativen Potentials durch *G. Wittig* und *G. Geissler* [1] im Jahr 1953 das Interesse der Forscher. Bereits vor mehr als 100 Jahren synthetisierten *A. Michaelis* und Mitarbeiter zum ersten Mal einige Vertreter dieser neuen Substanzklasse, für die sie jedoch eine falsche Struktur postulierten [2]. 1919 gelang *H. Staudinger* und *W. Mayer* erstmals die Darstellung und Charakterisierung von Triphenylphosphonium-Diphenylmethylen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CPh}_2$ [3]. Zwei Jahre später sollten sie dann bei dessen Umsetzung mit Diphenylketen zu 1,1,3,3-Tetraphenylpropadien ($\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2$) beziehungsweise mit Phenylisocyanat [4] zu Triphenyl-Ketenimin ($\text{Ph}_3\text{N}=\text{C}=\text{CPh}_2$) den Grundstein für das später so genannte Gebiet der „Wittig-Carbonyl-Olefinierung“ legen - jedoch ohne sich dessen bewusst zu sein. Erst *G. Wittig* kam das Verdienst zu, die Bedeutung dieser C-C-Bindungsknüpfungs-Reaktion zu erkennen. Phosphorylide sind aus der Organischen Synthesechemie seitdem nicht mehr wegzudenken [5,6,7]. Verwendung finden sie zudem bei der industriellen Herstellung von biologisch und pharmakologisch wirksamen Feinchemikalien wie z.B. der Synthese von Naturstoffen (Vitamin A, Carotinoide, etc.) [8] oder auch als Liganden für Polymerisationskatalysatoren [9]. Auf *E.J. Corey* [10] und *H.J. Bestmann* [8c] gehen Methoden zur Darstellung von Antibiotika und Prostaglandinen auf der Basis von Phosphoryliden zurück.



3, Einleitung

Abb. 1: Synthese von Vitamin A mit Hilfe von Phosphoryliden

Das große Interesse an Phosphoryliden $R_3P=CHR'$ besteht jedoch nicht nur von Seiten der Organischen Chemie. Fast alle Elemente des Periodensystems sind als Heterosubstituenten R' am ylidischen Kohlenstoffatom von Verbindungen R_3P-CHR' bekannt [11].

Die Arbeiten in der Metallorganischen Chemie mit dem Wittig-Reagenz waren zunächst davon geleitet, es als Methylenquelle zu nutzen - was sehr vielversprechend für die Darstellung von reaktiven Metall-Alkyliden Spezies schien. Tatsächlich gibt es jedoch nur wenige Beispiele, in denen Phosphorylide erfolgreich als Vorläufer für die Bildung von Übergangsmetall-Carben- [12] oder -Carbin-Komplexen [13] eingesetzt werden konnten. Allerdings sind sowohl von den Übergangsmetallen [14] als auch von den schwereren Hauptgruppenelementen [15] Verbindungen bekannt, in denen das Metallkomplex-Fragment als Substituent am α -Kohlenstoffatom fungiert. Solche metallsubstituierten Phosphorylide sind wichtige Werkzeuge, um zum Beispiel aus aromatischen Aldehyden Allene zu generieren [16]. Die typische „Carbonyl-Olefinierung“ gehen diese Metallkomplexe dagegen nicht ein [17] (vgl. Abb. 2).

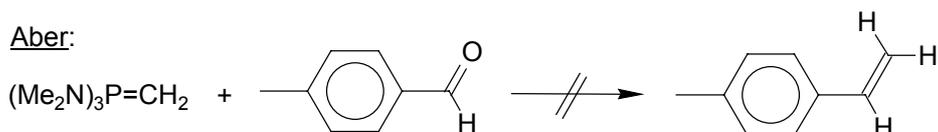
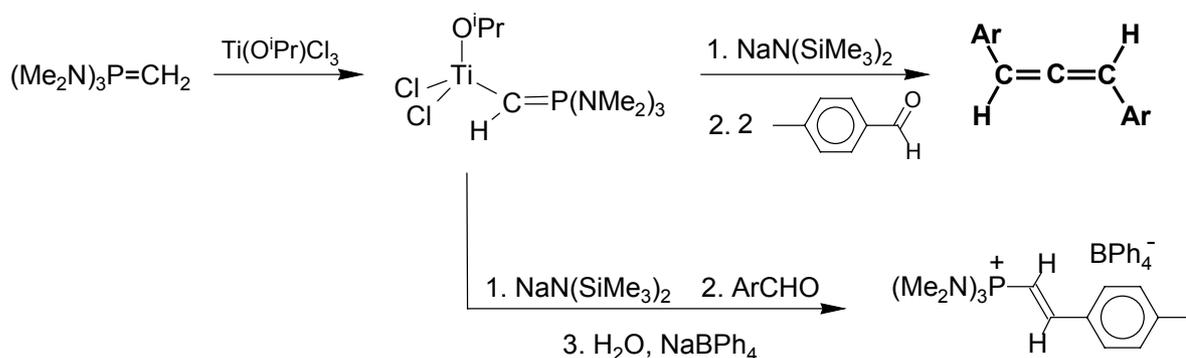


Abb. 2: In Gegenwart von metallsubstituierten Phosphoryliden reagieren aromatische Aldehyde zu Allenen; die klassische Carbonyl-olefinierung - wie in diesem Beispiel unter Ausbildung von *p*-Methylstyrol - gehen sie jedoch nicht ein.

Die Chemie der Phosphorylide hängt also ganz entscheidend von der Natur des Substituenten am α -Kohlenstoffatom ab. Je nach dessen elektronischer Beschaffenheit können die drei Wesenszüge der Ylide wie Basizität, Donorcharakter und Nucleophilie unterschiedlich stark zur Geltung kommen. Gerade die bei Metallen gegebene Vielfalt an Oxidationsstufen, Koordinationszahlen und Komplexstrukturen muss demnach eine Fülle von Wechselwirkungsmöglichkeiten für Ylide bieten.

2. Phosphorylide - Mesomere Grenzstrukturen und Koordinationsmodi

Die Bindungsverhältnisse in Phosphoryliden werden durch zwei mesomere Grenzformen, die Ylid- und die Ylenform, beschrieben (Abb. 3). Sie lassen sich als Phosphan-stabilisierte Carbene (1) oder als Phosphonio-substituierte Carbanionen (2) formulieren. Studien über die elektronischen Verhältnisse am α -Kohlenstoffatom zeigen, dass die Ylen-Form (1) lediglich einen minimalen Beitrag leistet [18]. Die meisten physikalischen Eigenschaften und das Reaktionsverhalten sprechen dafür, dass die Ylid-Form (2) der tatsächlichen Bindungssituation erheblich näher kommt.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen wird jedoch in dieser Arbeit, ebenso wie in der Literatur üblich, die Schreibweise $R_3P=CR'R''$ für Ylide der zwitterionigen Formulierung vorgezogen.

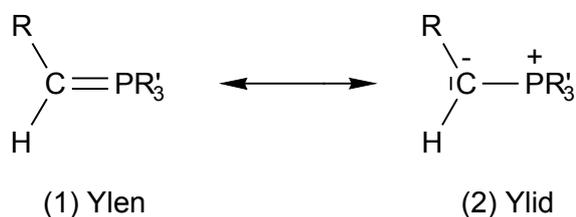


Abb. 3: Mesomere Grenzstrukturen von Phosphoryliden bzw. Alkylidenphosphoranen

Während der Ersatz des CH-aciden Protons in $Ph_3P=CHR$ durch ein elektronenreiches Übergangsmetallfragment eine Erhöhung der negativen Ladungsdichte am ylidischen α -C-Atom erwarten lässt, bringt umgekehrt die Substitution durch ein elektronenarmes

5, Einleitung

Übergangsmetallfragment eine Verminderung der Basizität und damit eine geringere Nukleophilie des ylidischen Kohlenstoffatoms mit sich. Besonders d-elektronenarme Übergangsmetalle können aufgrund der Überlappung freier d-Orbitale mit einem besetzten p-Orbital des carbanoiden Zentrums die negative Ladung besonders gut delokalisieren (Abb. 4). Da die M-C-Bindung wegen der Möglichkeit der π -Rückbindung einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweist, ist die freie Drehbarkeit um diese Achse deutlich eingeschränkt [17,19].

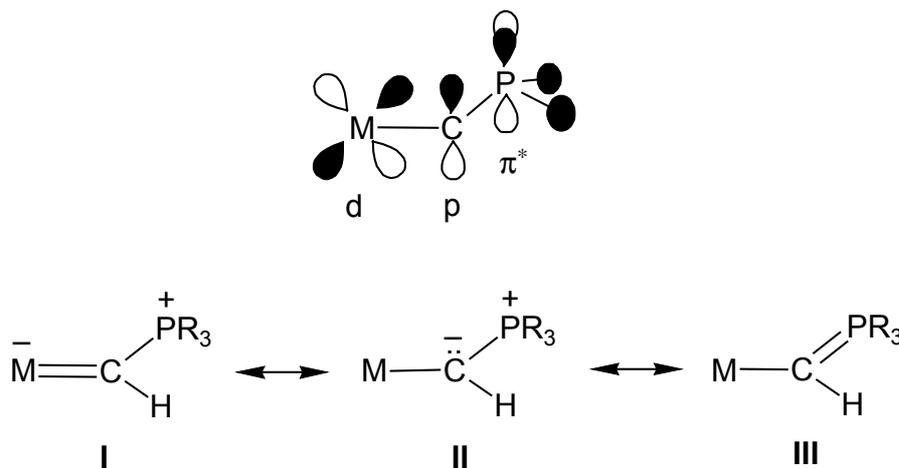


Abb. 4: Bindungssituation in Übergangsmetall-substituierten Phosphoryliden:

Konkurrierende Wechselwirkung unbesetzter Metall-d-Orbitale und des π^* -MO der PR_3 -Gruppe [20] um die Elektronendichte am α -C-Atom.

In Abhängigkeit von den elektronischen und sterischen Gegebenheiten am Metall-Komplexfragment ergibt sich eine Reihe von Koordinationsmöglichkeiten für Ylide [5e, 18f, 21]. Während der Zwei-Elektronendonator $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ grundsätzlich terminal koordiniert, kann der monoanionische Ligand $[\text{CHPR}_3]^-$ in α -Phosphoniokomplexen dagegen terminal (**A**) oder verbrückend (**B**) (vgl. Abb. 5) gebunden sein. Im Fall der P-Methyl-substituierten Derivate existieren Isomere des Typs $[(\text{CH}_2)_2\text{PR}_2]^-$, so dass die Zahl der Koordinationsmöglichkeiten um eine chelatisierende (**C**) und eine weitere verbrückende Form (**D**) erhöht wird. Vom Sechs-Elektronendonator $[\text{CPR}_3]^{2-}$ sind terminale, verbrückende und überkappende Modi bekannt [5e, 11, 21].

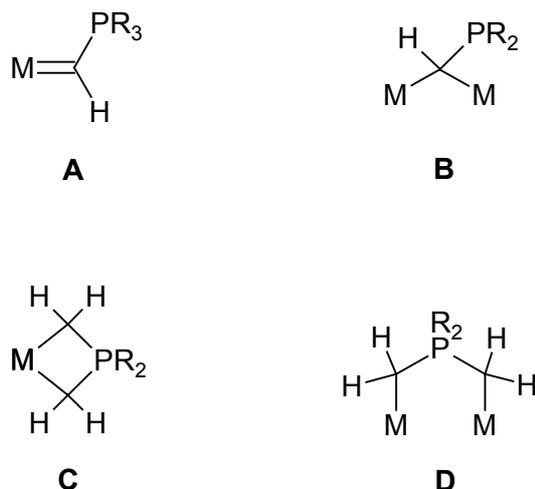


Abb. 5: Koordinationsmöglichkeiten bei metallierten Yliden

3. Imidoliganden als Synthesebausteine

A.F. Clifford und C.S. Kobayashi entdeckten im Jahr 1956 den ersten Übergangsmetall-Imidokomplex, $[\text{Os}(\text{NtBu})(\text{O})_3]$ [22]. Seitdem wurden Metalloimide für eine immer größer werdende Schar von Wissenschaftlern zum Gegenstand ihrer Forschungsarbeit [23]. Die Attraktivität von Verbindungen diesen Typs gründet sich dabei auf drei Hauptgesichtspunkte: Metalloimide verfügen zum einen über ein breites, präparatives Potential. Zum anderen ist der funktionelle Baustein ($=\text{NR}$) ein elektronisch flexibler Ligand, der sich den elektronischen Erfordernissen am Metallzentrum äußerst gut anpasst. Darüber hinaus sind entsprechende Imidofragmente mit Metallen der V. und der VI. Nebengruppe ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NR})]$; $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$; $[\text{M}(\text{NR})_2]$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) isolobal [23m, 37, 38] zu Metallocenfragmenten der IV. Nebengruppe ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$; $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), die ihrerseits sehr erfolgreich in der homogen katalysierten Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Zum präparativen Potential der Metalloimide gehört die „Stickstoff-Funktionalisierung“ zahlreicher organischer Substrate. Sharpless *et al.* setzten beispielsweise $[\text{Os}(\text{NtBu})_3(\text{O})]$ und $[\text{Os}(\text{NtBu})_2(\text{O})_2]$ [24] erfolgreich bei der selektiven cis-Diaminierung substituierter Olefine ein (Abb. 6); W.A. Nugent verwendete dafür $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{NHtBu})_2]$ [25]. Auch Oxaminierungen konnten so durchgeführt werden [26].

7, Einleitung

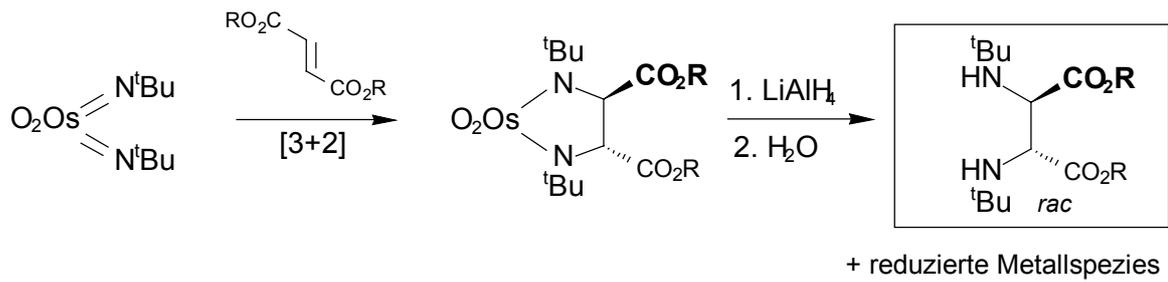


Abb. 6: Cis-Diaminierung von Fumarsäureester mit $[\text{Os}(\text{NR})_2(\text{O})_2]$

Weiterhin finden Organoimido-Verbindungen Verwendung bei der Aminierung von Allylalkoholen - die Reaktion verläuft über eine intramolekulare Allylumlagerung an Molybdän- und Wolfram(oxyallyl)-Spezies [27] (Abb. 7) -, bei der regioselektiven Synthese von Iminen bzw. Enaminen aus unsymmetrisch substituierten Alkinen [28] und bei der radikalischen Azafunktionalisierung von Alkylarenen [25].

In der metallorganischen Synthesechemie werden Imidoliganden auch als Schutzgruppen für die $\text{M}=\text{O}$ -Funktion eingesetzt, da sie aufgrund ihrer stärkeren π -Donorfähigkeit das Metallzentrum gegen reduzierende Zersetzung zu stabilisieren vermögen. Durch Hydrolyse lässt sich die „maskierte Oxofunktion“ selektiv wieder entfernen [29].

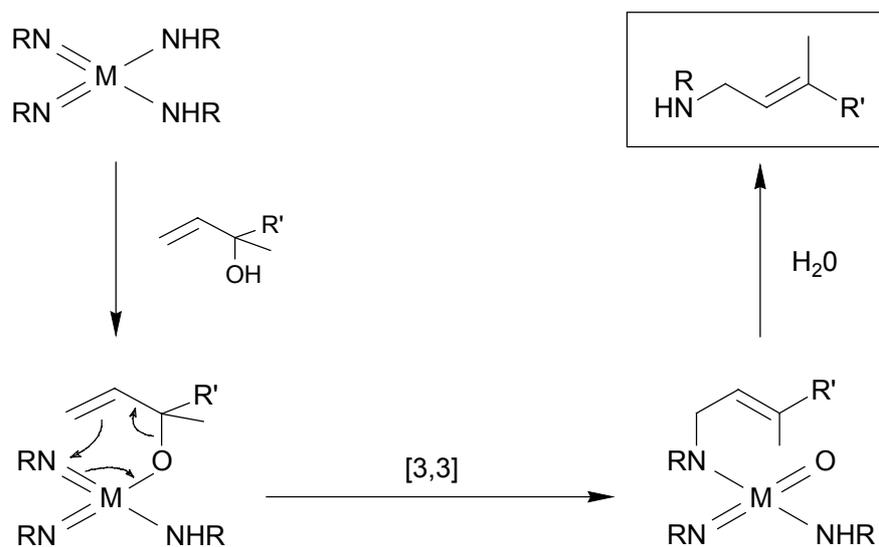


Abb. 7: Generierung von Allylaminen aus Allylalkoholen

Das rege Interesse an Imidokomplexen basiert aber auch darauf, dass sie in der homogenen Katalyse eine bedeutende Rolle spielen. Arbeiten von *R.R. Schrock* und *R.H. Grubbs* zeigen, dass die $[NR]^2$ -Einheit aufgrund ihrer elektronischen Vielseitigkeit – sie kann sowohl als Vier- als auch als Sechs-Elektronen-Donor fungieren – ein idealer Coligand bei der Olefin-Metathese und der ringöffnenden Olefinpolymerisation (ROMP; Abb. 8) [30] ist. Mit den inzwischen kommerziell verfügbaren Komplexen des Typs $[Mo(CHCMe_2Ph)(NAr)(OCMe(CF_3)_2)_2]$ ist es erstmals gelungen, Acrylnitril-derivate zu metathetisieren [31]. Die Metallimide greifen in die Reaktion nur indirekt als so genannte Spectator-Liganden ein. Sie erfüllen damit eine der wesentlichen Voraussetzungen im Ligandenregime einer katalytisch aktiven Spezies: Sie reagieren flexibel auf die elektronische Situation am Metallzentrum, in dem sie je nach Bedarf Elektronen zur Verfügung stellen oder aufnehmen. Und ohne den angreifenden Reaktanden sterisch abzuschirmen, verhindern sie durch geeignete Reste R am Stickstoffatom eine Dimerisierung elektronisch ungesättigter und damit reaktiver Zwischenstufen im Katalysezyklus.

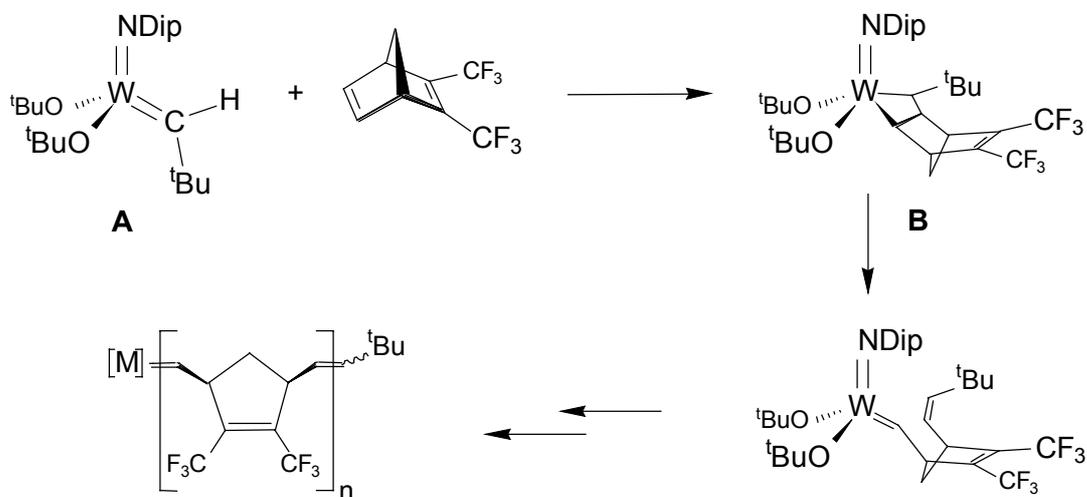


Abb. 8: Metallimide bei der ringöffnenden Olefinpolymerisation (ROMP): Bei der Reaktion von **A** mit Bis(trifluormethyl)norbornadien konnten *R.R. Schrock* et. al. bei niedrigen Temperaturen ein instabiles, aber isolierbares Wolframcyclobutan **B** darstellen. Wird die Temperatur erhöht, entsteht unter Ringöffnung Trifluormethyl-substituiertes Polynorbornadien („lebendes Polymer“) [30].

Daneben werden Imide auch erfolgreich bei der C-H-Aktivierung eingesetzt [32]. Metallimido-Spezies gelten darüber hinaus als reaktive Zwischenstufen bei industriellen Prozessen wie etwa der Ammonoxidation von Propylen zu Acrylnitril (SOHIO-Prozess) [33], der Reduktion von Nitrilen zu Aminen [34] und dem Haber-Bosch Verfahren [35].

Ein weiterer Aspekt der Metall-Imidochemie ist die durch *R.R. Schrock* [36] und *V.C Gibson* [23m] diskutierte „Cyclopentadienyl-Imido-Analogie“. Danach sind die Fragmente $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NR})]$ ($\text{M} = \text{V, Nb, Ta}$) und $[\text{M}(\text{NR})_2]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) jeweils isolobal zueinander (Abb. 9). Unter der Voraussetzung, dass $[\text{NR}]^{2-}$ als Sechselektronendonator fungiert, kann dieser – ähnlich wie die $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5]^-$ -Einheit – als $\sigma, 2\pi$ -bindender Ligand betrachtet werden. Quantenmechanische Untersuchungen und Betrachtungen zur Orbitalsymmetrie untermauern die elektronische und strukturelle Verwandtschaft [23m, 37]. Zur Beschreibung der Bindungssituation in den Fragmenten werden jeweils dieselben Metall-d-Orbitale mit ähnlich hohen prozentualen Anteilen herangezogen. Vergleichende Reaktivitätsstudien stützen diese Isolobalitäts-beziehungen [38].

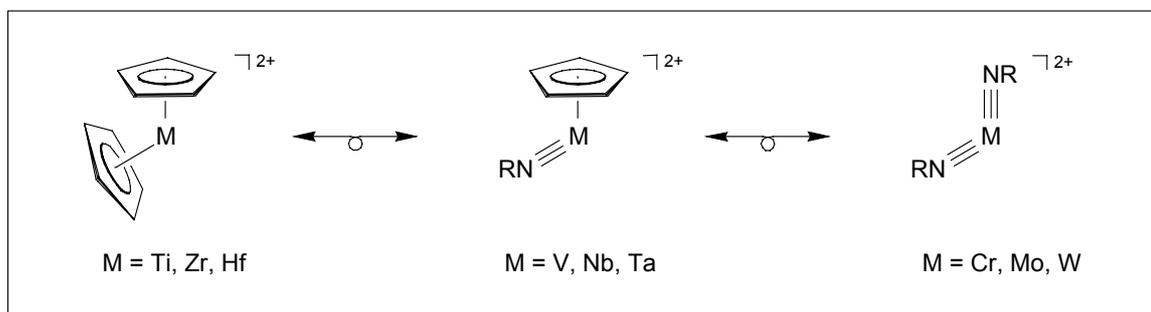


Abb.9:Reihe jeweils zueinander isolobale Fragmente

4. Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war, Niob- und Tantalverbindungen zu generieren, die am Zentralatom die beiden Ylid- und Imidoyl-Funktionen im Ligandenregime vereinen, sowie deren Reaktivität zu untersuchen. Während derartige Verbindungen mit Übergangsmetallen der VI. Nebengruppe als Zentralatom recht gut untersucht sind, waren Vertreter von Imidoyl-

substituierten Ylidkomplexen des Niobs und Tantals zu Beginn dieser Arbeit gänzlich unbekannt.

Im Vergleich zu den im eigenen Arbeitskreis hergestellten Molybdän- und Wolframverbindungen der Zusammensetzung $[M(NR)_2(CHPR_3)R']$ sollten Komplexe der V. Nebengruppe des Typs $[(\eta^5-C_5H_5)M(NR)(CHPR_3)]^+$ noch stärker polare und daher noch reaktivere M-N-Bindungen enthalten. Die Synthese dieser Verbindungen würde auch die formale Lücke zwischen den jeweils zueinander isolobalen Metallocenen der IV. Nebengruppe und den Diimidinen der VI. Nebengruppe schließen.

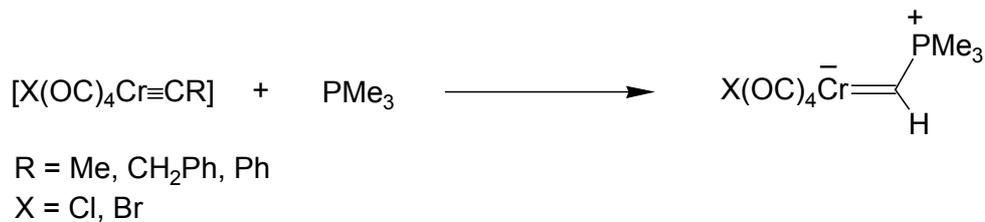
Kenntnisstand

1. Phosphorylide in der Metallorganischen Chemie Synthesewege zu Phosponio(alkyliden)-Komplexen

Die Chemie der Metall substituierten Ylide fokuzierte sich lange Zeit auf Metallocen-Derivate der IV. Nebengruppe. Erweitert hat sich das Spektrum der Metalloylide um eine Reihe von Verbindungen der VI. Nebengruppe durch Arbeiten in der eigenen Forschergruppe.

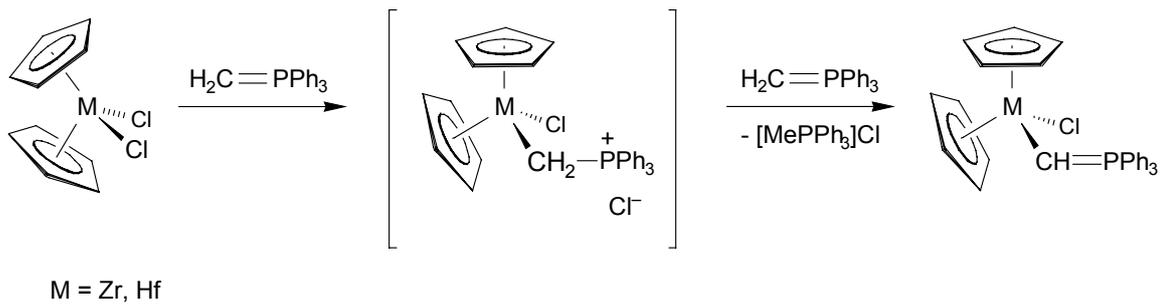
Zur Synthese von α -Phosponio(methyliden)-Komplexen sind in der Literatur unterschiedliche Wege beschrieben:

(1) *F.R. Kreißl* et al. nutzten beispielsweise Chrom-Carbonylkomplexe, um α -Phosponio(alkyliden)-Komplexe darzustellen. Die gewünschten Zielverbindungen entstehen dabei durch Addition von PMe_3 an eine Metall-Carbinfunktion [39].

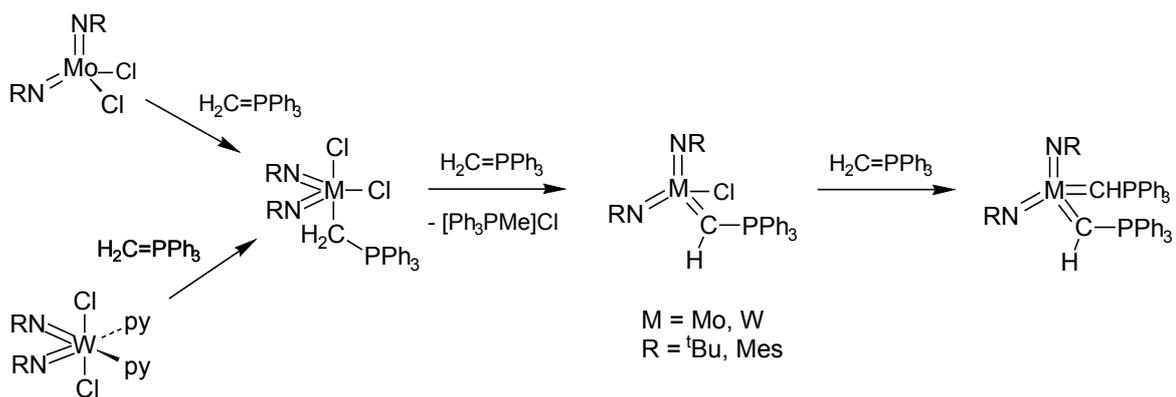


(2) In den meisten Fällen wird der Phosponio(alkyliden)-Ligand durch Deprotonierung der entsprechenden Phosponio(alkyl)-Komplexe eingeführt.

Wie *W.C. Kaska* und Mitarbeiter zeigten, sind Metall-substituierte Ylide durch intermolekulare Umylidierung synthetisierbar. Hier greift ein zweites Äquivalent Methylenphosphoran an einem intermediär entstehenden Metallo-Phosponiumsals als Base an [19a, 21b].

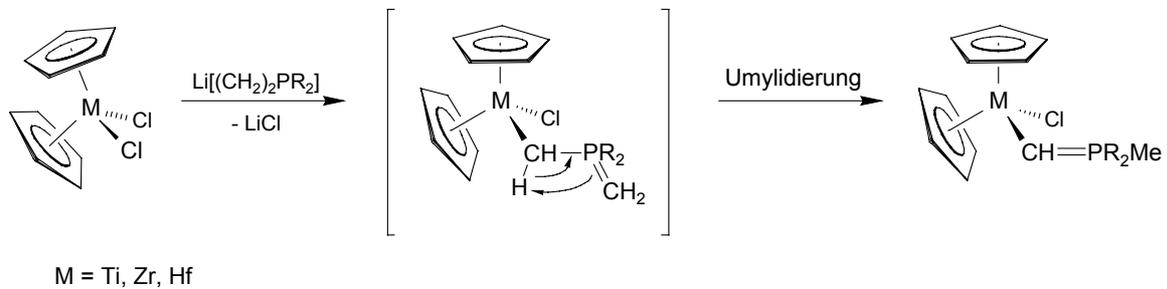


Diese Synthesemethode ebnete auch in der eigenen Arbeitsgruppe den Weg zu einer Reihe von Ylidkomplexen der VI. Nebengruppe. *K. Weber* gelang es, ausgehend von $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}_2\text{py}_2]$ und sukzessiver Umsetzung mit zwei beziehungsweise vier Äquivalenten unterschiedlicher Alkylidenphosphorane Metallo-Ylide des Typs $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPR}'\text{R}''_2)\text{Cl}]$ bzw. $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPR}'\text{R}''_2)_2]$ ($M = \text{Mo, W}$) darzustellen [19b, 19d, 40]. Die Variationsbreite des phosphorhaltigen Bausteins ist dabei groß: $[\text{CHPPh}_3]$, $[\text{CHP}i\text{Pr}_3]$, $[\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{PPh}_3]$, $[\text{CHPPh}_2\text{Me}]$ lassen sich so am Metallzentrum einbauen. Die Darstellung kann dabei direkt ausgehend von $[\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Mo, W}$) erfolgen oder über die zunächst isolierbare Zwischenstufe, eine Phosphonio(alkyl)-Verbindung des Typs $[\text{M}(\text{NR})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{PR}'\text{R}'')]$. Diese kann durch Umsetzung mit einem Äquivalent Alkylidenphosphoran gezielt hergestellt werden. *M. Schopf* in der eigenen Arbeitsgruppe konnte diese Synthesestrategie auf die sterisch anspruchsvolleren *Mesityl*-Imido substituierten Molybdän- und Wolframverbindungen übertragen [41].

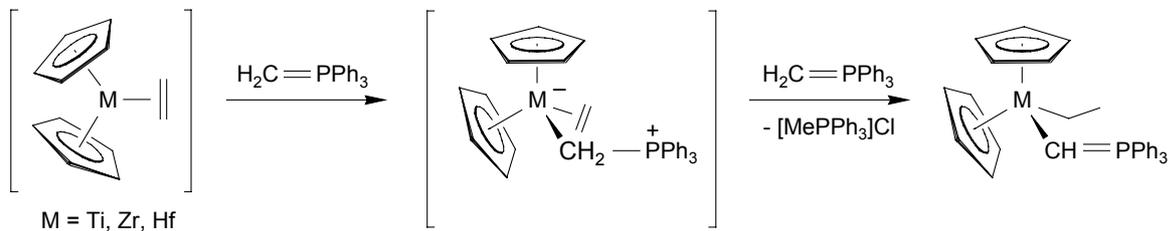


(3) Ein Spezialfall der Deprotonierung ist die so genannte *intramolekulare* Umylidierung, eine von *H. Schmidbaur et al.* entwickelte Methode [18f, 42]. Durch den nukleophilen Angriff eines Mesomerie-stabilisierten, lithiierten Ylids auf ein Metallocendichlorid entsteht zunächst eine α -Phosphoniomethyl-Verbindung, die im

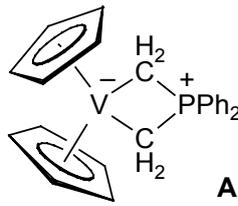
Folgeschritt einer intramolekularen Wasserstoff-Abstraktion unterliegt. Eine Reihe von Metall-substituierten Yliden der allgemeinen Form $[M]CH=P(Me)R_2$ wurden über diese Syntheseroute dargestellt [43].



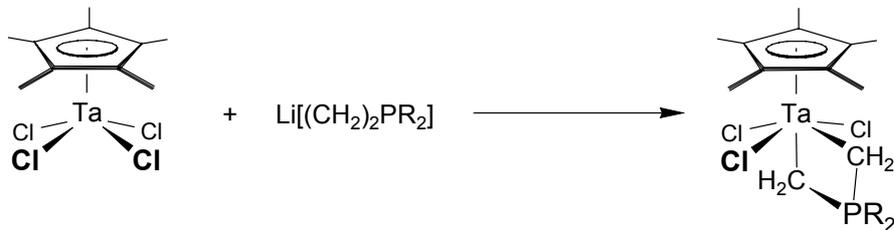
(4) Die Arbeitsgruppe um *G. Erker* nutzte elektronisch ungesättigte (η^2 -Olefin)- bzw. (η^2 -Aren)-Metallocene des Titans, des Zirkoniums und des Hafniums als Edukte für Phosphonio(methyliden)-Komplexe [17, 44]. Die meist in situ generierten (η^2 -Alken)-Metallocene reagieren mit Phosphoryliden über eine postulierte betainartige Zwischenstufe mit anschließendem Wasserstoff-Shift vom α -C des Phosphonio(methyl)-Liganden zum gebundenen Olefin unter Ausbildung eines Alkyliganden.



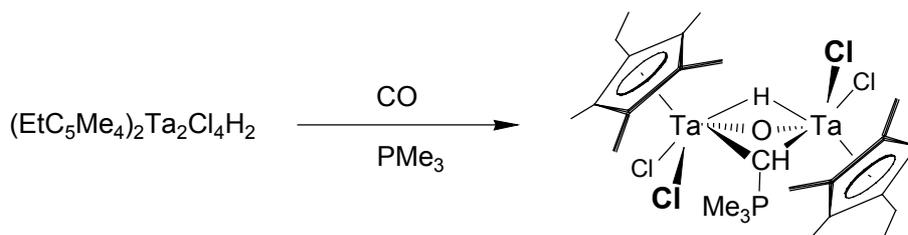
Obwohl die oben genannten Darstellungsmethoden – vor allem die Methoden (2) bis (4) – auf zahlreiche Metallkomplexverbindungen übertragbar sind, waren metallsubstituierte Phosphorylide des Vanadiums und seiner schwereren Homologen zu Beginn dieser Arbeit unseres Wissens nach so gut wie unerforscht. Dies ist umso bemerkenswerter, da das als $[(C_6H_5)_3PCH_2]_4V^{2+}$ formulierte Kation [45] zu den ältesten Beispielen für Übergangsmetall-Ylidkomplexe überhaupt gehört [18f]. Doch ist danach unseres Wissens außer Komplex **A** [46] keine weitere derartige Vanadiumverbindung beschrieben worden.



Die Zahl der α -Phosphonio(alkylden)-Komplexe des Tantal beschränkte sich zu Anfang dieser Arbeit auf zwei Verbindungen. Vergleichbare Verbindungen des Niobs waren unbekannt. *P. Royo* et al. gelangten durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit einem lithiierten, mesomeriestabilisierten Dimethylenphosphoran zur Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\kappa^2\text{-(CH}_2)_2\text{PR}_2)\text{Cl}_3]$ [47].



Ein zweikerniger Komplex mit verbrückendem α -Phosphoniomethyliden-Liganden wurde überraschenderweise bei der Umsetzung einer Dihydridotantal-Vorstufe mit CO und anschließender Behandlung mit PMe_3 erhalten [48]:

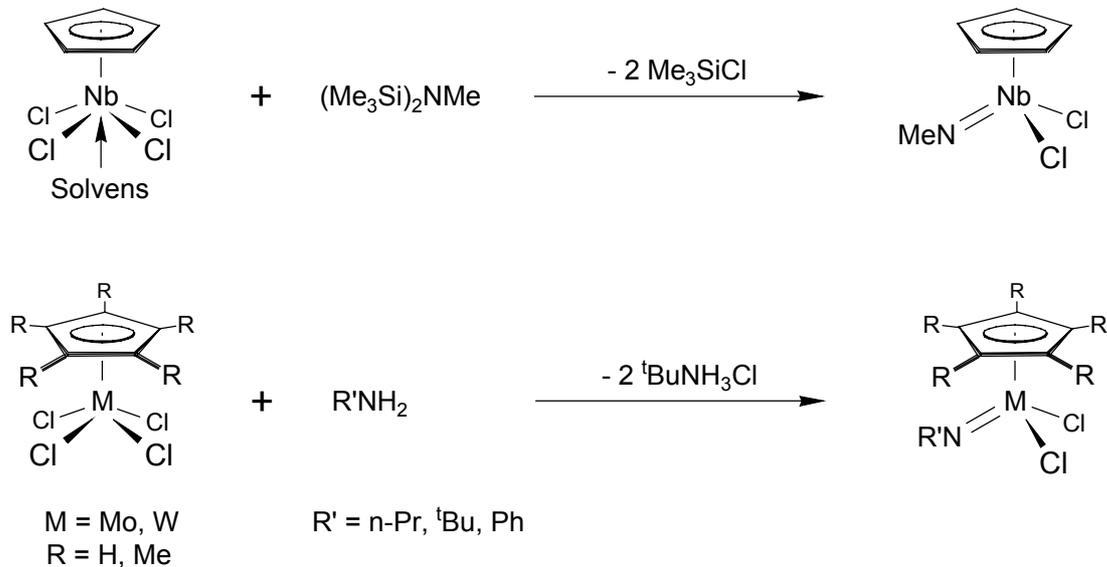


Die bei dieser auch röntgenstrukturanalytisch untersuchten Verbindung als Brückenligand fungierende Einheit $[\text{Me}_3\text{P-CH}]^-$ wird dabei offensichtlich aus CO und PMe_3 unter Spaltung der C-O-Bindung erzeugt. *H. Schmidbauer* bezeichnete diesen Befund als einen der „merkwürdigsten“ bei seiner Untersuchung zur Bildung von Ylidkomplexen – fernab einer allgemein gültigen Syntheseroute [18f].

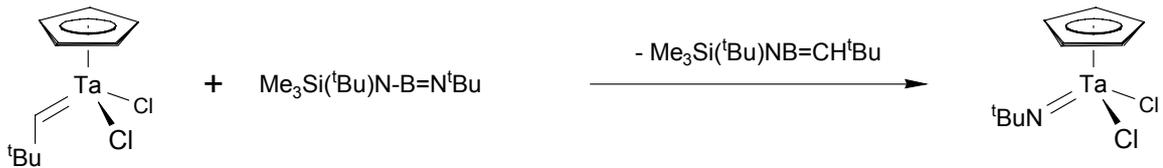
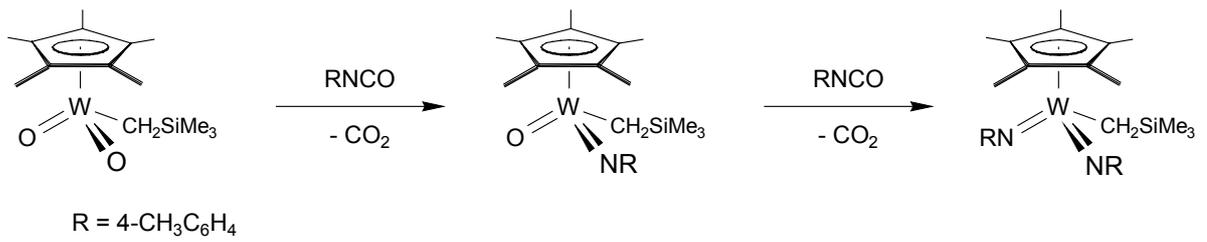
2. Imidokomplexe vom Halbsandwich- und Metallocen-Typ

Für die Einführung einer Imidofunktion in einen Metallkomplex stehen im wesentlichen drei Reaktionswege zur Verfügung:

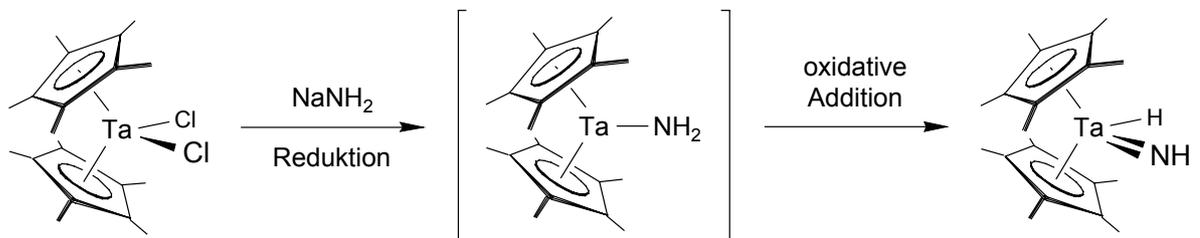
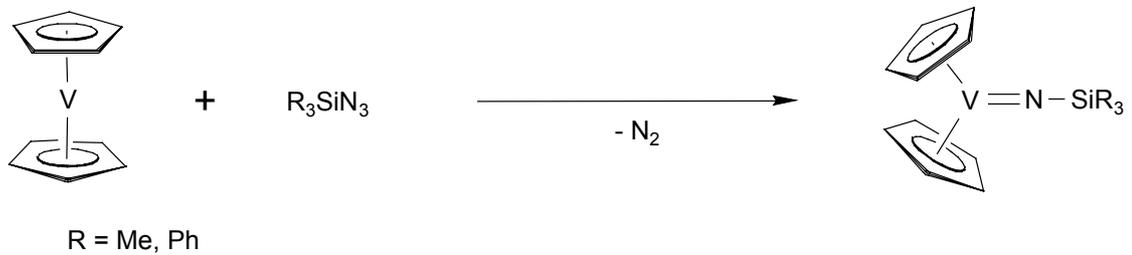
Die gängigste Methode stellt die Umsetzung von Metallchloriden mit primären Aminen dar. Der Vorteil hierbei liegt darin, dass meist auf käufliche Edukte zurückgegriffen werden kann. Primär entstehen dabei Aminokomplexe, die unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Amido- und schließlich zu Imidokomplexen weiterreagieren [49, 50, 51]. Anstelle eines Amins finden auch N-silylierte beziehungsweise ihre N-stannylierte Derivate oder Amide Verwendung.



Geeignete Ausgangsverbindungen für Organometallimide sind auch die gut verfügbaren Oxoverbindungen d-elektronenarmer Übergangsmetalle. Die Imide sind daraus leicht durch Umsetzung mit Isocyanaten unter Abspaltung von CO_2 zugänglich [52]. Die Synthese von Imidokomplexen gelingt ebenso durch Reaktion von Alkyldenverbindungen mit Iminen [53], Iminophosphoranen [24] und Iminoboranen [54].



Eine weitere Variante ist die Herstellung von Imidokomplexen durch Umsetzung niedervalenter Vorstufen mit Aziden. Triebkraft der Reaktion ist hier die Bildung von N₂ [55]. *J.E. Bercaw* konnte durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TaCl}_2]$ mit Natriumamid einen Imido-Hydrid-Komplex darstellen. Als Zwischenstufe postulierte er den d²-Amido-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TaNH}_2]$, der durch α -H-Wanderung vom Stickstoff zum Metall weiterreagiert [56].



Diskussion der Ergebnisse

I. Cyclopentadienyl-Imido Verbindungen als Vorstufen

1 Darstellung der Niob(V)- und Tantal(V)-Imide



(M = Nb, R = H **1**; M = Ta, R = H **2**)

(M = Nb, R = Me **3**; M = Ta, R = Me **4**)

In früheren Arbeiten befasste sich die eigene Arbeitsgruppe mit der Synthese und Reaktivität von Molybdän- und Wolframverbindungen mit der Struktureinheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NR})_2]^+$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NR})]^{3+}$ [29, 57]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Komplexe mit stärker polaren und daher reaktiveren Metall-Stickstoff-Bindungen in diese Untersuchungen mit einzubeziehen. Auch die Schrock'sche Idee der isolobalen Verwandtschaft (vgl. Einleitung S. 8, [36]) der Metallfragmente $[\text{M}(\text{NR})_2]^{2+}$ (M = Mo, W) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^{2+}$ (M = Zr, Hf) lieferte einen weiteren Anreiz, diese Reihe mit Verbindungen der Struktureinheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NR})]^{2+}$ (M = Nb, Ta) zu komplettieren.

Zwar gab es zu Beginn dieser Arbeiten einige Halbsandwich-Imido-Komplexe des Niobs und Tantalts [23k, 50, 54, 58, 59], eine allgemein anwendbare Syntheseroute für diese Verbindungen existierte jedoch nicht.

Der von *F. Preuss* [59] und *E.A. Maatta* [60] erfolgreich beschrittene Weg zur Darstellung der Vanadiumverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ (R = *t*Bu und Aryl) durch Umsetzung von $[\text{V}(\text{NR})\text{Cl}_3]$ mit LiC_5H_5 oder $\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_5$ ist zur Synthese homologer Niob- und Tantal-Verbindungen nur bedingt geeignet, da vergleichbare koordinativ ungesättigte und reaktive Startverbindungen der schwereren Homologen 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 in einer „Eintopfsynthese“ aus den Pentachloriden $[\text{MCl}_5]_2$ (M = Nb, Ta) durch Reaktion mit *tert.*-Butylamin in Gegenwart von Pyridin gewinnen [61]. Pyridin-substituierte Verbindungen dieses Typs wurden in der eigenen Gruppe bereits erfolgreich zur Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Cl}]$ (R = H, Me) eingesetzt [57]. Auf die gleiche Weise könnten mit geeigneten Reagenzien zur Einführung

der $[\text{C}_5\text{R}_5]$ -Gruppe die gewünschten Nb- und Ta-Komplexe zugänglich sein (**Syntheseroute A**, Abb. 10).

Route B (Abb. 10) geht in umgekehrter Reihenfolge vor: Niob- beziehungsweise Tantalchlorid werden durch Reaktion mit $\text{Me}_3\text{Si-C}_5\text{R}_5$ zunächst zu *mono*-Cyclopentadienyl-Komplexen umgesetzt. Erst im zweiten Schritt wird die Imidoeinheit eingeführt.

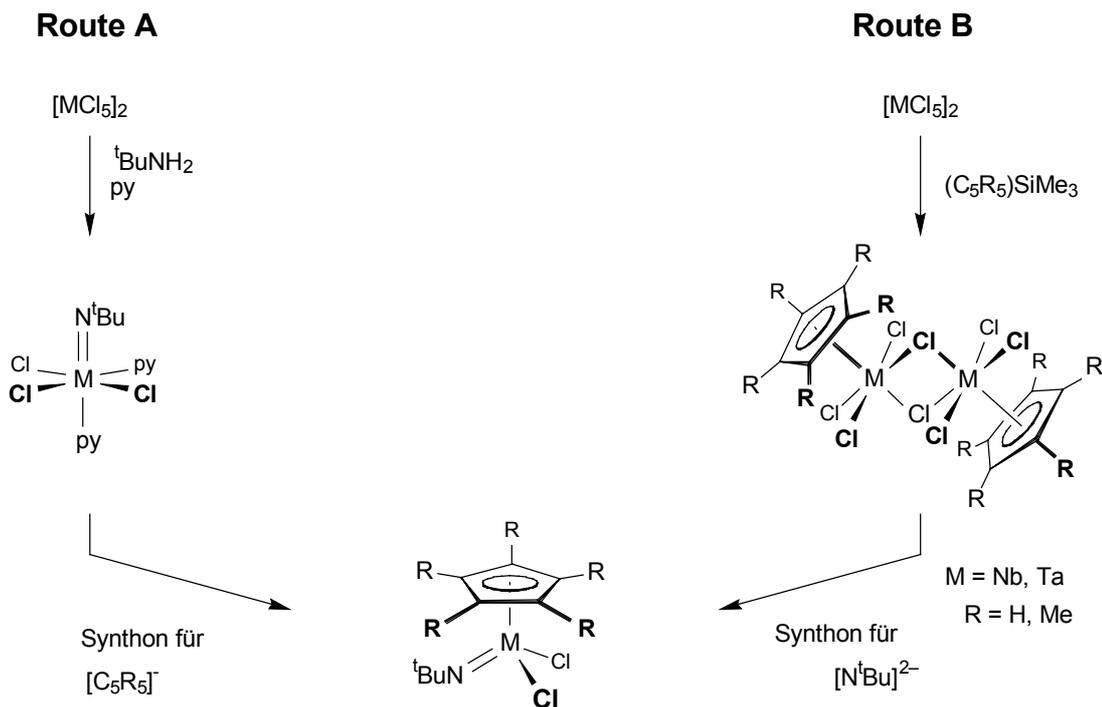


Abb. 10: Synthesestrategien für die Darstellung der Halbsandwich-Imidokomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$). Route **A**: Im ersten Schritt werden die Pentachloride in Monomere überführt, im zweiten erfolgt die Einführung der C_5R_5 -Gruppe. Bei Route **B** wird in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen.

Über Route **B** gelang zeitgleich zu unseren Untersuchungen ^[23t] V.C. Gibson et. al. unter anderen die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** ^[23m], wobei als Synthon für die Einführung des Imidoliganden das Aminosilan $\text{Me}_3\text{SiNH}^t\text{Bu}$ genutzt wurde.

Eigene Versuche, diese Strategie auf die analoge Tantalverbindung oder auf die C_5Me_5 -substituierte *tert*-Butylimidokomplexe zu übertragen, hatten keinen Erfolg.

Auch die für die VI. Nebengruppe so erfolgreiche Syntheseroute **A** ausgehend von den Pyridin-substituierten Imidoverbindungen und einem C_5R_5 -Synthon war für die entsprechenden Niob- und Tantal-Komplexe unbrauchbar.

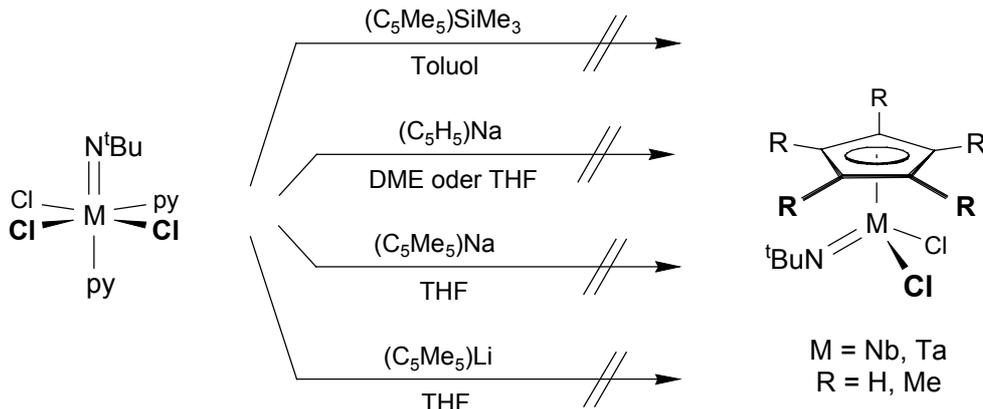


Abb. 11: Syntheseroute **A** ist für die Darstellung von Komplexen des Typs $[(\eta^5-C_5R_5)M(NtBu)Cl_2]$ ($M = Nb, Ta; R = H, Me$) nicht geeignet.

Mehr Erfolg versprochen Versuche, die chlorfunktionellen Halbsandwich-Imidokomplexe ausgehend von den literaturbekannten, dimeren Komplexen $[(\eta^5-C_5R_5)MCl_4]_2$ ($M = Nb, Ta; R = H, Me$) [62] durch Umsetzung mit Aminen und Amiden zu synthetisieren.

In diesen Verbindungen, die vermutlich über schwache Chlorbrücken verfügen, weist jedes Metallzentrum eine Koordinationszahl von acht und eine Valenzelektronenzahl von sechzehn auf. Wegen des elektronisch ungesättigten Charakters sollte eine Reaktion mit $tBuNH_2$ glatt unter Spaltung der Cl-Brücken zu einem monomeren Aminokomplex verlaufen [63] (vgl. Abb. 10). Bereits mittelstarke Basen wie überschüssiges $tBuNH_2$ dürften eine 1,2-Eliminierung von HCl und die Bildung eines Amidokomplexes als Intermediat bewirken. Dieser wiederum sollte sich Basen-induziert weiter zum Imidokomplex dehydrohalogenieren lassen (vgl. Abb. 12).

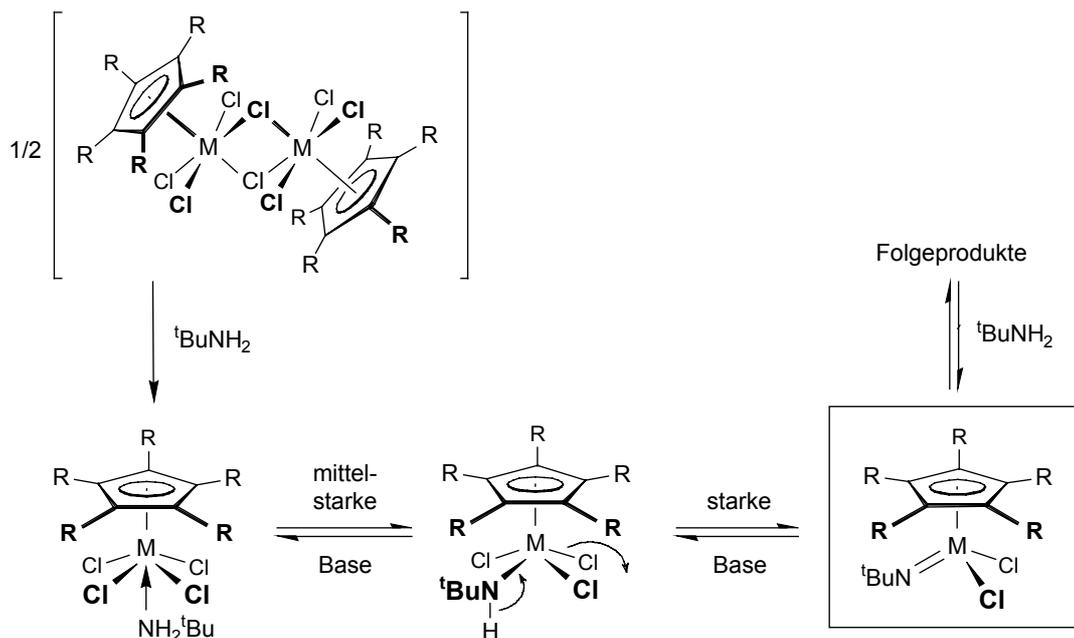
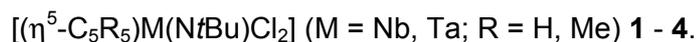


Abb. 12: Möglicher Reaktionsverlauf bei der Synthese der Halbsandwich-Komplexe



Tatsächlich gelingt auf diesem Weg durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4]$ mit drei Äquivalenten $t\text{BuNH}_2$ bei -40°C in Methylenchlorid die Herstellung des zeitgleich zu der vorliegenden Arbeit von V.C. Gibson beschriebenen Komplexes **1** in sehr guten Ausbeuten. Nach Sublimation im Hochvakuum und Kristallisation aus *n*-Hexan wird **1** in Form gelb-orangefarbener Einkristalle erhalten.

Eine allgemeingültige Arbeitsvorschrift für die Synthese der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4** ließ sich jedoch nicht formulieren. Für jeden dieser Komplexe musste eine individuelle Syntheseroute erarbeitet werden. Dabei bewährten sich die Lithiumamide $\text{LiNH}t\text{Bu}$ und $\text{LiN}t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ als Hilfsbase, ohne als Nucleophile anzugreifen. Die Ergebnisse sind in Abb. 13 zusammengefasst.

Bei der elektronenreicheren Tantalverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]_2$ reicht die Basizität des freien Amins nicht mehr aus für die Dehydrohalogenierung der Amidovorstufen. Die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **2** 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. Durch Sublimation bei maximal 70°C Ölbadtemperatur kann der hexanlösliche gelbe Feststoff analysenrein gewonnen werden. Die Verbindung wurde bereits von P. Paetzold

beschrieben [54]. Er erhält **2** aus 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 $t\text{BuN}=\text{BN}t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$.

Auch $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **3** lässt sich entsprechend nur noch in Gegenwart eines Überschusses an $t\text{BuNH}_2$ oder noch selektiver durch Verwendung von $\text{LiNH}t\text{Bu}$ als Hilfsbase synthetisieren. Die Verbindung, ein mikrokristallines, orangefarbenes Pulver, wird am besten durch Sublimation im Hochvakuum gereinigt.

Dagegen werden bereits zwei Äquivalente $\text{LiN}t\text{Bu}(\text{SiMe}_3)$ für die Synthese des sterisch stärker abgeschirmten und noch elektronenreicheren Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **4** benötigt. Auf einer ganz anderen Route gelangen *P. Royo et. al.* am Ende dieser Arbeit die Synthese dieser Verbindung [64]. Sie gelangen in umgekehrter Reaktionsfolge ausgehend von dem bis-amidierten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})_2]$ und anschließender Substitution der Amido- gegen Chloroliganden zu **4**. Dazu wird $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit mehr als zwei Äquivalenten $\text{LiNH}t\text{Bu}$ zur Reaktion gebracht und anschließend mit einem Überschuss an SiClMe_3 umgesetzt.

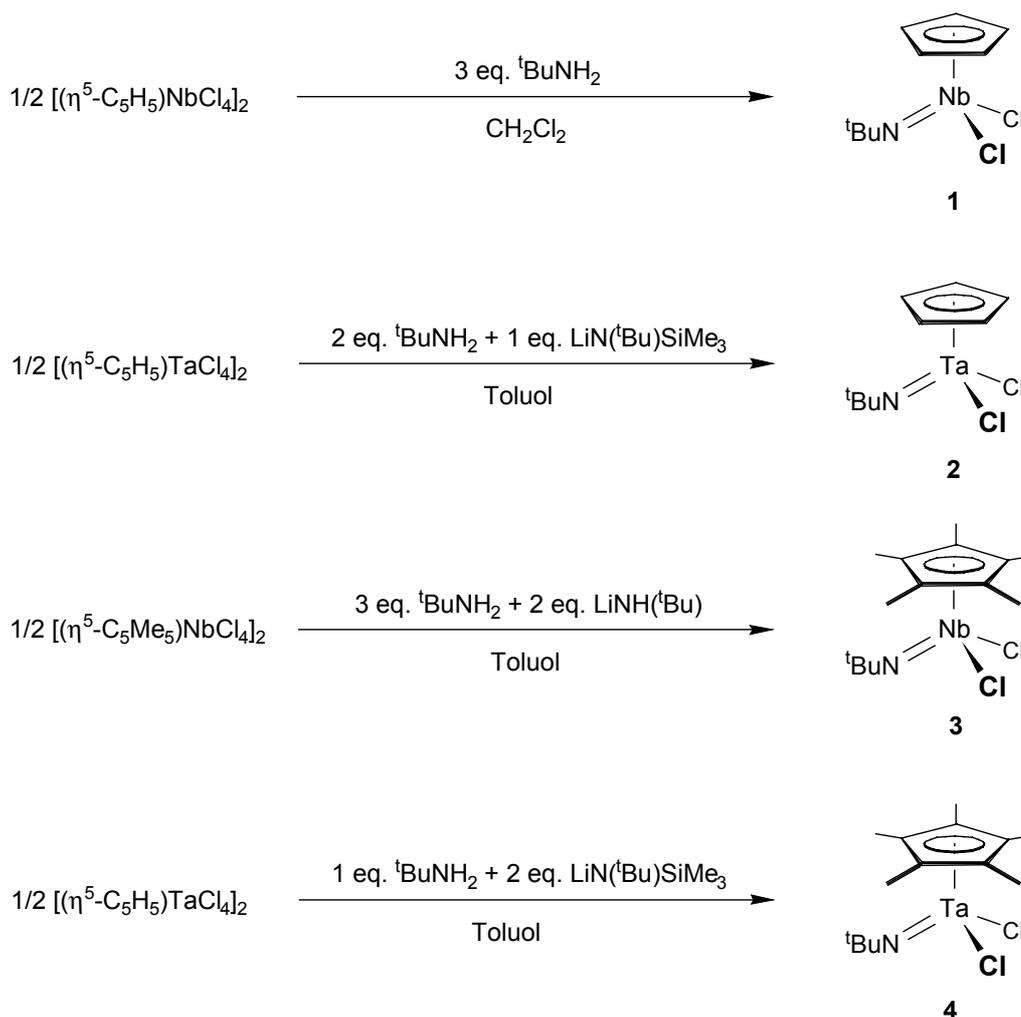


Abb. 13: Synthese der d^0 -Imidokomplexe mit Halbsandwichstruktur: **1**, **2**, **3**, und **4**

Die Beobachtung, dass in einigen Fällen auch ein großer Überschuss an $t\text{BuNH}_2$ zum Produkt führt, spricht dafür, dass die Bildung der Halbsandwich-Imido-Komplexe aus den entsprechenden Chloro-substituierten Vorgängern über miteinander im Gleichgewicht stehende Zwischenstufen verläuft. Ein besonderes Augenmerk galt dabei den Reaktionsbedingungen. Diese sind derart zu wählen, dass einerseits die Reduktion der Startverbindungen vermieden wird - beobachtbar etwa bei der direkten Umsetzung von **1** mit Lithiumamiden - andererseits aber keine Folgereaktionen der koordinativ und elektronisch ungesättigten 16 VE-Zielverbindungen eintreten. Letztere reagieren teilweise mit überschüssigem $t\text{BuNH}_2$ weiter zu noch nicht näher charakterisierten Diamido- und Amido(imido)-Spezies.

Die Zusammensetzung der Verbindungen **1** - **4** ist durch Elementaranalysen und EI-Massenspektroskopie belegt. Die spektroskopischen Daten (^1H -, ^{13}C -NMR, IR, MS) von **1** - **4** stehen im Einklang mit einer monomeren, pseudotetraedrischen Halbsandwich-Struktur [23m]. Die von V.C. Gibson durchgeführte Kristallstrukturanalyse von **1** bestätigt diesen Befund. Der Winkel Nb-N-C(CH₃)₃ von 170.0° sowie die gemessene Bindungslänge von 1.752 Å, die im Bereich einer Dreifachbindung [23b, 65] liegt, deuten darauf hin, dass der Imidoligand als Sechs-Elektronendonator fungiert.

Ebenso wie in den Metallocen(dichloriden) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ (M = Ti, Zr, Hf) kommt das d⁰-Metallzentrum in den Komplexen **1** - **4** auf eine Bilanz von 16 Valenzelektronen (VE).

Die sterisch weniger belasteten Komplexe **1** und **2** reagieren folglich mit Lewis-Basen, wie z.B. Phosphanen [23m] unter Koordinationsaufweitung zu 18-VE-Komplexen. Hier zeigen sich erste Gegensätze zu Reaktionen der metallorganischen Lewis-Säuren vom Typ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})]^{2+}$ (M = Nb, Ta; Koordinationszahl 4) im Vergleich zu ihren elektronisch verwandten Pendants $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^{2+}$ (M = Zr, Hf; Koordinationszahl 6). Eine entsprechende Reaktion gehen die elektronisch verwandten, jedoch sterisch stärker abgeschirmten Zirkonium- und Hafnium-Komplexe nicht ein.

2 Nucleophile Substitution an Halbsandwich-Imidodichloriden

2.1 Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Me}_2]$

(M = Nb **5**; M = Ta **6**)

Alkylierungsreaktionen an Oxokomplexen der VI. Nebengruppe, beispielsweise Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}]$ mit Grignardreagenzien, verlaufen unselektiv und unter Reduktion des Metallzentrums [66]. Dagegen gelingt die Organylierung von Imidokomplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NfBu})_2\text{Cl}]$ (M = Mo, W; R = H, Me) mit carbanoiden Reagenzien ohne Nebenreaktionen [67].

Auch die Dimethylverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Me}_2]$ **5** lässt sich durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **3** mit Methylmagnesiumiodid in Ether als gelber, extrem luft- und hydrolyseempfindlicher, wachsartiger Feststoff gewinnen (Abb. 14). Die Verbindung löst sich selbst bei -80°C sehr gut in *n*-Pentan. Eine Reinigung durch Sublimation ist aufgrund der hohen thermischen Empfindlichkeit nicht möglich. Die Identifizierung stützt sich daher auf NMR-spektroskopische Daten. Danach weist **5** eine pseudotetraedrische Komplexstruktur mit äquivalenten Methylprotonen auf.

Die Methylierung des Tantalanalogs **4** liefert ebenfalls in glatter Reaktion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Me}_2]$ **6**. Die spektroskopischen Daten der thermisch empfindlichen Verbindung sind identisch mit denen des von *J.E. Bercaw* hergestellten Produkts [23k]. Er konnte **6** über die Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$ und 1.5 Äquivalenten LiNHfBu erhalten. Dabei reagiert die Amido-Zwischenstufe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NHfBu})(\text{CH}_3)_3]$ unter Abspaltung von Methan zum Endprodukt weiter.

Bei der Sublimation zersetzt sich $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Me}_2]$ **6** ab 45°C im Hochvakuum ($6 \cdot 10^{-3}$ mbar) zu einer bisher nicht eindeutig identifizierten neuen Verbindung. Die Inäquivalenz der Methylprotonen am C_5 -Ring und deren Aufspaltungsmuster im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum legen die Bildung eines Fulvenkomplexes nahe. Deren Bildung aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Vorstufen ist in der Literatur gut dokumentiert [68].

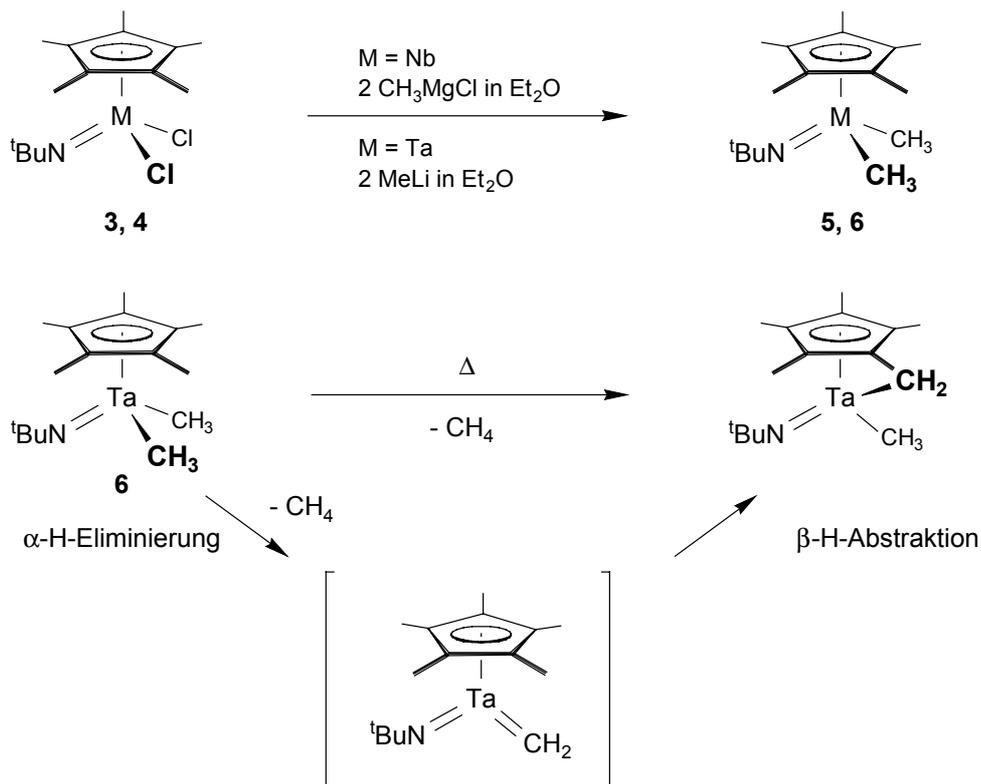


Abb. 14: Darstellung der Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{Me}_2]$ (M = Nb **5**; M = Ta **6**) sowie die mögliche Entstehung eines Fulvenkomplexes durch thermolytische CH_4 -Abspaltung an **6**.

2.2 Darstellung der Metallocen-Imide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{Cl}]$

(R = H, M = Nb **7**; M = Ta **8**) (R = Me, M = Nb **9**; M = Ta **10**)

und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NtBu})\text{CH}_3]$ (M = Nb **11**; M = Ta **12**)

Komplexe mit der Baueinheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{NtBu})]^+$ (M = Nb, Ta) sind isolobal zu den in der eigenen Arbeitsgruppe synthetisierten Verbindungen der VI. Nebengruppe mit der Einheit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NtBu})_2]^+$ (M = Mo, W) [29, 57]. Einen weiteren Anreiz, nach geeigneten Vorläufern mit dieser Struktureinheit zu forschen, lieferte die elektronische Verwandtschaft zu dem hochreaktiven, neutralen Zirkonocen-Imido-Fragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{NtBu})]$ [69]. Der Imidoligand dieser von *R.G. Bergman* als THF-Komplex charakterisierten Verbindung [70] zeigt eine ausgeprägte Fähigkeit zu Cycloadditionsreaktionen mit Alkinen und Allenen.

Geeignete Vorstufen für derartige kationische Komplexfragmente der V. Nebengruppe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{NfBu})]^+$ (M = Nb, Ta)) sollten die Chlor- oder die Methyl-substituierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{M}(\text{NfBu})\text{X}]$ (X = Cl, Me) sein. Deren Synthese wird im folgenden beschrieben.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **7** entsteht bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** mit einem Äquivalent NaC_5H_5 in Dimethoxyethan (DME). Nach sublimativer Reinigung fällt **7** als gelber in allen gängigen Solventien löslicher Feststoff an. Ein weitaus effizienterer Zugang zu **7** ist die Umsetzung von $[\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ mit zwei Äquivalenten NaC_5H_5 in THF. Durch nucleophile Substitution zweier Chloro- gegen Cyclopentadienyl-Liganden und Verdrängung der Pyridin-Liganden wird die oktaedrische Konstitution am Zentralatom zugunsten einer pseudotetraedrischen aufgegeben (Abb. 15). Die glatte Bildung von **7** über diese Route ist umso erstaunlicher, da bei der Verwendung nur eines Äquivalents NaC_5H_5 lediglich eine komplexe Reaktionsmischung aus mehreren, nicht näher charakterisierten Produkten entsteht. Das lässt darauf schließen, dass nucleophile Substitutionsreaktionen am pseudotetraedrischen Halbsandwich-Komplex **1**, der vermutlich als Zwischenstufe durchlaufen wird, rascher erfolgen als der erste Reaktionsschritt der Substitution einer Chlorofunktion und der Verdrängung der neutralen Pyridinliganden.

Bei der Synthese ist die Reaktionstemperatur stets exakt zu kontrollieren, um unerwünschte Redoxreaktionen zu vermeiden. Unabhängig von den eigenen Arbeiten wurde über die Synthese, Struktur und Reaktivität von **7** berichtet [71]. *M.L.H. Green* et al. gelangten ausgehend von **1** und einem Äquivalent NaC_5H_5 in THF zu dem Komplex.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **8** ist analog zu **7** über zwei Routen herstellbar: Zum einen ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **2** und einem Äquivalent NaC_5H_5 oder über die entsprechende Pyridinkomplex-Vorstufe $[\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ und zwei Äquivalenten NaC_5H_5 . Die chiralen Metallocen-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M = Nb **9**; M = Ta **10**) lassen sich in racemischer Form durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **1**, M = Ta **2**) mit einem Äquivalent NaC_5Me_5 gewinnen. Höhere Ausbeuten lassen sich jedoch erzielen, wenn das sterisch weniger anspruchsvollere Nucleophil NaC_5H_5 erst im zweiten Schritt eingeführt wird und folglich die $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **3**, M = Ta **4**) als Edukte dienen.

Die chlorofunktionellen Metallocen-Imide **7** und **8** lassen sich durch Transmetallierung mit Methyllithium in Diethylether in die entsprechenden alkylierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ **11** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ **12** überführen. Bei den metallorganischen Produkten handelt es sich um gelbe, viskose Öle, die anders als die zweifach methylierten Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **5**, $\text{M} = \text{Ta}$ **6**) die nötige termische Stabilität und Flüchtigkeit besitzen, um durch Hochvakuumkondensation analysenrein isoliert zu werden.

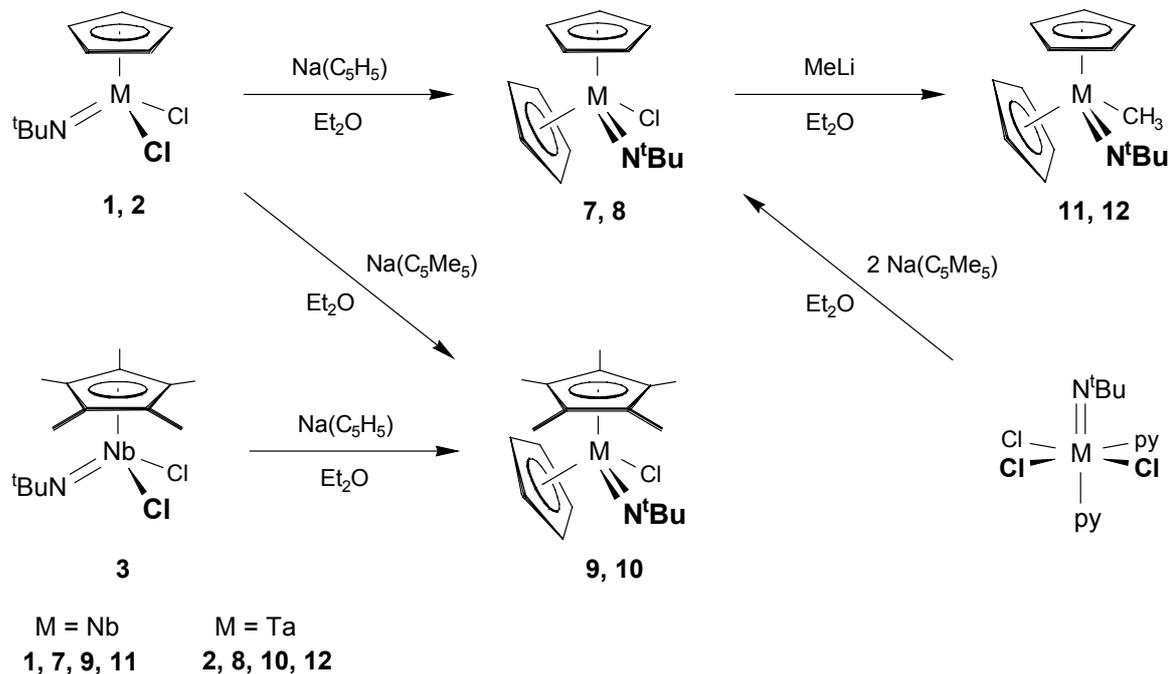


Abb. 15: Darstellung der Verbindungen **7** – **12**

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **7** – **12** weisen unabhängig von der Messtemperatur im ^1H -NMR- und im ^{13}C -NMR-Spektrum zwei η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Liganden auf. Dies bedeutet, dass der $[\text{NR}]^{2-}$ -Ligand lediglich vier von sechs möglichen Elektronen zur Gesamtbilanz von 18 Valenzelektronen am Metallzentrum beiträgt. Röntgenspektroskopische Untersuchungen von *M.L.H. Green* an **7** sprechen scheinbar gegen diese Annahme [71]. Für den Nb-N-Abstand werden in zwei unabhängigen Molekülen 1.789 Å und 1.737 Å gefunden; die Nb-N-C(CMe₃)-Winkel betragen 173.6° und 179.4°: Diese Werte unterscheiden sich nicht signifikant von denen des 16 VE-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1**, bei dem die Imido-Einheit jedoch als sechs-Elektronendonator fungiert (Nb-N-Abstand: 1.744(3) Å und 1.752(3) Å; Nb-N-C(CMe₃)-Winkel: 172.5(3)° und 170.0(3)°). Quantenmechanische Untersuchungen zeigen

allerdings, dass ein nichtbindendes Elektronenpaar am Stickstoff in elektronisch gesättigten Komplexen nicht automatisch zu einer Abwinklung der M–N–C-Bindungsachse führen muss [72]. In dem ebenfalls von *M.L.H. Green* et al. synthetisierten Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)]$ [73] führt die elektronische Sättigung des Metallzentrums durch zwei η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Liganden und einen Imido-Liganden dazu, dass der dritte C_5H_5 -Ring nur eine Haptizität von eins erreicht. Die Koaleszenztemperatur, bei der die drei Cyclopentadienyl-Liganden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum äquivalent werden, liegt bei 353 K in CD_2Cl_2 .

Eine niedrigere M–N-Bindungsordnung in den Komplexen **7** bis **12** im Vergleich zu der der jeweiligen Edukte schlägt sich auch in den IR-spektroskopischen Daten nieder: Im Vergleich zu den Halbsandwich-Imido-Vorläufern sind die Banden der Valenzschwingung $\nu(\text{M}=\text{NC})$ der Metallocene geringfügig zu tieferen Wellenzahlen verschoben (vgl. Tab. 1) [74].

Verbindung	$\delta(\text{C}_\alpha)$	$\delta(\text{C}_\beta)$	$\Delta\delta^a$	$\nu(\text{M}=\text{NC})^b$
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 1	69.96	30.32	39.64	1244
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 3	69.61	31.19	38.42	1236
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Me}_2]$ 5	65.86	32.61	33.25	n.b.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 7	70.24	29.86	40.38	1240
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 9	69.65	31.37	38.38	1228
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ 11	66.91	30.46	36.45	1248
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 2	66.43	32.15	34.28	1272
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 4	66.07	32.83	33.24	1272
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Me}_2]$ 6	64.12	33.78	30.34	1280
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 8	66.81	31.62	35.19	1268
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 10	66.39	32.75	33.64	1252
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ 12	65.02	31.76	33.26	1277

^a $\text{C}_\alpha = \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_\beta = \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, $\Delta\delta = \delta(\text{C}_\alpha) - \delta(\text{C}_\beta)$ (in ppm), ^b Nujol-Verreibung (in cm^{-1})

Tab. 1: Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten von **1** bis **12**

Als weiteres Kriterium für die Beurteilung der M–N-Bindungsordnung wurde die Differenz $\Delta\delta$ der chemischen Verschiebung zwischen quartärem und primärem Kohlenstoffatom der *tert.*-Butyl-Imidogruppe vorgeschlagen [75]. Da die Lewis-Acidität am Metallzentrum direkt

den Grad der Abschirmung des quartären Kohlenstoffatoms der Imidofunktion bedingt, kann die Differenz $\Delta\delta$ als qualitatives Maß für die Elektronendichte am Stickstoffatom und damit auch am Metallzentrum dienen. Wie Tabelle 1 verdeutlicht, verringern sich tatsächlich bei gleicher Ligandensphäre die $\Delta\delta$ -Werte mit zunehmendem Ionenradius von Niob zu Tantal, d.h. in erster Näherung mit abnehmender Elektronegativität des Metalls. Auch der +I-Effekt von Alkylsubstituenten wird anhand der $\Delta\delta$ -Werte deutlich: Erfolgt etwa an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **7** die Substitution des Chloro- gegen einen Methyl-Liganden, sinkt der $\Delta\delta$ -Wert von 40.38 auf 36.45. Ein Vergleich beispielsweise der Verbindungen **1** und **7** oder **3** und **9**, die trotz unterschiedlicher Koordinationssphäre und damit auch unterschiedlicher M-N-Bindungsverhältnisse ähnliche $\Delta\delta$ -Werte aufweisen, zeigt jedoch die Grenzen dieser Methode auf. Die induktiven Effekte des Metallzentrums werden offensichtlich durch die verschiedenen Anisotropieeffekte der jeweils benachbarten Liganden überkompensiert.

3 Reduktion von Nb(V)- und Ta(V)-Imiden

3.1 Darstellung der d¹-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-NtBu})\text{Cl}]_2$ (M = Nb **13**, Ta **14**) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-NtBu})]_2$ **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-NtBu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **16**

d¹-konfigurierte Cyclopentadienyl-Imido-Komplexe des Niobs und Tantals waren zu Beginn dieser Arbeiten noch nicht bekannt und sollten daher im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden. Lediglich einige niedervalente Verbindungen der V. Nebengruppe wurden bislang untersucht: V.C. Gibson konnte beispielsweise durch Reduktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NAr})\text{Cl}_2]$ mit Magnesium die d²-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NAr})(\text{PMe}_3)_2]$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) darstellen [76]. F. Preuss et. al. synthetisierten ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ beziehungsweise $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NtBu})(\text{tBu})(\text{OtBu})]$ die Chloro-beziehungsweise Imido-verbrückten d¹-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NtBu})(\mu\text{-Cl})]_2$ sowie $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\mu\text{-NtBu})(\text{OtBu})]_2$ [77].

Spannend war die Frage, ob die d¹-Komplexe para- oder diamagnetisch sein würden. Beispiele gibt es in der Literatur für beides. Während $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{NtBu})(\mu\text{-Cl})]_2$ paramagnetisch ist, liegt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\mu\text{-NtBu})(\text{OtBu})]_2$ dank Spinpaarung als diamagnetische Verbindung vor. Auch der von V.C. Gibson dargestellte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\mu\text{-NAr})]_2(\mu\text{-Me})$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) ist paramagnetisch [78].

Werden die beiden d^0 -Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** beziehungsweise $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **2** mit Na/Hg in THF beziehungsweise mit C_8K in Toluol umgesetzt, können in etwa 80%-iger Ausbeute die d^1 -Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ **13** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ **14** gewonnen werden (vgl. Abb. 16). Isolieren lassen sich tiefrote Kristallnadeln, die sich in polaren oder aromatischen Lösungsmitteln lösen, in aliphatischen, unpolaren Lösungsmitteln dagegen unlöslich sind. **13** und **14** sind diamagnetische Verbindungen, die sich vermutlich durch Spinpaarung der radikalischen Zwischenstufen bilden. Die dinukleare Struktur wird durch die Massenspektren untermauert.

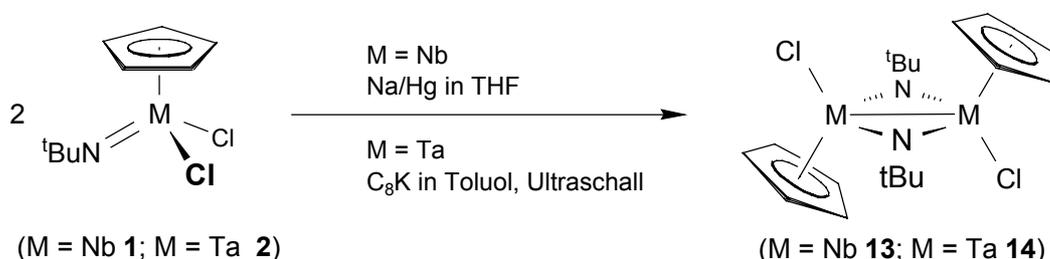


Abb. 16: Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-N}t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Nb } \mathbf{13}$, $\text{Ta } \mathbf{14}$)

Dass nicht wie bei *anti*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{N}t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})_2]$ die Chloroliganden sondern wie bei *syn*- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\mu\text{-N}t\text{Bu})(\text{O}t\text{Bu})_2]$ [77] die Imidofunktion dabei als Brücke zwischen den Metallzentren fungiert, legen die IR-Spektren von **13** und **14** nahe. Die für terminale Imido-Einheiten typische (M=N)-Valenzschwingung als intensitätsstarke Absorptionsbande im Bereich zwischen 1220 und 1300 cm^{-1} fehlt. Dagegen wird eine neue Bande bei jeweils 1184 cm^{-1} beobachtet. Sie der verbrückenden Imidofunktion zuzuordnen, ist aufgrund der Vergleichbarkeit mit den strukturell charakterisierten Zweikernkomplexen vom Typ $[\text{RMo}(\text{N}t\text{Bu})(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2]$ ($\text{R} = \text{Alkyl}, \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5, \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) [79] plausibel. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen Signale für chemisch äquivalente C_5H_5 - und $t\text{Butyl}$ -Protonen, wobei letztere um rund 0.5 ppm (für Niob) bzw. um 0.2 ppm (für Tantal) tieffeldverschoben gegenüber denen der Edukte sind.

Künftige Arbeiten müssen darüber hinaus noch klären, ob **13** und **14** wie die analoge V-Verbindung als *anti*-Isomer oder als *syn*-Isomer vorliegen (vgl. Abb. 17).

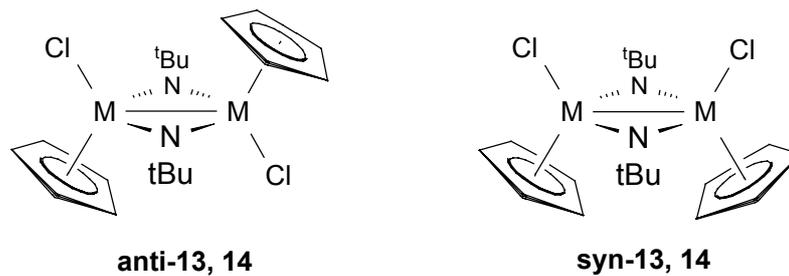


Abb. 17: Mögliche *syn*- und *anti*-Konstitution bei **13** und **14** (M = Nb, Ta)

Angesichts des unterschiedlichen magnetischen Verhaltens der dimeren Halbsandwich-Niob- und -Tantal Komplexe einerseits und der entsprechenden Vanadiumkomplexe andererseits, war es interessant, ausgehend von den Metallocenverbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb **7**; M = Ta **8**) d^1 -Komplexe herzustellen. Die entsprechende d^1 -Vanadiumverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{V}(\text{NR}')]_2$ (R = Me, H; R' = Me, Ph, 2,6-Me₂C₆H₃, SiMe₃), die ausgehend von d^3 -Vanadocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]$ durch oxidative Addition mit Aziden [55a, b, d] oder Bis(trimethylsilyl)diazonen [80] entsteht, ist paramagnetisch und liegt monomer vor.

Im Gegensatz dazu liefert die Reduktion von **7** bzw. **8** mit Na/Hg in THF bzw. C₈K in Toluol in guten Ausbeuten die dimeren, diamagnetischen d^1 -Metallocene $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-N}t\text{Bu})]_2$ **15** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-N}t\text{Bu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **16**. Deren dimere Struktur ist durch einen Molpeak im Massenspektrum belegt. Die bei Raumtemperatur chemisch äquivalenten $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ - und *t*Butyl-Protonen sprechen für eine hohe Molekülsymmetrie. **15** und **16** könnten strukturell vergleichbar sein mit dem d^0 -Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\mu\text{-NAr})]_2$ (Ar = 4-CMe₃C₆H₄) [70], der laut Röntgenstrukturuntersuchung symmetrische Imidobrücken besitzt (Abb. 18 Strukturvorschlag **A**).

Entsprechend liefert die Tantal-Verbindung **16** im IR-Spektrum eine Bande bei 1170 cm^{-1} , die typisch ist für verbrückende Imidoeinheiten (siehe IR-Spektren der Verbindungen **13** und **14**). Anders verhält es sich bei dem analogen Niob-Komplex **15**. Hier tritt im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1244 cm^{-1} auf, die terminalen Imidoliganden zugeordnet werden kann. Zumindest für **15** muss daher aufgrund der spektroskopischen Daten der Strukturvorschlag **B** mit nicht Ligand-unterstützter Metall-Metall-Bindung und endständigen Imidogruppen in Betracht gezogen werden.

Einen Hinweis darauf, dass die scheinbar hohe Molekülsymmetrie von **15** und **16** lediglich die Folge einer raschen Ligandenfluktuation ist, liefern bei -20 °C aufgenommene ¹H-

NMR-Spektren (200 MHz). Diese zeigen für die C_5H_5 -Signale eine beginnende Linienverbreiterung.

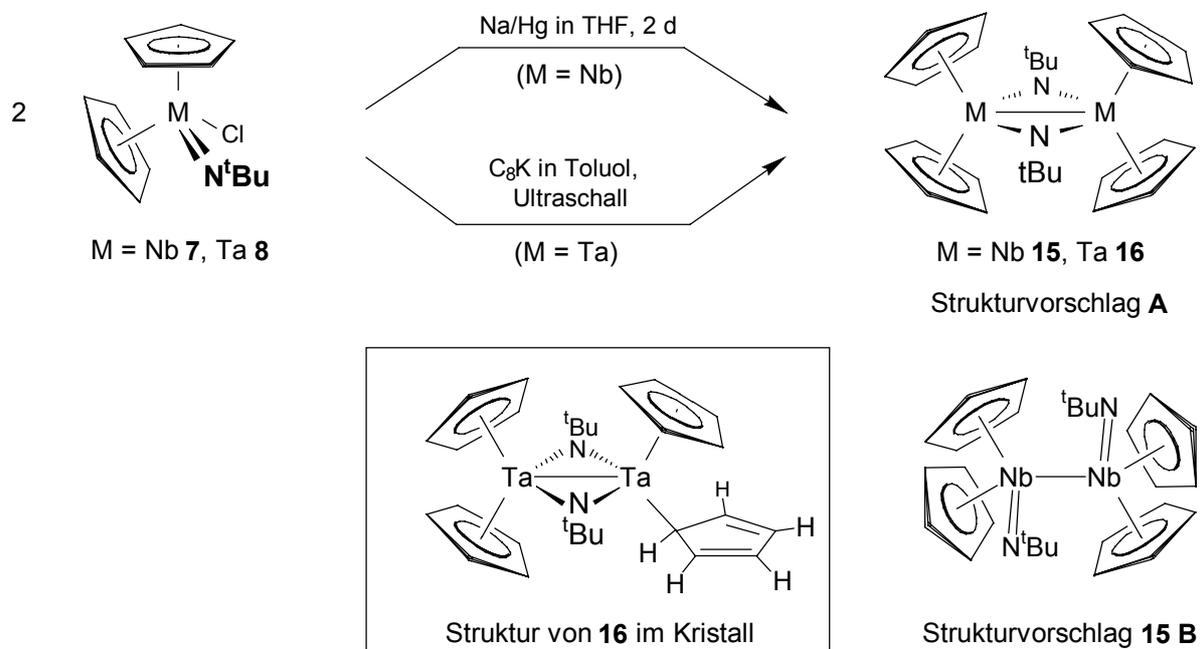


Abb. 18: Darstellung von $\left[\left\{ \left(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 \right)_2 \text{Nb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu}) \right\}_2 \right]$ **15** und $\left[\left(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5 \right)_2 \text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2 \text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5) \right]$ **16**

3.2 Molekülstruktur von $\left[\left(\text{C}_5\text{H}_5 \right)_2 \text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu}) \right]_2$ **16** im Kristall

Zur Klärung der strukturellen Verhältnisse in den d^1 -Metallocen-Komplexen wurde von **16** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt [81]. Einkristalle bilden sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung **16** in Benzol/Hexan (2:1) auf 5 °C.

Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abb. 19 dargestellt. Die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel sind in Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Wie Abb. 19 zeigt, liegt Komplex **16** in der aufgrund der spektroskopischen Daten vermuteten dimeren Struktur vor. Die beiden Tantalatome sind pseudotetraedrisch von jeweils vier Liganden umgeben. Allerdings sind in **16** die C_5H_5 -Liganden nicht äquivalent. Während am Ta(2)-Zentrum beide Cp-Liganden η^5 -koordiniert sind, ist einer der beiden

Cp-Ringe am Ta(1)-Atom σ -gebunden. Entsprechend der Inäquivalenz der beiden Metallzentren sind die Imidobrücken im planaren Ta₂(μ -N)₂-Ring nicht symmetrisch.

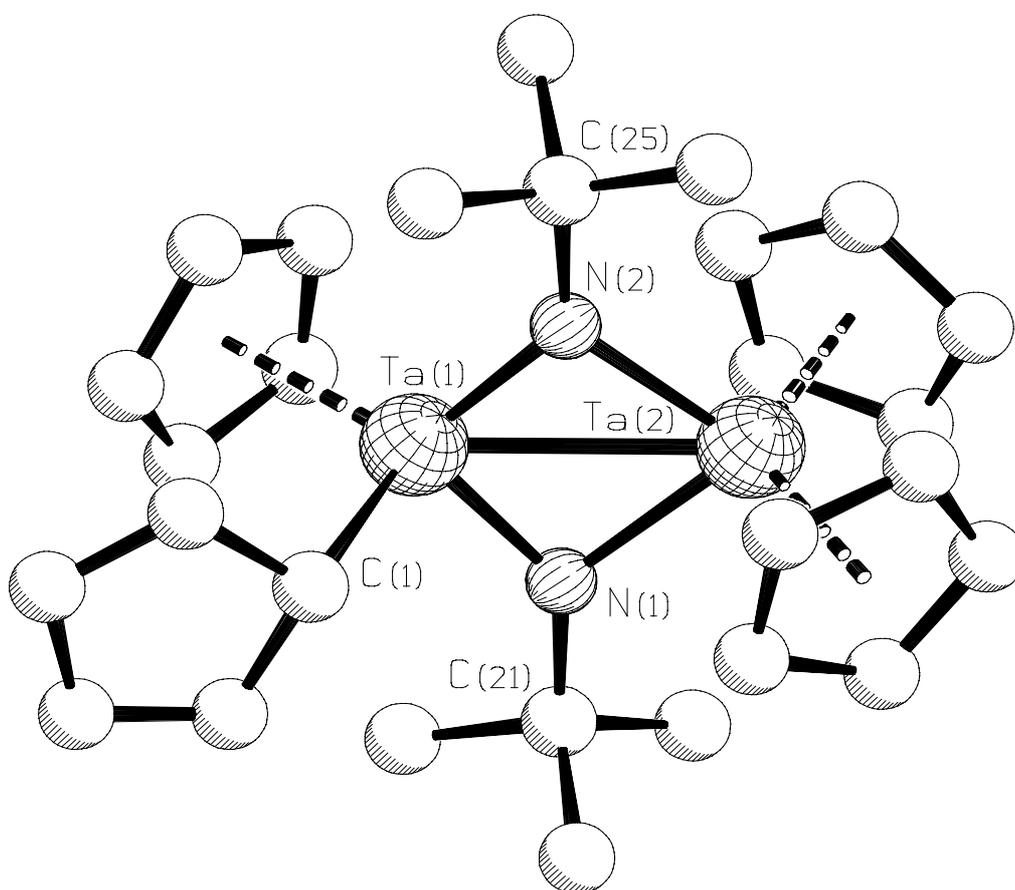


Abb. 19: Molekülstruktur von **16**

Die Abstände Ta(1)–N(1) und Ta(1)–N(2) sind mit rund 1.91 Å bzw. 1.93 Å um mehr als 0.2 Å kürzer als die Abstände Ta(2)–N(1) und Ta(2)–N(2). Offensichtlich ist die starke π -Wechselwirkung der Imidoliganden mit Ta(1) dafür verantwortlich, dass einer der beiden Cp-Liganden aus der η^5 - in die σ -Koordination gedrängt wird. Der Abstand Ta(1)–Ta(2) in **16** beträgt 2.84 Å. Das sind zirka 0.13 Å mehr als beispielsweise im d¹-Molybdän-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NtBu})(\mu\text{-NtBu})_2]$ [79]. Nach G. Wilkinson [146] ist der Bindungswinkel am Stickstoffatom eines verbrückenden Imidoliganden ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen einer Metall-Metall-Bindung. Liegt der Winkel im Bereich zwischen 78° und 84°, so ist eine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallzentren möglich. Winkel größer 94° lassen hingegen eine solche nicht mehr zu.

Die Winkel Ta(1)–N(1)–Ta(2) bzw. Ta(1)–N(2)–Ta(2) liegen mit 88.7° bzw. 88.3° in einem Grenzbereich, so dass insgesamt von einer schwachen Ta-Ta-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Die zum Diamagnetismus führende Spinpaarung an den Tantalatomen erfolgt danach entweder durch direkte Wechselwirkung geeigneter Metallorbitale oder unter Beteiligung der Imidoliganden durch zweifache Spinpolarisation.

Ta(1)–N(1)	1.907(5)	Ta(1)–Ta(2)	2.8382(8)	C(2)–C(3)	1.339(12)
Ta(1)–N(2)	1.930(5)	N(1)–C(21)	1.508(8)	C(3)–C(4)	1.436(11)
Ta(2)–N(2)	2.139(5)	N(2)–C(25)	1.526(8)	C(4)–C(5)	1.353(10)
Ta(2)–N(1)	2.144(5)	C(1)–C(2)	1.454(11)		
Ta(1)–C(1)	2.354(7)	C(1)–C(5)	1.466(10)		

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von **16**

N(1)–Ta(1)–N(2)	97.4(2)	N(1)–Ta(1)–Ta(2)	49.05(14)
N(1)–Ta(2)–N(2)	84.7(2)	N(2)–Ta(1)–Ta(2)	48.9(2)
Ta(1)–N(1)–Ta(2)	88.7(2)	C(1)–Ta(1)–Ta(2)	111.5(2)
Ta(1)–N(2)–Ta(2)	88.3(2)	C(21)–N(1)–Ta(1)	138.7(4)
N(1)–Ta(1)–C(1)	101.2(3)	C(21)–N(1)–Ta(2)	132.6(4)
N(2)–Ta(1)–C(1)	99.7(2)	C(25)–N(2)–Ta(1)	136.9(4)

Tab. 3: Ausgewählte Bindungswinkel (in °) von **16**

II. Halbsandwich-Imido-Ylidkomplexe

Seit ihrer ersten Synthese in den 80er Jahren [23k] haben Wissenschaftler für die Halbsandwich-Imidokomplexe der V. Nebengruppe ein den Metallocenen der IV. Nebengruppe vergleichbares chemisches Verhalten diskutiert [82]. Zugeschrieben wurde dies der isolobalen Verwandtschaft zwischen den Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^{2+}$ (M = Zr, Hf) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NR}')_2]^{2+}$ (M = Nb, Ta). Diese Isolobal-Beziehung, die auf die Reihe der Diimidofragmente der VI. Nebengruppe ($[\text{M}(\text{NR}')_2]^{2+}$ (M = Mo, W)) ausgedehnt werden kann, ist durch molekularorbitalsymmetrische Betrachtungen belegt [23m, 37] und steht im Einklang mit zahlreichen Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität dieser Verbindungen [38, 79, 83]. Dennoch hat die chemische Verwandtschaft ihre Grenzen: Die Hoffnung, Halbsandwich-Imidokomplexe der V. Nebengruppe und ihre Verwandten ebenso erfolgreich wie die Metallocene der IV. Nebengruppe bei der Olefinpolymerisation einzusetzen, erfüllte sich meist nicht [84]. So sind Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NR}')\text{Cl}_2]$ (M = Nb, Ta; R = H, Me; R' = *t*Bu, 2,6-diisopropyl) in Gegenwart von MAO keine Olefin-Polymerisationskatalysatoren [85]. *J.M. Stryker* et. al. fanden jedoch einige positive Beispiele: So polymerisiert das System $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NSi}^i\text{tBu}_3)\text{Cl}_2]$ / MAO zumindest Ethylen. Und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NR}')(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ (R' = 2,6-diisopropylphenyl) etwa polymerisiert Ethylen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [86].

Im Rahmen dieser Arbeit sollten bislang unbekannte Halbsandwichimido-Komplexe des Niobs und Tantals mit Phosphorylidliganden synthetisiert werden und mit den in der eigenen Arbeitsgruppe gut untersuchten Diimidoylid-Komplexen der VI. Nebengruppe sowie den von *G. Erker* beschriebenen Metallocenderivaten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr, Hf) verglichen werden.

Bei Aufnahme der eigenen Untersuchungen lagen lediglich wenige Studien - meist beschränkt auf tetravalente Metallocenderivate des Urans und Zirkoniums [18f, 21b] - zu Methylene phosphoranyl-Komplexen vor. Erste Reaktivitätsstudien von Übergangsmetall-substituierten Yliden, zum Beispiel $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CHPPH}_3)\text{R}]$ (M = Ti, Zr, Hf; R = alkyl), gegenüber Carbonylverbindungen wurden von *G. Erker* durchgeführt [17].

Arbeiten in der eigenen Gruppe zeigen zudem, dass Metallo-Ylide ein vielversprechendes Werkzeug in der Organischen Synthese sein können. So sind beispielsweise α -Phosphonio(methylen)-Imidokomplexe des Typs $[\text{M}(\text{N}^i\text{tBu})_2(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Mo, W)

dazu geeignet, die C-O-Bindung in „axial-prostereogenen“ Biaryllactonen unter Ringerweiterung und Verdrillung an der Molekülachse zu spalten [87].

1 Darstellung von Halbsandwich-Imido- α -Phosponio(methyliden)-Komplexen

1.1 Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, M = Ta **18**) und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)_2]$ **19**

Die d^0 -Imido-Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **1**, Ta **2**) sind formal 16-Elektronenspezies und weisen in der MCl_2 -Ebene ein unbesetztes LUMO auf, das vorwiegend d_{z^2} -Charakter besitzt [23m]. Aufgrund quantenmechanischer und elektronischer Überlegungen sollte das Metallzentrum deshalb Lewisbasen binden und so 18-Elektronenkomplexe ausbilden. Tatsächlich konnten *V.C. Gibson et al.* dies durch die Synthese von Addukten mit tertiären Phosphanen und deren röntgenstrukturanalytischer Charakterisierung belegen [23m].

Die zu **1** und **2** isolobalen Lewis-Säuren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2]$ (M = Zr, Hf) und $[\text{M}(\text{NfBu})_2\text{Cl}_2]$ (M = Mo, W) reagieren entsprechend mit dem Zwei-Elektronendonator $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ unter Adduktbildung: Die Ylidkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}(\text{CH}_2\text{-PPh}_3)]^+[\text{Cl}]^-$ (M = Zr, Hf) beziehungsweise $[\text{M}(\text{NfBu})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{-PPh}_3)]$ (M = Mo, W) entstehen. Diese wiederum liefern mit weiteren Äquivalenten des „Wittig-Reagenz“ unter formaler Abspaltung von HCl α -Phosponio(methyliden)-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Ti, Zr, Hf) bzw. $[\text{M}(\text{NfBu})_2(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Mo, W) [19a, 19d, 40, 88].

Dagegen entsteht bei der äquimolareren Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** mit $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ in Benzol ein 1:1:1-Gemisch aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17**, dem Edukt und $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}$. Ein Ylid-Addukt - analog der Resultate bei den Diimiden der VI. Nebengruppe - wurde nicht beobachtet. Offenbar verläuft die Dehydrohalogenierung an dem intermediär entstehenden Ylidkomplex **A** (vgl. Abb. 20) wesentlich schneller als die Adduktbildung selbst.

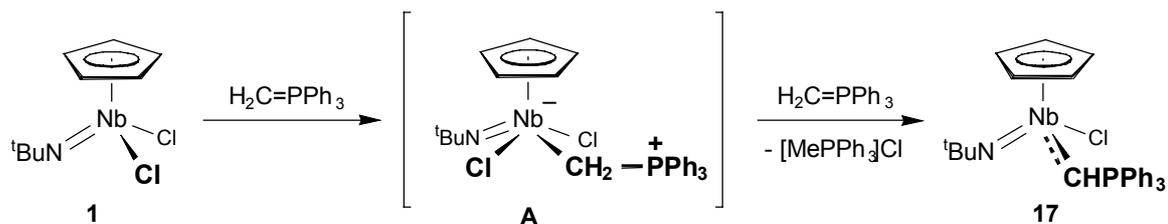


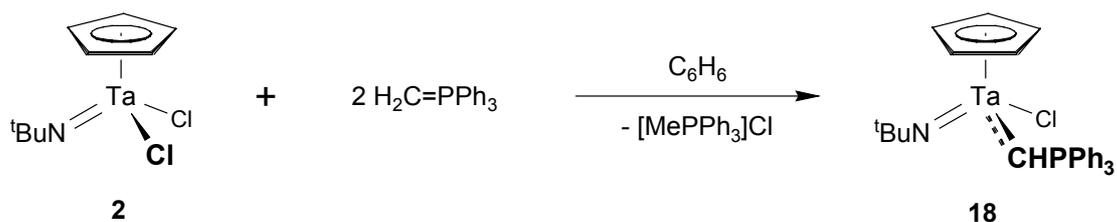
Abb. 20: Darstellung der α -Phosponio(methylen)-Verbindung **17**

Gezielt kann **17** durch Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten „Wittig-Reagenz“ dargestellt werden. Es handelt sich um eine gelbe, pulverförmige Verbindung, die sich gut in Benzol und Diethylether löst. In Hexan ist **17**, anders als die Dihalogenide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{R} = \text{H}, \text{Me}$ **1 - 4**) bzw. die alkylierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{Me}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ **5,6**), unlöslich. In chlorierten Lösungsmitteln wie CHCl_3 oder CH_2Cl_2 löst sich der Ylidkomplex unter langsamer Zersetzung.

Die Zusammensetzung von **17** wird durch CHN-Analyse und EI-Massenspektrum untermauert. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten belegen eindeutig die Bildung eines α -Phosponio(methylen) Liganden. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz für das Methin-*H*-Atom mit einer Verschiebung von 5.86 ppm in dem für diese Verbindungen typischen Bereich. Dieses aufgrund ausgeprägter Abschirmung im Tieffeld liegende Signal spiegelt indirekt die gute Delokalisierung der carbanionischen Ladungsdichte wider. Für den Beitrag einer Resonanzstruktur mit einer $\text{M}=\text{C}$ -Doppelbindung spricht auch das tieffeldverschobene Signal des α -C-Atoms der Triphenylphosponiofunktion, die typischerweise als Dublett bei 111.86 ppm erscheint. Die tetraedrische Struktur von **17** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (siehe 1.2).

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **18** lässt sich analog zu **17** durch Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **2** mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ in Benzol darstellen.

Interessanterweise konnten *P. Royo et. al.* bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit diversen „Wittig-Reagenzien“ zwar Ylid-Addukte der Form $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{CH}_2\text{PRR}'_2)\text{Cl}_4]$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$) generieren. Aber selbst mit dem stärker basischen *P*-methyl-Methylenphosphoran gelang es nicht, HCl abzuspalten und einen α -Phosponiomethylen-Komplex zu synthetisieren [47, 89].

Abb. 21: Darstellung von **18**

Die spektroskopischen Daten des hellgelben Feststoffs **18**, der sich ebenfalls gut in Benzol und Diethylether löst, sich aber in halogenierten polaren Lösungsmitteln wie CHCl_3 und CH_2Cl_2 langsam zersetzt, korrelieren mit denen der Niobverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17**. Die Resonanzen des Methin-*H*-Atoms bei 5.36 ppm beziehungsweise des Methin-*C*-Atoms bei 105.12 ppm von **18** erscheinen gegenüber denen von **17** hochfeldverschoben. Dies spiegelt die durch die geringere Elektronegativität resultierende schlechtere Delokalisierung der carbanionischen Ladungsdichte am Tantalzentrum wider. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch innerhalb der Reihe der Diimido-Verbindungen $[\text{M}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [19b, 19d, 87] sowie von G. Erker et. al. bei den Metallocen-Derivaten des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$) [90] gemacht (vgl. Tab. 2). Danach zeigt sich, dass Chrom (VI) die größte und Hafnium (IV) die geringste Tendenz zur Entschirmung des Carbanions aufweist.

Verbindung	$\delta(^1\text{H}), ^2J(\text{PH})$ M=CH-PPh ₃	$\delta(^{13}\text{C}), ^1J(\text{PC})$ M=CH-PPh ₃	Lit.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$	5.92 (11.1)	107.8 (31.0)	[19a]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Hf}(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$	4.37 (13.2)	97.4 (37.0)	[19a]
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 17	5.86 (9.1)	111.86 (33.3)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 18	5.36 (2.8)	105.12 (49.9)	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ 19	4.15 (1.8)	75.09 (-)	
$[\text{Cr}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$	11.84 (7.6)	200.14 (35.7)	[19b]
$[\text{Mo}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$	8.04 (0.6)	127.75 (48.8)	[19d]
$[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$	6.37 (1.6)	118.19 (57.1)	[19d]

Tab. 4: Verbindungen mit isolobalen Komplexfragmenten im Vergleich anhand der charakteristischen NMR-Daten ihrer $[\text{M}=\text{CH}-\text{PPh}_3]$ -Einheit

Die Substitution beider Chlorfunktionen in **1** gegen α -Phosphonio(methylen)-Liganden ist möglich, wenn mit überschüssigem $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ (6 Äquivalente) gearbeitet wird. Dabei entsteht eine Produktmischung, die zirka 15% **17** und 85% der bis-substituierten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19** enthält. Offensichtlich ist die Löslichkeit und CH-Acidität des Phosphoniumsalzes $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}$ in Benzol zu groß, um das Gleichgewicht vollständig auf die Seite von **19** zu verschieben. Aufgrund ähnlicher Löslichkeiten in gängigen organischen Solventien gelang eine analysenreine Abtrennung des Metallo-Ylids **19** von freiem Ylid und **17** nicht. Dennoch lässt sich **19** zweifelsfrei durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR charakterisieren. Die in Abb. 22 auf Basis der spektroskopischen Daten vorgeschlagene tetraedrische Struktur ist auch aufgrund der Isolobalanalogie zu $[\text{W}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)_2]$ [19d] plausibel. Die Röntgenstrukturdaten der Wolfram(bis)imidospezies belegen eine nahezu ideale tetraedrische Koordinationssphäre um das Zentralatom. Sowohl die kurzen W-C- als auch α -C-P-Bindungsabstände sprechen für einen hohen π -Anteil in diesen Bindungen, was auf eine gute Delokalisation der negativen Partialladung an den α -C-Atomen hindeutet.

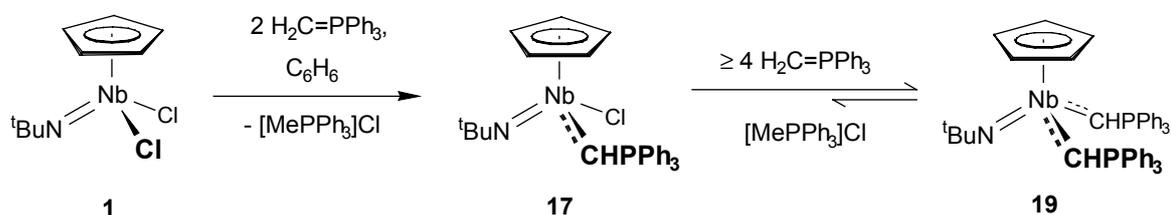
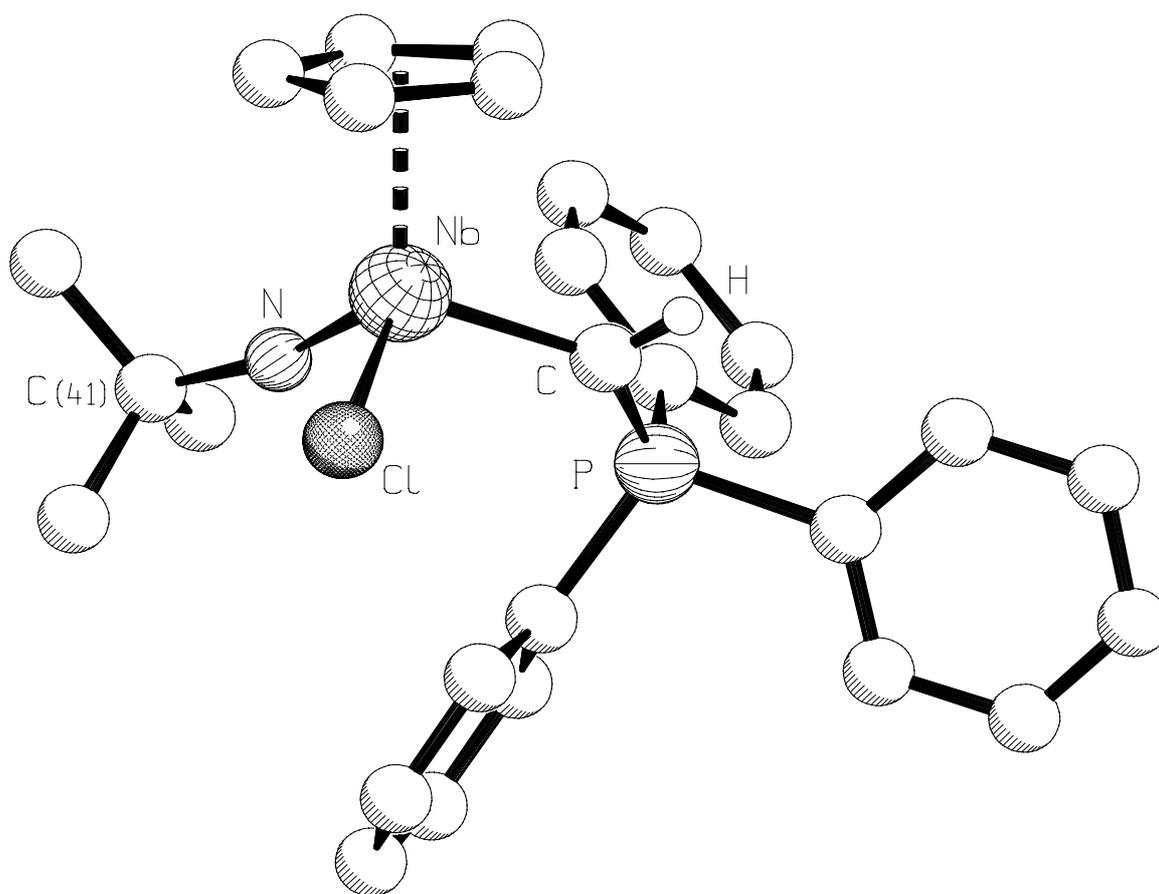


Abb. 22: Darstellung von **19**

1.2 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** im Kristall

Zur genaueren Betrachtung der Bindungsverhältnisse wurde eine Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** durchgeführt. Gut ausgebildete Einkristalle konnten aus einer Diethylether/Hexan-Mischung (ca. 1:5) bei -30°C erhalten werden. Abbildung 23 zeigt die Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17**; ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Abb. 23: Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17** im Kristall

Nb-C	2.043(6)	C-H	0.87(1)	Nb-C(2) _{Cp}	2.446(7)
Nb-Cl	2.415(2)	P-C(11) _{Ph}	1.820(6)	Nb-C(4) _{Cp}	2.508(8)
Nb-C(1) _{Cp}	2.401(7)	P-C(31) _{Ph}	1.803(7)	N-C(41)	1.452(8)
Nb-C(3) _{Cp}	2.497(7)	Nb-N	1.764(5)	P-C	1.697(6)
Nb-C(5) _{Cp}	2.456(7)	Nb-Cp _{cent.}	2.157(7)	P-C(21) _{Ph}	1.819(6)

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von **17**

C(1) _{Cp} -Nb-Cp _{cent.}	110.8(2)	N-Nb-Cp _{cent.}	121.5(2)
Cp _{cent.} -Nb-C	111.4(3)	Nb-Cp _{cent.} -C(1) _{Cp}	86.5(4)
Nb-C-H	118.0(1)	P-C-H	111.0(2)
Nb-C-P	130.7(4)	Nb-N-C(41)	164.9(4)
Cl-Nb-N	102.2(2)	Cl-Nb-C	105.2(2)
N-Nb-C	104.3(2)		

Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel (in °) von **17**

Komplex **17** besitzt eine monomere Struktur im Kristall, wobei sich für das Niobatom eine leicht verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre ergibt.

Das Proton am α -Kohlenstoffatom der α -Phosphonomethyliden-Einheit konnte in der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert und seine Position isotrop verfeinert werden. Das carbanionische Zentrum C_{ylid} ist annähernd trigonal planar (Winkelsumme: 359.7°). Hieraus lässt sich ableiten, dass das Ylid-Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert ist und somit ein $2p_z$ -Orbital senkrecht zur Nb-C-P-Ebene besitzt, welches mit Metall-d-Orbitalen wechselwirken kann. Dies wird durch den relativ kurzen Nb- C_{ylid} -Bindungsabstand von $2.043(6)$ Å, der einer Doppelbindung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom entspricht, bestätigt. Zum Vergleich: Der Nb- C_{bz} -Bindungsabstand im von *J.K. Cockcroft* et. al. dargestellten Benzyliden-Imidokomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NAr})(\text{CHPh})\text{PMe}_3]$ beträgt $2.026(4)$ Å [83]. Trotz des hohen π -Anteils in dieser Bindung darf eine zusätzliche Stabilisierung der hohen Elektronendichte an C_{ylid} durch negative Hyperkonjugation [20a] der Phosphoniogruppe mit dem p-Orbital des Carbanions nicht vernachlässigt werden. Denn der P- C_{ylid} -Abstand ist mit $1.697(6)$ Å relativ kurz. Er weicht nur geringfügig von Messergebnissen an der vergleichbaren Verbindung $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPH}_3)(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ (d α -C-P: $1.696(6)$ Å) ab [40]. Der Abstand ist damit unwesentlich länger als die C-P-Bindungslänge von $1.661(8)$ Å in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ [91]. Insgesamt lässt sich die Bindungssituation des α -Phosphonio(methyliden)liganden in **17** gut mit Resonanzform I beschreiben, wobei II und III einen geringen Beitrag beisteuern (vgl. Abb. 24).

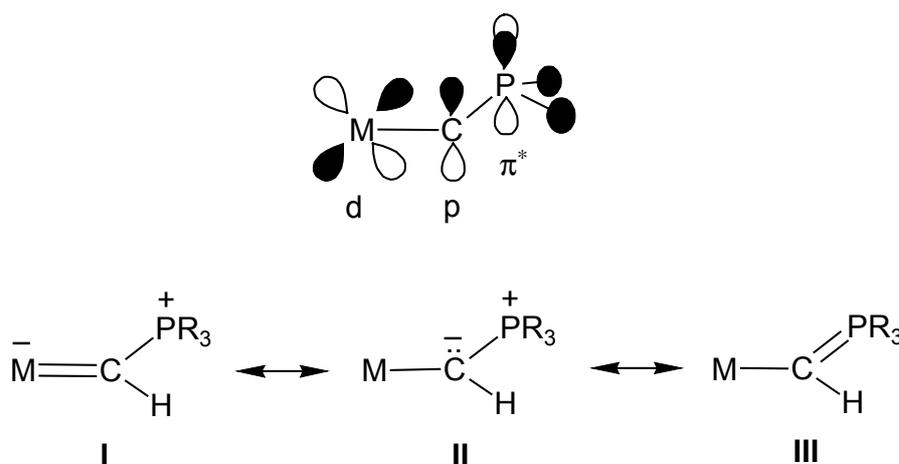


Abb 24: Resonanzstrukturen von **17**: Unbesetztes Metall d-Orbital und unbesetztes π^* -Akzeptor-Gruppenorbital der Phosphoniogruppe $-\text{PR}_3^+$ konkurrieren um die Elektronendichte im besetzten p-Orbital des trigonal-planaren Carbanions.

Der Abstand des Imidostickstoffatoms zum Metall wurde zu 1.764(5) Å bestimmt. Er liegt damit im typischen Bereich einer Dreifachbindung [65]. Auch die von V.C. Gibson et. al. dargestellten 16VE Imido-Dichloride $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NR})\text{Cl}_2]$ (R = Me, *t*Bu, 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) weisen Nb-N-Bindungsabstände in einem Bereich von 1.744(3) bis 1.780(5) Å auf [23m]. Der Bindungswinkel Nb-N-C mit 164.9(4)° komplettiert das Bild einer nahezu linearen Imidoeinheit, die als 6-Elektronendonator wirkt. Die Winkel der vergleichbaren Diimide rangieren von 163.4(3)° bis 171.4(5)°.

Ein weiterer interessanter Aspekt, den die Kristallstrukturanalyse von **17** liefert, ist die synperiplanare Anordnung des 4-Elektronendonors $[\text{CH}-\text{PPh}_3]^-$ respektive des 6-Elektronendonors $[\text{N}^i\text{tBu}]^{2-}$. Der Torsionswinkel N-Nb-C_{ylid}-P beträgt 5.1(2)°. Diese stereoelektronische Präferenz ist ganz typisch für Komplexe, bei denen starke π -Donorliganden cis-ständig an einem d⁰-Metallzentrum gebunden sind [92], also auch für Oxo-alkyliden- oder Imido-alkyliden-Verbindungen. Diese Konformation erlaubt es dem Ylidliganden *eine* π -Bindung sowie dem Imidoliganden *zwei* π -Bindungen auszubilden, ohne dieselben d-Orbitale am Metallzentrum zu nutzen. Zusammenfassend kann **17** als 18 VE-Komplex – mit einer Metall-Kohlenstoff Doppelbindung und einer Metall-Stickstoff-Dreifachbindung – angesehen werden.

1.3 Darstellung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^i\text{tBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **20**, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^i\text{tBu})(\eta^2\text{-CH}_2)_2\text{PPh}_2\text{Cl}]$ **21** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}^i\text{tBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **22**

Da die Basizität des „Wittig-Ylids“ $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ nicht ausreichte, um bei der Synthese des Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^i\text{tBu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19** das Gleichgewicht völlig auf die Produktseite zu verschieben, lag es nahe, das basischere anionische Doppelylid $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ einzusetzen. Dieses lässt sich durch Deprotonierung von $[(\text{Ph}_2\text{PMe}_2)]$ mit BuLi darstellen [46].

Während bei der äquimolaren Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}^i\text{tBu})\text{Cl}_2]$ **3** mit $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ lediglich ein nicht weiter voneinander zu trennendes Produktgemisch erhalten wird, gelingt die Substitution beider Chloroliganden an **3** durch die Verwendung von zwei Äquivalenten bei -78°C im THF/Et₂O-Gemisch problemlos: $[(\eta^5\text{-$

$C_5Me_5Nb(NtBu)(CHPPh_2Me)_2$ **20** lässt sich als tiefrote, kristalline Substanz isolieren. Das Produkt löst sich gut in polaren Lösungsmittel, in unpolaren mäßig, und in chlorierten Kohlenwasserstoffen zersetzt sich **20** wie alle Niob- und Tantalylide langsam. Die spektroskopischen Daten (1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR) untermauern die magnetische Äquivalenz der beiden α -Phosphonio(methyliden)-Liganden, wie dies auch bei isolobalen Verbindungen der VI. Nebengruppe des Typs $[M(NtBu)_2(CHPPh_2Me)_2]$ ($M = Mo, W$) beobachtet wurde [93].

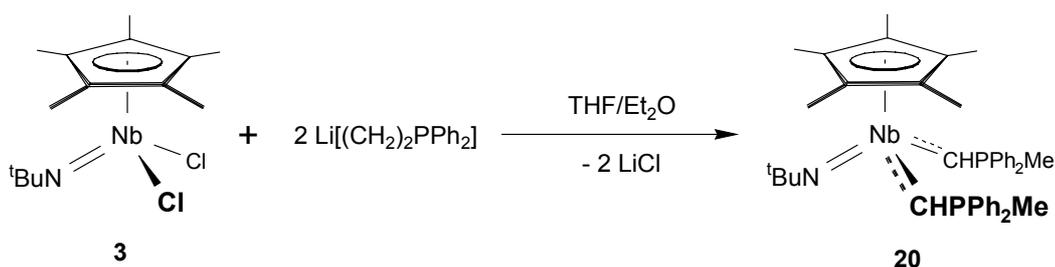


Abb. 25: Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Nb(NtBu)(CHPPh_2Me)_2]$ **20**

Wird dagegen die im Vergleich zu **3** noch schwächere d-Metallsäure $[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(NtBu)Cl_2]$ **4** in THF/Et₂O mit einem Äquivalent $Li[(CH_2)_2PPh_2]$ zur Reaktion gebracht, entsteht eine definierte Verbindung, die in Form eines hellgelben Feststoffs isoliert werden kann. Durch die Elementaranalyse ist die Zusammensetzung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(NtBu)\{(\eta^2-CH_2)_2PPh_2\}Cl]$ **21** belegt.

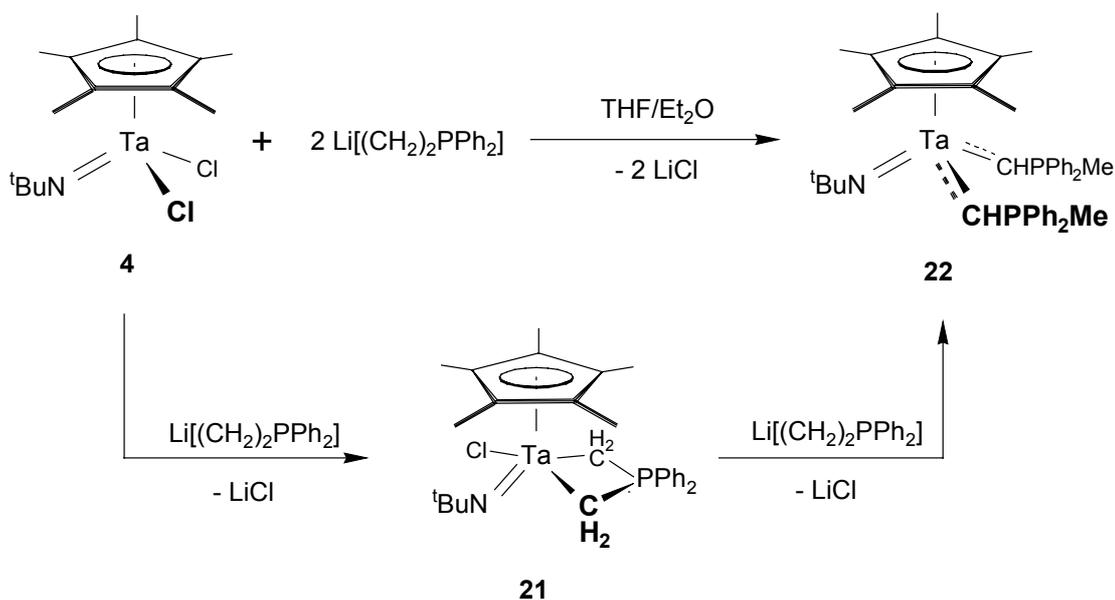


Abb. 26: Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\{(\eta^2\text{-CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{Cl}]$ **21**

Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) zeigt für die Protonen der diastereotopen Methylengruppen eines η^2 -gebundenen Phosphoniomethyliden-Liganden vier Signale (*endo* H_a , *exo* H_a , *endo* H_b und *exo* H_b respektive des Cyclopentadienyl-Liganden; vgl. Abb. 27). Die eindeutige Zuordnung gelingt durch den Vergleich der geminalen Kopplungskonstanten $^2J(\text{HH})$ im Phosphor-entkoppelten ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz). Dieses weist zwei Dubletts bei hohem Feld (0.08 und 0.37 ppm) sowie zwei tieffeldverschobene Dubletts von Dubletts (1.16 und 1.55 ppm) auf. Dabei werden die Signale bei tiefem Feld den dem C_5Me_5 -Liganden zugewandten *endo* Protonen zugeordnet, entsprechend die hochfeldverschobenen Dubletts den *exo* Protonen. Dies scheint plausibel, da die *endo* Protonen in der Regel immer stärker entschirmt sind als die *exo* Protonen [94]. Die Tatsache, dass zwar eine *endo-endo* $^4J(\text{HH})$ -Kopplung beobachtet wird, nicht jedoch eine *exo-exo*-Kopplung hat ihre Ursache vermutlich darin, dass der Metallaverring entlang der C-C-Achse leicht gefaltet ist. Für diese Abweichung von der Planarität dürfte die sterische Hinderung zwischen der *endo* Phenylfunktion und dem sterisch anspruchsvollen C_5M_5 -Ring verantwortlich sein. Diese Konformationsabweichung bringt beide *endo* H-Atome in eine syncoplanare Anordnung.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten stehen sowohl mit einem quadratisch pyramidalen Strukturvorschlag (A) (Abb. 27) für **21** als auch mit einer trigonal bipyramidalen Konstitution (B) in Einklang. Letztere sollte jedoch die plausiblere sein mit dem Metallzentrum, den beiden Methylenkohlenstoffatomen und dem Cl-Atom nahezu in einer Ebene liegend. Denn in dieser Ebene, die den Winkel $\text{Cp}_{\text{cent.}}\text{-M-NR}$ teilt, liegen die drei Akzeptor-Orbitale, die den isolobalen Lewissäure-Fragmenten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}]^{2+}$ (M = Ti, Zr, Hf), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(=\text{NR})]^{2+}$ (M = V, Nb, Ta) und $[\text{M}(=\text{NR})_2]^{2+}$ (M = Cr, Mo, W) gemein sind [23m, 38c, 94]. Auch *Schmidbaur* fand diese Molekülgeometrie in einem vergleichbaren Zirkonocen-Komplex [87].

Das Metalloylid **21** ist bezüglich des Chelatrings thermisch ebenso stabil wie der verwandte Molybdänkomplex $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\{(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{Cl}]$ [40]. Auch wenn **21** 15 Stunden auf 80 °C erhitzt wird, kann spektroskopisch keine Umlagerung zu dem α -Phosphoniomethyliden-Komplex beobachtet werden. Anders ist dagegen die Situation bei dem Zirkonocen-Derivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}\{(\eta^2\text{-CH}_2)_2\text{PMe}_2\}\text{Cl}]$. Wie *Schwartz* et. al. nachweisen konnten, lagert diese Verbindung thermisch in den stabileren α -Phosphonio(methyliden)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{CHPMe}_3)\text{Cl}]$ um [43a].

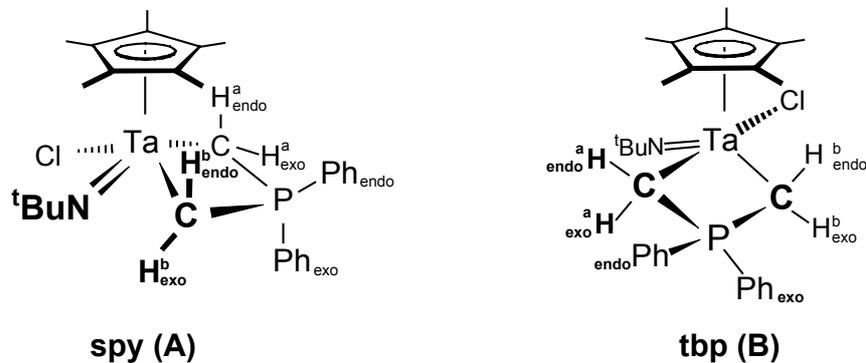


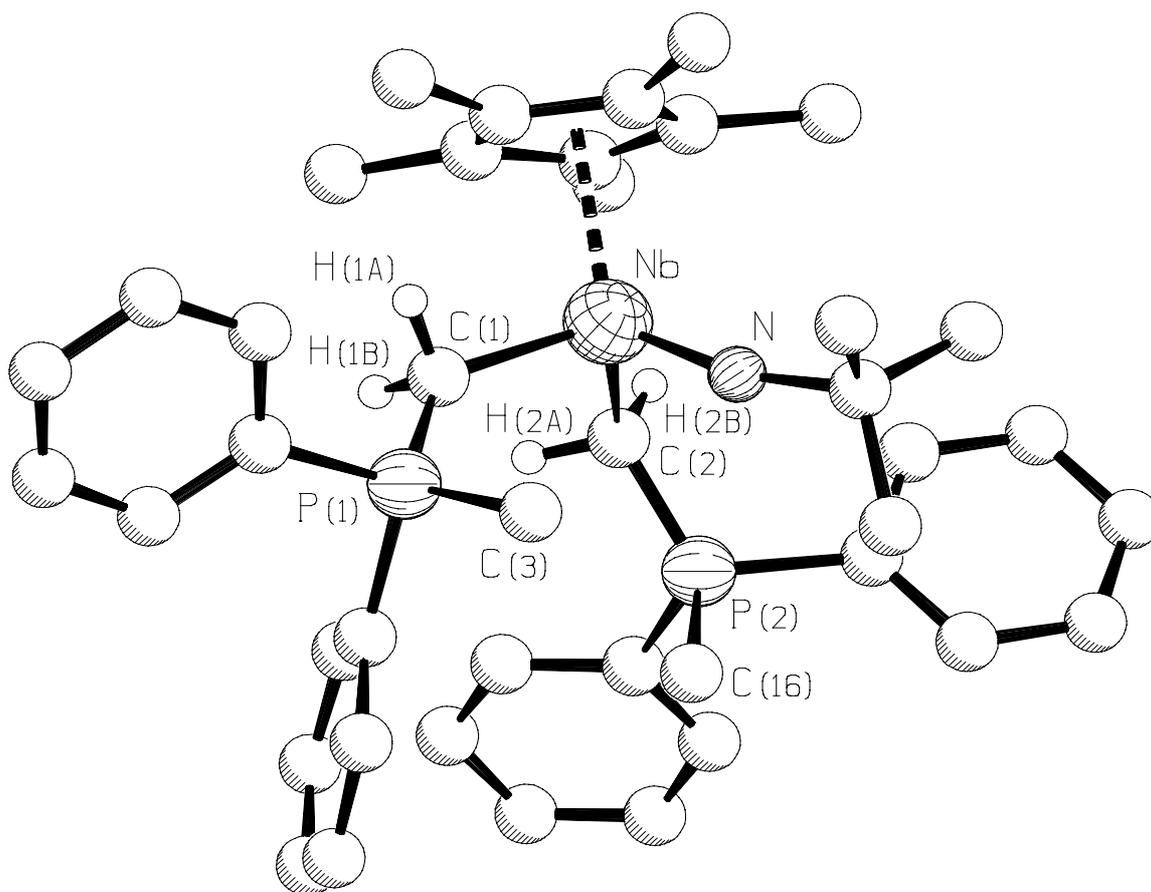
Abb. 27: Strukturvorschläge für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\{(\eta^2\text{-CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\text{Cl}]$ **21**

Wird **21** mit einem weiteren Äquivalent lithiiertem Ylid umgesetzt, kann auch die zweite Chlorfunktion ersetzt werden. Dabei entsteht Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **22**, der ebenso ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **4** unter Verwendung von zwei Äquivalenten $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ generiert werden kann. Zusammensetzung und Struktur von **22** sind durch Elementaranalyse sowie spektroskopische Daten eindeutig belegt. Eine Zwischenstufe, bei der zwei chelatisierende Ylidfunktionen an das Zentralatom gebunden sind, kann nicht detektiert werden. Vermutlich wird dies durch den sterischen Anspruch der Liganden verhindert.

Sowohl **20** als auch **22** sind „ π -bindungsreich“: In beiden Verbindungen übersteigt die Zahl der π -Orbitale die Zahl der leeren Metall-d-Orbitale. Dadurch müssen Elektronenpaare in nicht bindenden p-Orbitalen verbleiben [72]. Folglich sollten die Bindungsordnungen für $\text{M}=\text{NR}$ und $\text{M}=\text{C}(\text{H})\text{PPh}_2\text{Me}$ in beiden Komplexen durchschnittlich etwas weniger als drei beziehungsweise als zwei betragen.

1.3.1 Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **20** im Kristall

Zur genaueren Betrachtung der Bindungsverhältnisse in solchen π -bindungsreichen Komplexen wurde eine Kristallstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{CH}_3)_2]$ durchgeführt. Gut ausgebildete, tiefrote Einkristalle des Metalloylids **20** konnten aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -30°C isoliert werden. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **20** sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt.

Abb. 28: Molekülstruktur von **20** im Kristall

Nb-N	1.770(10)	Nb-C(36) _{Cp}	2.535(13)	P(2)-C(2)	1.670(11)
Nb-C(2)	2.086(12)	Nb-C(35) _{Cp}	2.594(13)	P(2)-C(16)	1.795(12)
Nb-C(1)	2.125(12)	P(1)-C(1)	1.643(11)	P(2)-C(17)	1.83(2)
Nb-C(33) _{Cp}	2.437(13)	P(1)-C(3)	1.804(14)	P(2)-C(23)	1.829(15)
Nb-C(37) _{Cp}	2.477(12)	P(1)-C(4)	1.820(14)	N-C(29)	1.466(15)
Nb-C(34) _{Cp}	2.499(12)	P(1)-C(10)	1.825(15)		

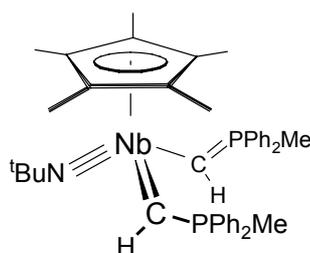
Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von **20**

N-Nb-C(2).	103.2(4)	Nb-N-C(29)	164.9(4)
N-Nb-C(1).	104.1(4)	Nb-C(2)-P(2)	129.3(7)
C(2)-Nb-C(1)	105.8(5)	Nb-C(1)-P(1)	135.1(7)

Tab. 8: Ausgewählte Bindungswinkel (in °) von **20**

Wie die zuvor beschriebene Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17** ist auch **20** tetraedrisch gebaut. Der Bindungsabstand des Imido-Stickstoffatoms zum Metall beträgt in **20** 1.770(10) Å, der Bindungswinkel Nb-N-C 164.9(4)°. Diese Werte entsprechen denen in **17**. Anders verhält es sich bei den beiden α -Phosphonio(methyliden)-Gruppen. Diese sind, was die Bindungsverhältnisse im Kristall betrifft, nicht äquivalent. Die Nb-C-Bindungsabstände sind mit 2.086(12) Å (Nb-C1) und 2.125(12) Å (Nb-C2) zudem länger als in Komplex **17** (Nb-C = 2.043 Å). Insbesondere der Nb-C(2)-Abstand liegt deutlich über dem für eine Nb=C-Doppelbindung erwarteten Bereich [83].

Entsprechend der Nb-C-Abstände unterscheiden sich auch die P-C α -Bindungslängen der beiden Ylideinheiten. Erwartungsgemäß wird für den Liganden mit kürzerem Nb-C-Abstand die längere P-C α -Bindungslänge gemessen. Dieser liegt mit 1.670(11) Å im Bereich des P-C α -Bindungsabstands in $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (1.661(8) Å) [91].



Insgesamt lassen sich die Bindungsverhältnisse von Verbindung **20** im Kristall wie folgt beschreiben: Cyclopentadienyl- und Imidoligand fungieren als 6-Elektronendonator. Von den zur elektronischen Absättigung des Komplexes benötigten zusätzlichen 6 Elektronen liefert ein Ylidligand 4, der andere 2 Elektronen. Die durchschnittliche Bindungsordnung liegt bei 1.5.

2 Reaktivität der metallierten Ylide gegenüber Nucleophilen

2.1 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ (M = Nb **23**, M = Ta **24**)

Wie schon für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **3**; M = Ta = **4**) und für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb **7**; M = Ta = **8**) gezeigt wurde (vgl. Kap. I), ist die Gefahr, dass bei der nucleophilen Substitution eines Chloro- durch einen Alkyliganden das Metallzentrum reduziert wird, nicht mehr so hoch wie bei den Niob- bzw. Tantal-tetrachloriden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MCl}_4]$. Folglich sollten sich die metallierten Ylide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ (M = Nb **23**, M = Ta **24**)

$C_5H_5)M(NtBu)(CHPPh_3)Cl]$ ($M = Nb$ **17**; $M = Ta =$ **18**) wegen ihrer noch stärker verminderten Lewisacidität gut mit Alkylierungsreagenzien umsetzen lassen. Andererseits ist das Wasserstoffatom des α -Phosphonioliganden in **17** bzw. **18** selbst acide, so dass die Cl-Substitution mit einer Deprotonierung der $-C(H)PPh_3$ -Einheit unter Ausbildung eines α -Phosphonio(*methylidin*)-Komplexes ($[M]-CPh_3$) konkurrieren könnte.

In der eigenen Arbeitsgruppe sind Reaktionen von Imido-Ylidverbindungen $[M(NtBu)_2(CHPPh_3)Cl]$ ($M = Mo, W$) mit Alkylierungs- bzw. Arylierungsreagenzien gut untersucht [40]. Durch äquimolare Umsetzung der Molybdän- bzw. Wolfram-Diimide mit Litiumorganen oder Grignardreagenzien lässt sich der Chloroligand jeweils glatt und ohne nennenswerte Reduktion der Metallspezies substituieren. Auf diese Weise konnte eine Reihe unterschiedlicher organischer Liganden wie Alkyl-, Aryl-, Vinyl- oder Benzylgruppen eingeführt werden (Abb. 29).

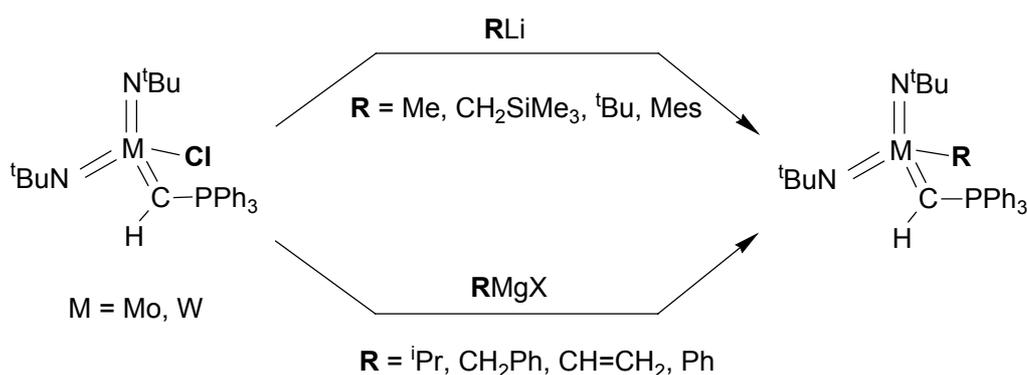
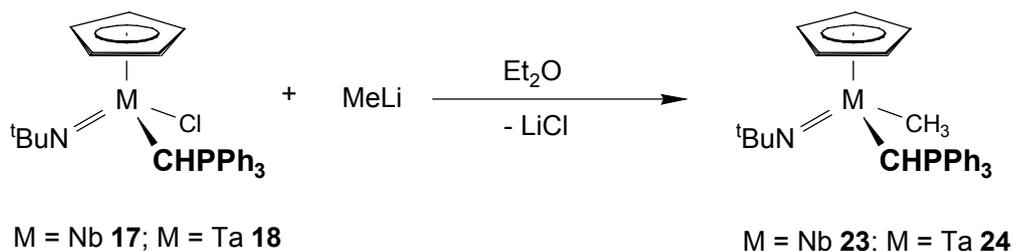


Abb. 29: Darstellung von Molybdän- und Wolfram-Aryl- bzw. Alkylverbindungen

Setzt man $[(\eta^5-C_5H_5)Nb(NtBu)(CHPPh_3)Cl]$ **17** in Et_2O bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge $MeLi$ um, wird selektiv der Chloro- durch einen Methyliganden substituiert, und die methylierte Verbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Nb(NtBu)(CHPPh_3)CH_3]$ **23** entsteht in guten Ausbeuten (Abb. 30). **23** ist ein in Hexan gut löslicher, orangegelber Feststoff, der sich bereits mit geringen Feuchtigkeitsspuren innerhalb einiger Stunden zersetzt.

Analog zu **23** lässt sich die entsprechende Tantalverbindung $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NtBu)(CHPPh_3)CH_3]$ **24** durch Umsetzung von $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NtBu)(CHPPh_3)Cl]$ **18** mit einem Äquivalent $MeLi$ in Et_2O darstellen (Abb. 30). **24** ist wie **23** ein äußerst hydrolyseempfindlicher, gelber Feststoff.

Abb. 30: Darstellung von **23** und **24**

Die spektroskopischen Daten stützen die in Abb. 30 angegebene, pseudotetraedrische Struktur der alkylierten Metalloylide **23** und **24**.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **23** und **24** weisen das Signal der metallgebundenen Methylgruppe im dafür typischen Bereich bei 0.70 bzw. 0.59 ppm auf. Vergleichbare Werte werden auch für die isolobalen Molybdän- und Wolframbisimido-Komplexe sowie die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen methylierten Metallocenderivate $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NtBu})\text{CH}_3]$ (M = Nb **11**, Ta **12**) gemessen.

Es fällt auf, dass der Austausch des Chloroliganden gegen eine Methylgruppe nur zu einer geringen Verschiebung der Resonanzen des Ylidliganden in den NMR-Spektren führt. Verglichen mit den chlorofunktionellen Edukten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) sind die Signale der Methyliden-Einheit im $^1\text{H-NMR}$ lediglich um maximal 0.6 ppm und im $^{13}\text{C-NMR}$ um weniger als 8 ppm verschoben. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum differieren die Resonanzsignale um etwa 0.7 ppm. Die Lage des Signals bei 22.06 ppm (M = Nb, **23**) bzw. 27.53 ppm (M = Ta, **24**) bestätigt aber, dass bei der Substitutionsreaktion die α -Phosphonio(*methyliden*)-Einheit unangetastet bleibt. Wäre ein α -Phosphonio(*methylidin*)-Ligand $\text{M}=\text{C}=\text{PPh}_3$ entstanden, hätte dies ein zu deutlich tieferem Feld verschobenes Signal zur Folge gehabt.

2.2 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPh}_3)(\text{tBu})]$

Wie im vorangehenden Kapitel beschrieben, gelingt die nucleophile Substitution des Chloroliganden an α -Phosphonio(*methyliden*)-Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) durch eine Methylgruppe problemlos. Es sollte nun untersucht werden, ob der Austausch durch einen Alkyliganden mit β -Wasserstoffatomen wie z.B. -*t*Butyl ebenso glatt gelingt. Derartige Alkylverbindungen sind in der Regel instabiler als ihre Pendants mit β -H-freien Organylsubstituenten. Dies ist auf einen

kinetisch begünstigten Zerfallsweg zurückzuführen, der unter intramolekularer β -Wasserstoff-Abspaltung zunächst zu Hydrido-Olefin-Spezies führt, die sich dann unkontrolliert zersetzen können [95].

Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit einem Äquivalent $t\text{BuLi}$ entsteht ein rotes, hexanlösliches Produkt, bei dem es sich laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum tatsächlich um die alkylsubstituierte Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)(t\text{Bu})]$ handelt. Die ^1H -NMR-Resonanzen der beiden $t\text{Butyl}$ gruppen erscheinen mit 0.95 ppm bei der selben chemischen Verschiebung. Wie bereits bei Komplex **23** beobachtet, unterscheiden sich die charakteristischen Resonanzsignale des Produkts nur geringfügig von denen des Edukts.

Ein ^{13}C -NMR-Spektrum des $t\text{Butyl}$ -Niobkomplexes konnte jedoch nicht angefertigt werden, da er sich bei Raumtemperatur binnen kurzer Zeit in eine neue definierte Verbindung umlagert (Abb. 31). Dabei handelt es sich vermutlich um den α -Phosphonio(methyl)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$.

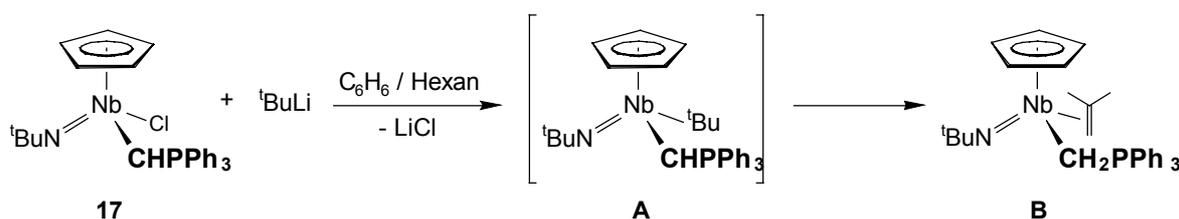


Abb. 31: Vermuteter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit $t\text{BuLi}$

Für die Umlagerung von A nach B sprechen die ^{13}C -NMR-Resonanzen. Wichtigste Indizien sind ein Dublett bei 31.03 ppm für die α -Phosphoniomethylgruppe ($\text{Nb}\text{-CH}_2\text{PR}_3$) sowie die charakteristischen Resonanzsignale eines π -gebundenen Isobutenliganden. Lediglich das Signal des quartären Kohlenstoffatoms des η^2 -gebundenen *iso*-Butens ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Me})_2$) konnte nicht eindeutig zugeordnet werden. Auffällig ist, dass das C1-Signal von *iso*-Buten mit $\delta = 38.76$ ppm gegenüber freiem Olefin stark hochfeldverschoben erscheint ($\delta(\text{C1})_{\text{freies } i\text{-Buten}} = 111.3$ ppm [96]). Diese Komplexierungsverschiebung [40, 97] spricht für einen hohen π -Rückbindungsanteil der M-C-Bindung. Alternativ kann die Metall-Olefin-Bindung auch als Metallacyclopropan beschrieben werden. Eine $^3\text{J}(\text{PC})$ -Kopplung - wie sie beispielsweise K. Weber bei der Verbindung $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\{\eta^2\text{-}$

$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\{\text{CH}_2\text{PPh}_3\}$] gefunden hat - zwischen ylidischem Phosphoratom und den *iso*-Buten-Kohlenstoffatomen - konnte bei der hier postulierten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}\{\text{CH}_2\text{PPh}_3\}]$ jedoch nicht beobachtet werden. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung steht noch aus.

Die in Abb. 31 vorgeschlagene Umlagerung ist bereits beschrieben worden: So lagern sich die aus der Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ mit Organyllithium- bzw. Grignardreagenzien gewonnenen Verbindungen $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPPh}_3)(\text{CMe}_3)]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPPh}_3)(\text{CHMe}_2)]$ binnen mehrerer Stunden bei Raumtemperatur in die entsprechenden η^2 -Olefin-(α -phosphoniomethyl)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}\{\text{CH}_2\text{PPh}_3\}]$ bzw. $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CH-CH}_3\}\{\text{CH}_2\text{PPh}_3\}]$ um [40]. Bei der Darstellung von Metallocen- α -Phosphoniomethyliden-Komplexen der IV Nebengruppe wird dieser Reaktionsweg in umgekehrter Richtung besprochen [17, 44] (vgl. Kenntnisstand, S. 12). Zentraler Schritt in dieser Reaktionssequenz ist hier eine β -Wasserstoffverschiebung vom ylidischen α -Kohlenstoffatom zum π -gebundenen Olefin.

2.3 Versuche zur Darstellung von α -Phosphonio(*methylidin*)-Komplexen

2.3.1 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{N}t\text{Bu})]$ (M = Nb, Ta) bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{N}t\text{Bu})\text{D}]$ (M = Nb, Ta; D = σ -Donor)

Formal zweifach deprotonierte Methylenphosphorane als dianionische Liganden $[\text{CPR}_3]^{2-}$ in Phosphonio-(*methylidin*)-Komplexen $[\text{M}]=\text{C}=\text{PR}_3$ bzw. $[\text{M}]\equiv\text{C}-\text{PR}_3$ sind relativ selten [18f]. Für die Metalle der V. Nebengruppe ist dieser Verbindungstypus noch völlig unbekannt.

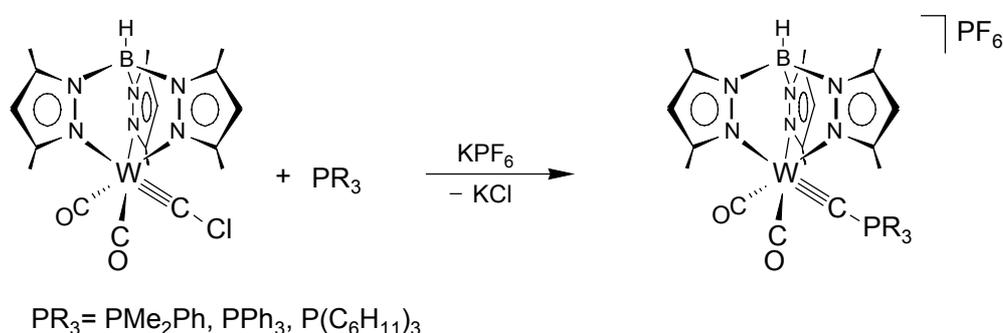
Da die Fragmente $[\text{M}=\text{C}=\text{PR}_3]$ und $[\text{M}=\text{N}t\text{Bu}]$ isoelektronisch zueinander sind, sollte sich der Phosphonio(*methylidin*)-Ligand, ebenso wie die bereits etablierte Imido-Einheit $[\text{M}=\text{NR}]$, aufgrund seiner guten σ/π -Donoreigenschaften, besonders gut zur Stabilisierung elektronenarmer Systeme eignen.

Entsprechend den Phosphonio(methyliden)-Verbindungen können auch bei den Phosphonio(methylidin)-Komplexen verschiedene Grenzstrukturen formuliert werden. Je nach Elektronenbedarf der Metallfragmente kann der $[\text{CPR}_3]^{2-}$ -Ligand als 4-Elektronen oder 6-Elektronen-Donor fungieren.

Den wenigen in der Literatur bekannten Vertretern dieser Substanzklasse liegt jedoch kein allgemeingültiges Syntheseprinzip zugrunde. Anhand der bisher bekannten Einzelbeispiele soll im folgenden deren Darstellungsmöglichkeiten aufgezeigt werden.

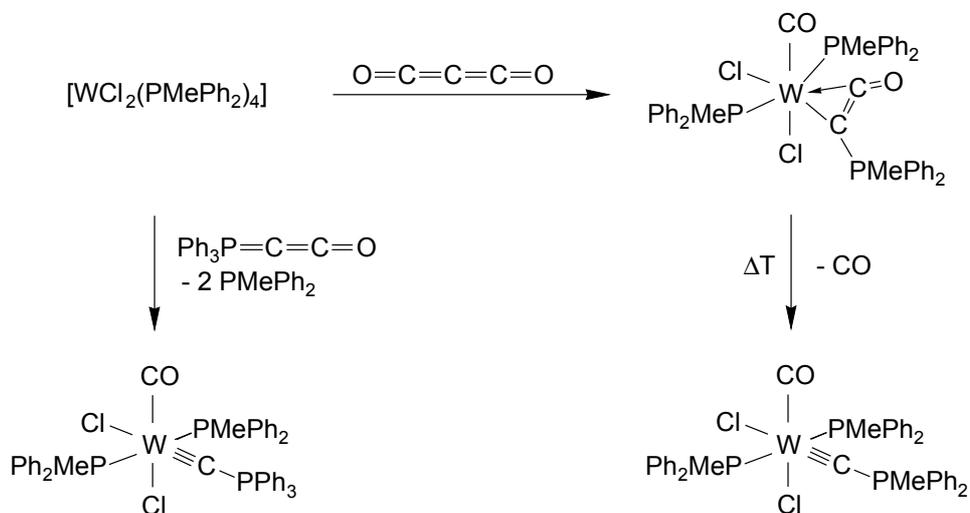
(1) Substitution an funktionalisierten Carbinkomplexen

Dem Arbeitskreis um *J.C. Templeton* gelang es durch Substitution des Heteroatoms X (X = Cl, SR) an Komplexen mit der Baueinheit $[M\equiv C-X]$ durch Phosphane einige Phosphonio(methylidin)-Verbindungen darzustellen [98]. (vgl. auch Klaus Diss. Darstellung methylidin: S. 10 ff, bessere Zeichnungen)



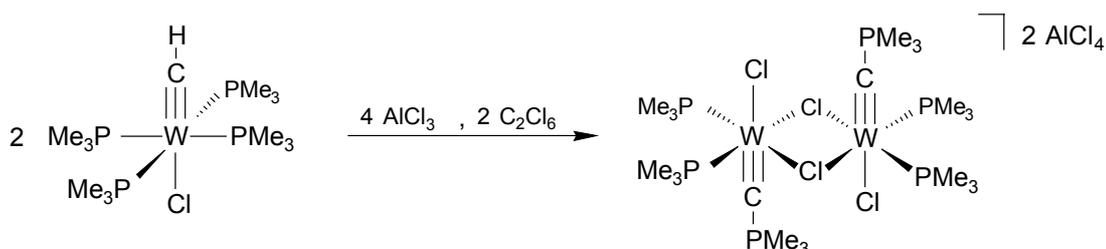
(2) Oxidative Addition von ketenartigen Kumulenen an niedervalente Komplexe unter C-C-Bindungsspaltung

Durch diese Reaktion konnten *G.C. Hillhouse* et al. Phosphonio(methylidin)-Verbindungen ausgehend von niedervalenten W(II)-Komplexen synthetisieren [99].



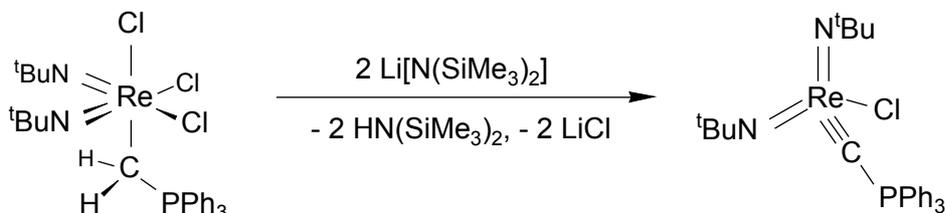
3) Reaktion eines Wolframmethylin-Komplexes mit AlCl_3 und C_2Cl_6

In einer noch ungeklärten Reaktionsfolge konnte die Arbeitsgruppe um *R.R. Schrock* durch Umsetzung von $[\text{W}(\text{CH})(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}]$ mit AlCl_3 und C_2Cl_6 einen zweikernigen Phosphonio(methylin)-Komplex mit terminaler $[\text{CPMe}_3]$ -Einheit synthetisieren [100].

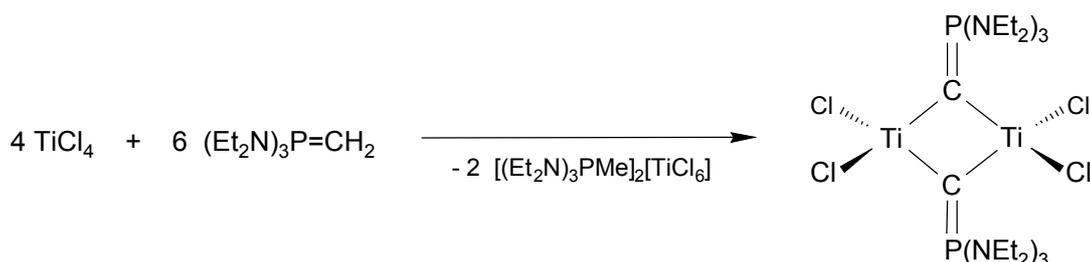


(4) Darstellung durch doppelte Dehydrohalogenierung

K. Weber im eigenen Arbeitskreis konnte durch zweifache Dehydrohalogenierung von $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Na}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ den Phosphonio(methylin)-Komplex $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{CPh}_3)\text{Cl}]$ darstellen [40].



In der Arbeitsgruppe von *H. Schmidbaur* gelang die Darstellung von zweikernigen Titankomplexen mit verbrückender Phosphonio(methylin)-Einheit [101].



Werden die Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) bei verschiedenen Versuchsreihen mit unterschiedlichen Basen wie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (in C_6H_6), MeLi (in Et_2O), $t\text{BuLi}$ (im Benzol/Hexan-Gemisch) und $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ (in einem THF/ Et_2O -Gemisch) umgesetzt, resultieren jedoch lediglich Gemische nicht näher charakterisierbarer Produkte. Dies zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen sowohl der Reaktionsproben als auch nach der Aufarbeitung. Daran ändert auch die Variation der Reaktionszeit oder -temperatur nichts. Auch der Zusatz von σ -Donoren wie PMe_3 , Pyridin oder 2,2'-Bipyridin kann den Reaktionsverlauf nicht positiv beeinflussen. Lediglich bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit zwei Äquivalenten $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht laut NMR-Spektren ein einheitliches Produkt, bei dem es sich aber nicht um eine α -Phosphonio(*methylidin*)-Verbindung handelt. Eine Charakterisierung der Verbindung steht noch aus (zu den ^1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Daten vgl. auch den Experimentalteil, S. 161).

Auch die Verwendung anderer Edukte führte nicht zum Ziel, die ersten Niob- oder Tantal-Phosphonio(*methylidin*)-Komplexe zu synthetisieren. Die thermische oder photochemische Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ (M=Nb **23** bzw. Ta **24**) zur Abspaltung von Methan bei unterschiedlichsten Bedingungen verläuft entweder ohne spektroskopisch nachweisbare Umsetzung oder hat die Zersetzung des Edukts zur Folge. Letztere wird durch ein im ^{31}P -NMR-Spektrum erscheinendes Resonanzsignal von freiem PPh_3 bei -4.9 ppm angezeigt. Der vorherige Zusatz von 4-Dimethylamino-pyridin beeinflusst das Versuchsergebnis nicht.

Werden **23** bzw. **24** jeweils mit bis zu drei Äquivalenten MeLi (Umsetzung in Et_2O) oder $t\text{BuLi}$ (Umsetzung in C_6H_6 /Hexan-Gemischen) bei -50°C versetzt, zeigen die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten die Entstehung eines Produktgemisches an. Dessen Bestimmung bzw. Auftrennung ist noch nicht gelungen. σ -Donoren wie PMe_3 oder 4-Dimethylamino-pyridin verändern qualitativ nichts am Ergebnis.

2.3.2 Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$

(M= Nb, Ta; R= H, Me)

Nachdem die Versuche, Niob- oder Tantal- α -Phosphonio(*methylidin*)-Komplexe aus α -Phosphonio(*methyliden*)-Verbindungen darzustellen, misslungen waren, sollte die

Eignung der Halbsandwich-Tetrahalogenide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]_2$ als mögliche Edukte überprüft werden.

Durch Umsetzung mit jeweils einem Äquivalent $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ wurden zunächst in Lösung die entsprechenden Ylid-Addukte erzeugt und diese in situ mit bis zu vier Äquivalenten an zusätzlicher Base versetzt. Dabei kommen die folgenden Reagenzien zum Einsatz: $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, DBU, $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ (in THF/ Et_2O -Gemisch gelöst), MeLi, $n\text{BuLi}$, $t\text{BuLi}$. Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen, dass nicht näher charakterisierbare Verbindungsgemische entstehen. Auch bei Zusatz von σ -Donoren wie PMe_3 , Pyridin oder 2,2'-Bipyridin führt die Umsetzung mit Base nicht zum gewünschten Produkt.

2.3.3 Darstellung der Phosphonio(*methyl*)-Komplexe

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **25** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **26**

Nachdem eine Eintopfsynthese nicht zum Erfolg führte, lag es nahe, die vermutlich als Zwischenprodukte entstehenden Ylid-Addukte des Typs $[\text{Cp}^{(*)}\text{MCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ zunächst zu isolieren und sie anschließend gezielt mit den entsprechenden Basen umzusetzen, um zu α -Phosphonio(*methylidin*)-Verbindungen zu gelangen. *P. Royo* et. al. hatten mit der Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ [89a] bereits gezeigt, dass ein Ylidligand glatt an das Halbsandwich-Tetrahalogenid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]_2$ einzuführen ist.

Die Darstellung der Tantal- α -Phosphonio(*methyl*)-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **25** gelingt durch Umsetzung äquimolarer Mengen $1/2$ $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ (Abb. 32). Man erhält **25** in Form eines gelben Pulvers, das sich in Lösung allmählich zersetzt. Analog zur Struktur der von *P. Royo* dargestellten *Pentamethyl*cyclopentadienyl-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$, sollte **25** ebenfalls eine pseudooktaedrische Geometrie aufweisen, wobei der ylidische Ligand vermutlich *trans* zum Cyclopentadienyl-Liganden gebunden ist. Im ^1H -NMR-Spektrum erhält man das charakteristische Dublett der Methylen-Protonen bei 4.05 ppm mit einer Kopplungskonstante $^2J(\text{PH})$ von 16.2 Hz. Charakteristisch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist das Signal des Methylen-Kohlenstoffatoms des Ylidliganden bei 134.35 ppm als Dublett mit einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplung von 9.6 Hz. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Singulett in einem für Phosphonio(*methyl*)-Komplexe typischen Bereich von 33.12 ppm auf [40, 89a] (vgl. Tabelle 7 und 8). Elementaranalyse und Massenspektrum stützen die für **25** vorgeschlagene Zusammensetzung.

Entsprechend gelangt man durch Umsetzung äquimolarer Mengen $1/2 [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]_2$ und $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **26**. Das Signal der charakteristischen Methylen-Protonen der Ylid-Einheit erscheint im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 4.40 ppm als Dublett ($^2J(\text{PH}) = 13.9$ Hz). Das Signal des Ylidliganden erscheint bei 35.18 ppm im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten konnten aufgrund der geringen Löslichkeit von **26** nicht erhalten werden. Anders als bei **25** erschwert hier das hohe Quadrupolmoment von ^{93}Nb ($I = 9/2$) zusätzlich die Messung, da die Signale erwartungsgemäß extrem verbreitert und bei 25 °C nicht beobachtbar sind. Wie die Tantalverbindung **25** zersetzt sich auch **26** in halogenierten Lösungsmitteln. In den Tabellen 7 und 8 sind die charakteristischen spektroskopischen Daten der Komplexe **25**, **26** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ zusammengefasst. Die IR-Frequenzen liegen dabei in typischen Bereichen von ca. 1440 cm^{-1} für eine $\text{P-C}_{\text{Phenyl}}$ -Streckschwingung und von $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ für die P-C -Streckschwingungen in Ylidkomplexen [102].

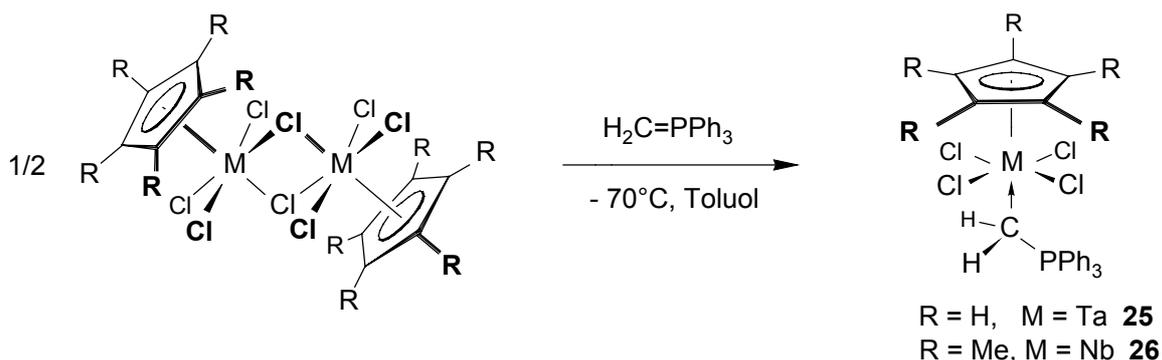


Abb. 32: Darstellung der α -Phosponio(*methyl*)-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$ **25** und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$ **26**

Verbindung	$\delta(^1\text{H}), ^2J(\text{PH})$ M= $\text{CH}_2\text{-PPh}_3$	$\delta(^1\text{H}),$ $\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$	Lit.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 25	4.05 (16.2)	-	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$	3.97 (16.2)	2.34	89a
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 26	4.40 (13.9)	2.12	

Tabelle 9: Vergleich ausgewählter $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Angaben der δ -Werte in ppm; Kopplungen $^2J(\text{PH})$ in Hz)

Verbindung	$\delta(^{31}\text{P})$ M=CH ₂ -PPh ₃	$\nu(\text{P-C})$ ₂ HC-PPh ₃	$\nu(\text{P-Phenyl})$ ₂ HCP-Ph ₃	Lit.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 25	33.12	1104, 1025	1438	
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$	36.43	-		89a
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 26	35.18	1106, 996	1436	

Tabelle 10: Vergleich der ³¹P-NMR-Daten (Angaben der δ -Werte in ppm) und ausgewählter IR-Banden (Frequenzen in Wellenzahlen in cm⁻¹)

2.3.4 Darstellung von $[\{\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2\}\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **27**

Der von *P. Royo* hergestellte Phosphonio(methyl)-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ und die analogen Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **25** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **26** sollten durch die Umsetzung mit geeigneten Basen an der Ylid-Einheit deprotoniert werden, um so zunächst zu Phosphonio(*methyliden*)- (M=C(H)=PPh₃) und anschließend zu Phosphonio(*methylidin*)-Komplexen (M=C=PPh₃) zu gelangen. Ein besonders geeignetes Edukt hierfür schien $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ zu sein, da die Verbindung im Vergleich zum analogen Niob-Komplex weniger Lewis-acid ist und somit gegenüber Reduktion weniger empfindlich sein sollte. Zum Einsatz kamen verschiedene Basen in unterschiedlichen Mengenverhältnissen: CH₂=PPh₃, DBU, Li(CH₂)₂PPh₂, MeLi, *n*BuLi, *t*BuLi, NaN(SiMe₃)₂.

Bei den Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ mit den genannten Basen können lediglich nicht weiter auftrennbare Produktgemische isoliert werden, häufig wird auch unkontrollierte Zersetzung beobachtet. Einzig bei der Reaktion von in situ erzeugtem $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ mit 2.85 Äquivalenten NaN(SiMe₃)₂ erhält man nach der Aufarbeitung eine rosafarbene, definierte Verbindung. Die spektroskopischen Daten schließen jedoch die Bildung einer Phosphonio(*methyliden*)- oder einer Phosphonio(*methylidin*)-Verbindung aus. Vielmehr legen sie nahe, dass die Pentamethyl-Cyclopentadienyl-Einheit in die Reaktion involviert ist und sich unter formaler, zweifacher Abspaltung von HCl ein Allyldien (Ad* = $\eta^3:\eta^4\text{-1,2,3-Trimethyl-4,5-Dimethylencyclopentenyl}$)-Ligand gebildet hat. Abbildung 31 zeigt den Strukturvorschlag für die entstandene, monomere Verbindung $[\{\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2\}\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **27**. ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR, IR sowie CHN-Analyse und EI-Massenspektrum stützen den Befund.

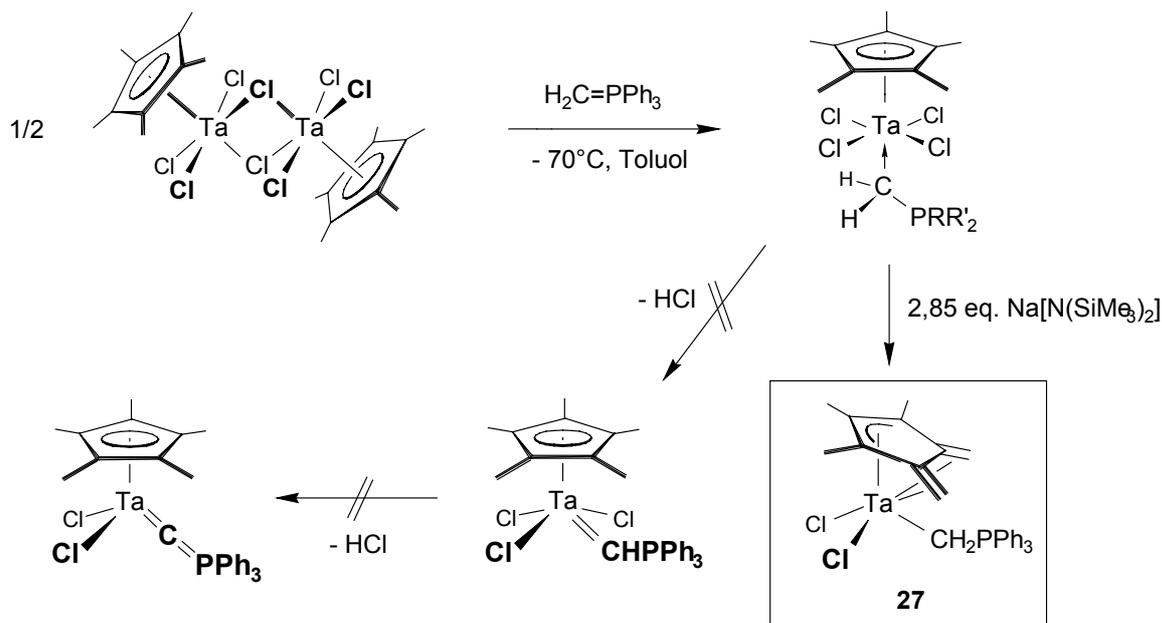
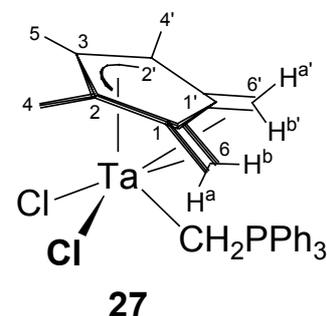


Abb. 33: Angestrebter Reaktionsweg und tatsächlich erhaltene Verbindung $[\{\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2\}\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **27**.

Das ^1H -NMR-Spektrum (200.1 MHz) von **27** zeigt das charakteristische Dublett der Methylen-Protonen am Ylid-Liganden bei 3.16 ppm mit einer $^2J(\text{PH})$ -Kopplung von 16.5 Hz. Für die Protonen im Allyldien-System (Ad^*) erhält man vier Signale im Integrationsverhältnis 3:6:2:2: Ein Signal für die Methyl-Gruppe am C^3 -Atom (vgl. Abb. 33) bei 1.85 ppm, eines für die beiden Methyl-Gruppen am C^2 - bzw. am $\text{C}^{2'}$ -Atom bei 2.16 und jeweils ein hochfeldverschobenes Dublett für die Methylen-Protonen $\text{H}^{a/a'}$ und $\text{H}^{b/b'}$ bei 0.74 bzw. 0.86 ppm. Deren Kopplungskonstanten von 5.5 Hz entsprechen einer $^2J(\text{HH})$ -Kopplung geminaler Wasserstoffatome [103].



Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Signal bei 35.15 ppm auf - es liegt damit im für Phosphonio(*methyl*)-Liganden erwarteten Bereich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erhält man das Signal des α -Kohlenstoffatoms der ylidischen Einheit bei 19.22 ppm mit einer $^2J(\text{PC})$ -Kopplung von 26.1 Hz (18.72 ppm, 25.0 Hz). ^{13}C -NMR-Spektren wurden sowohl in CDCl_3 (100.6 MHz) als auch in C_6D_6 (50.3 MHz) gemessen, wobei die in Klammern angegebenen Werte sich auf die Messung in C_6D_6 beziehen. Die Signale der am Allyldien (Ad^*)-Ring verbliebenen CH_3 -Gruppen liegen mit 10.30 ppm (10.23 ppm; $\underline{\text{C}}^5\text{H}_3$) und 9.95 ppm (10.38 ppm; $\underline{\text{C}}^4\text{H}_3$ und $\underline{\text{C}}^4\text{H}_3$) bei typischen Werten im Hochfeld-Bereich. Die Signale

der Kohlenstoff-Atome im Ring C¹, C^{1'}, C², C^{2'} und C³ liegen wie bei dem von *J.H. Teuben* et. al. synthetisierten Komplex [Cp*TiAd*] [104] im Bereich von 120 ppm - 145 ppm.

Der in Abbildung 33 gemachte Strukturvorschlag wird durch eine jüngst geglückte Kristallstrukturuntersuchung bestätigt [105].

Die Bildung derartiger Allyldien(Ad*)-Systeme an Pentamethyl-cyclopentadienyl-substituierten Verbindungen ist in der Literatur bekannt. So konnten *M.L.H. Green et. al.* aus dem Wolframdihydrid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{WH}_2]$ durch Bestrahlen mit einer Quecksilberdampfampe und unter Abspaltung von Wasserstoff einen Cp*Ad*-Wolfram-Komplex generieren (vgl. Abb. 34) [106]. *Green* diskutiert dieses Ergebnis als „alternative C-H-Aktivierung“: eine *intramolekulare* Insertion in eine Ligand-Methyl-Bindung statt einer *intermolekularen* Reaktion mit einem R-CH₃-Substrat. Den Bildungsmechanismus beschreibt er als „weniger klar“. Plausibel erscheint *Green* einerseits die Abspaltung von Wasserstoff in einer konzertierten Reaktion. Andererseits hält er auch einen Haptizitäts-Shift von η^5 auf η^3 für möglich. Der bei der Reaktion als Zwischenstufe postulierte 1,2,3,4-Tetramethylfulven-Metallkomplex $[(\text{Me}_4\text{C}_5(\text{CH}_2))(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{WH}_2]$ lässt sich ebenfalls isolieren. Fulvenverbindungen dieses Typs sind für zahlreiche Übergangsmetalle [68b, 107] sowie für 3f- und 4f-Elemente (M = Sc [108], Lu [109]) bekannt. *J.E. Bercaw* stellte beispielsweise kinetische und mechanistische Studien über die Thermolyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2]$ an, die zur Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_4\text{C}_5(\text{CH}_2))\text{TiCH}_3]$ führt [68b].

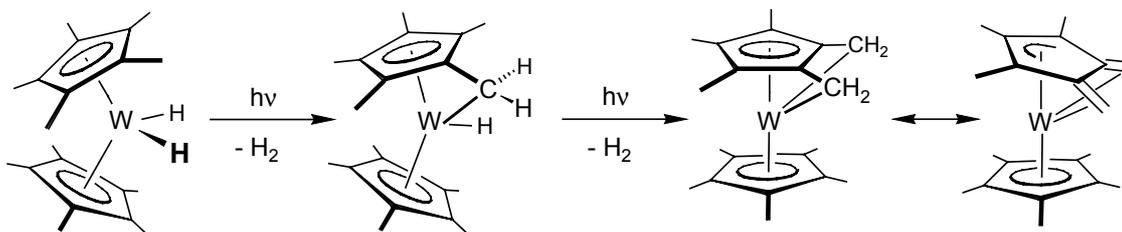


Abb. 34: Bildung eines Allyldien(Ad*)-Liganden am Beispiel von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{WH}_2]$. Als isolierbare Zwischenstufe wird dabei ein Tetramethylfulven-Wolframhydrid durchlaufen.

Fast zeitgleich mit *Green* hat *J. H. Teuben* die Bildung eines $\eta^3:\eta^4$ -1,2,3-Trimethyl-4,5-Dimethylcyclopentenyl-Liganden (Ad*) durch stufenweise Kohlenwasserstoff- bzw. Wasserstoffabspaltung an permethylierten Titanocen-Substraten beschrieben [104]. Bei

der thermischen Behandlung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiR}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}$) ($110\text{ }^\circ\text{C}$ in Toluol; vgl. Abb. 35) erhielt er die bereits erwähnte Verbindung $[\text{Cp}^*\text{TiAd}^*]$. Zum selben Produkt gelangte *K. Mach* durch die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{TiCl}_2]$ mit vier Äquivalenten LiAlH_4 in siedendem Toluol [110]. In beiden Fällen wird eine Fulven-Zwischenstufe postuliert. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch die Bildung von **27** aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ über den Fulvenkomplex $[(\text{Me}_4\text{C}_5(\text{CH}_2))\text{TaCl}_3(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ verläuft. Ein spektroskopischer Nachweis dieser Zwischenstufe gelang jedoch nicht.

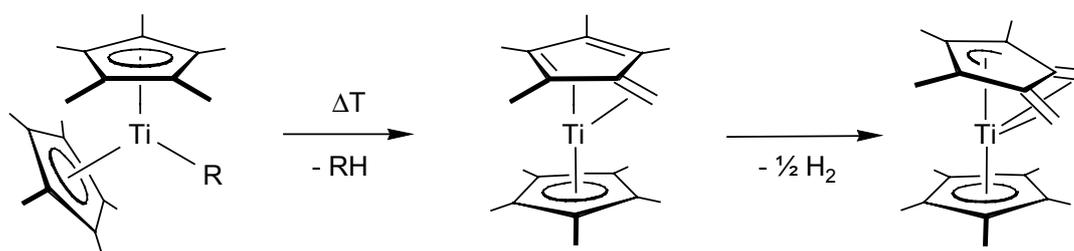


Abb. 35: Entstehung eines Ad**Cp**-Titankomplexes durch die thermische Behandlung von $[\text{Cp}^*_2\text{TiR}]$ ($\text{R} = \text{alkyl}$) [104].

Die Bindungssituation in Verbindung $[(\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2)\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ **27** lässt sich durch zwei mögliche Resonanzformen (vgl. Abb. 36) beschreiben: Entweder als $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$ -substituierte Tantalverbindung mit zwei Ta-CH₂ σ -Bindungen zu den Cyclopentadienyl-Methylengruppen (A) oder wie in B angegeben mit einem Trimethyldimethylen-cyclopentenyl-Liganden, der einen η^3 -Allyl- η^4 -Butadien-Bindungsmodus eingeht. Hauptunterschied zwischen beiden ist die formale Oxidationsstufe am Metallzentrum, die von +5 (d^0) in A bis +3 (d^2) in B reicht. Aufgrund der ¹H-NMR-Daten von **27** ist Form B zu favorisieren. Die Kopplungskonstante, die sich durch die geminalen Wasserstoffatome der Methylengruppen ergibt ($^2J(\text{HH}) = 5.5\text{ Hz}$ in C_6D_6 ; 5.2 Hz in CDCl_3), ist typisch für ein sp^2 hybridisiertes Kohlenstoffatom. Geminale Kopplungskonstanten an sp^3 hybridisierten C-Atomen liegen klassischerweise bei zirka 12 Hz [103]. Auch *J.H. Teuben* et. al. halten aufgrund ähnlicher Ergebnisse ($^2J(\text{HH}) = 4.4\text{ Hz}$) ebenfalls einen η^3 -Allyl- η^4 -Butadien-Bindungsmodus bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\{\text{C}_5\text{Me}_3(\text{CH}_2)_2\}\text{Ti}]$ für wahrscheinlicher [104].

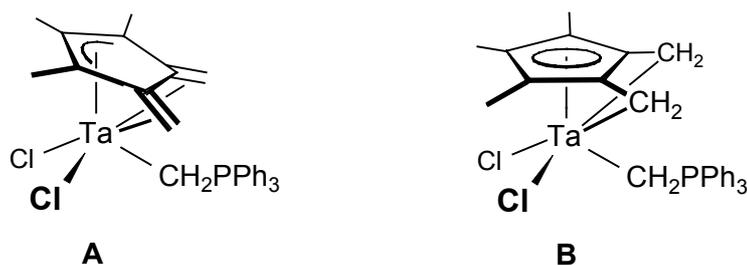


Abb. 36: Mögliche Resonanzformen für $[\{\text{Me}_3\text{C}_5(\text{CH}_2)_2\}\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 27

3 Insertionsreaktionen an Halbsandwich-Imido- α -Phosphonio (methyliden)-Komplexen des Niobs und Tantal

Von allen Insertionsreaktionen wurden die Einschreibungen von CO in Metallkohlenstoffbindungen am häufigsten untersucht [111a]. Dies ist sicher auf deren große katalytische und industrielle Bedeutung zurückzuführen [112].

C. Floriani war 1974 erstmals die Darstellung von η^2 -Acylkomplexen durch CO-Einschiebung in eine M-C-Bindung an alkylierten Titanocenen ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Ti(R)Cl (R = Methyl, Benzyl und Ethyl) gelungen [113]. Auf diese grundlegenden Arbeiten folgten intensive Studien zur reduktiven Kupplung des Kohlenmonoxids an Übergangsmetallzentren, die sich vor allem auf substituierte Metallocene der IV. Nebengruppe konzentrierten [111a, 113, 114a, 115].

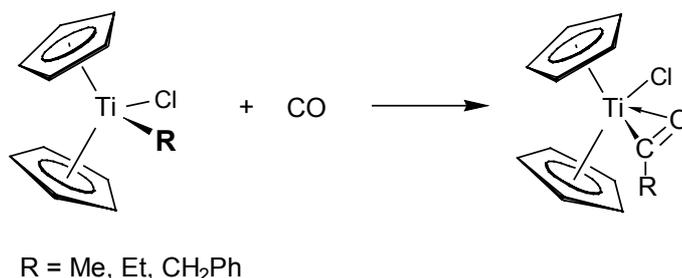
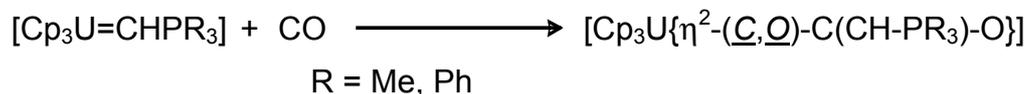


Abb. 37: C. Floriani gelang 1974 erstmals die Darstellung von η^2 -Acylkomplexen durch CO-Einschiebung in eine M-C-Bindung [113]

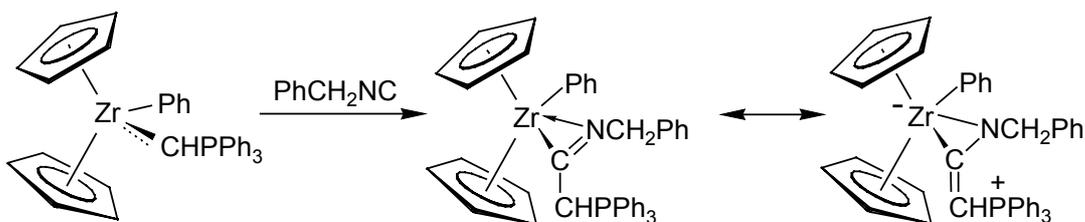
Hochreaktive M-C-Bindungen sind nicht nur in Metall-Alkylverbindungen, sondern auch in Metall-modifizierten Yliden vorhanden. Einschreibereaktionen sind bei dieser Verbindungs-

klasse allerdings, im Gegensatz zu den Metall-Alkylverbindungen, erst an sehr wenigen Systemen untersucht worden.

Gilje et al. zeigten, dass Kohlenmonoxid in ein Uran-substituiertes Phosphor-Ylid insertiert und gelangten so zu einem η^2 -Acylkomplex [116].



G. Erker et al. beschrieben 1988 die Umsetzung eines Zirconocen-Ylids mit Benzylisonitril [44c]. Dabei konnte er nachweisen, dass die Einschlebung ausschließlich in die Zr-C(Ylid)-Bindung erfolgt, dagegen nicht in die Zr-C(Aryl)-Bindung, was auf sterische bzw. elektronische Gründe zurückgeführt wird.



Da die Fragmente $[\text{Cp}_2\text{M}]^{2+}$ (M = Ti, Zr, Hf) und $[(\text{RN})_2\text{M}]^{2+}$ (M = Cr, Mo, W) als isolobal zueinander anzusehen sind (siehe Einleitung) [23m, 40], wurde auch bei den Diimidverbindungen der VI. Nebengruppe nach Insertionsreaktionen gesucht. In der eigenen Forschergruppe wurden mit CO, CNMe, CS₂, CO₂, *t*BuNCO und Diphenylketen Reagenzien gefunden, die in die M-C-Bindung von $[\text{M}(\text{NR})_2(\text{CHPhPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Mo, W) insertieren [40] (Abb. 38).

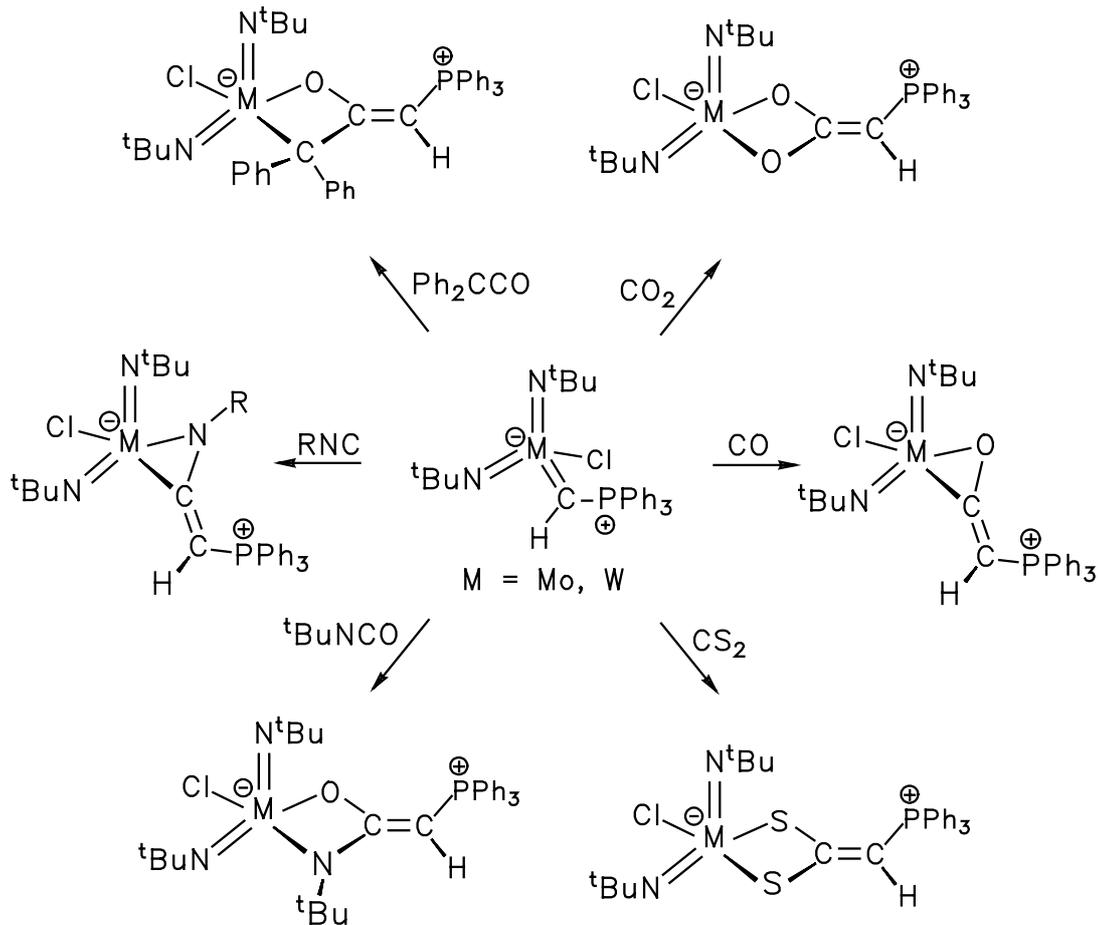


Abb. 38: Vielfalt bei Insertionsreaktionen an Molybdän- und Wolfram-Diimiden [40]

Nun war es das Ziel, auch bei den Halbsandwich-Imido- α -Phosphonio-(methyliden)-Komplexen des Niobs und Tantalts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M}=\text{Nb}$ **17**, Ta **18**) solche Reaktionen zu etablieren.

3.1 Insertionen von Isonitrilen und Kohlenmonoxid in die M-C-Bindung von α -Phosphonio-(methyliden)-Komplexen des Niobs und Tantalts

3.1.1 Mechanismus und Isomerenbildung bei Insertionsreaktionen in M-C-Bindungen d-elektronenarmer Übergangsmetallkomplexe

Bei Insertionen von Isonitrilen und Kohlenmonoxid in Metall-Kohlenstoffbindungen entstehen Iminoacyl- bzw. Acylkomplexe, die besonders bei d-elektronenarmen Übergangsmetallkomplexen im η^2 -Koordinationsmodus vorliegen. Dabei sind sowohl das Sauerstoffatom bzw. das Kohlenstoffatom als auch das Sauerstoffatom an das

Metallzentrum gebunden [111]. Der Insertionsmechanismus wurde am Beispiel der CO-Einschiebung intensiv untersucht. An alkylierten Zirconocenen beschreibt *R. Hoffmann* den Mechanismus der Carbonylierungsreaktion [37] wie in Abb. 39 dargestellt.

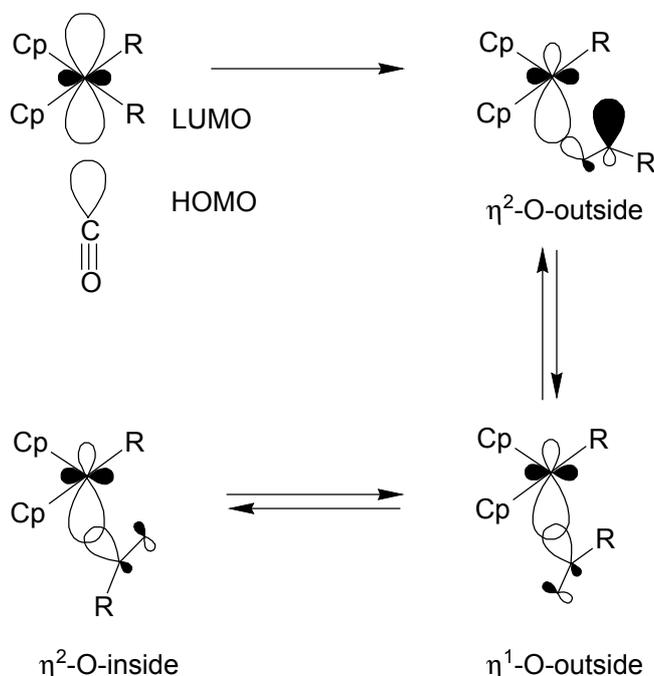


Abb. 39: Mechanismus der Bildung von η^2 -gebundenen Acylkomplexen ($\text{R} = \text{CH}_3$)

Demzufolge wird im ersten Schritt eine Kohlenmonoxid-Metall-Bindung senkrecht zur Cp-M-Cp-Ebene geknüpft. Für dieses Kohlenmonoxidaddukt gibt es keine Möglichkeit der π -Rückbindung in $\text{CO}-\pi^*$ -Orbitale. Da der Alkyl-Zr-CO-Winkel kleiner als 90° ist, können sich das $\text{CO}-\pi^*$ - und das Alkyl- σ -Donororbital deutlich überlappen. Dies erleichtert eine schnelle Wanderung der Alkylgruppe auf das CO-Molekül. Dabei bildet sich zunächst der η^2 -O-outside Komplex, in dem der Acylsauerstoff die vom nicht insertierten Substituenten entferntere Position einnimmt. Der Komplex lagert sich schon bei tiefer Temperatur über eine η^1 -gebundene Form in das thermodynamisch stabilere η^2 -O-inside Isomer um (vgl. Abb. 39). Dieser Mechanismus wird auch durch Untersuchungen von *G. Erker und Mitarbeiter* gestützt, die bei der Insertion von CO in die Metall-Kohlenstoffbindung eines dialkylierten Zirconocens die Umwandlung der beiden isomeren Acylverbindungen bei Temperaturen um -123°C beobachten konnten [114]. Bestätigung brachten MO-theoretische Betrachtungen [117]. Im Fall des Zirconocens $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\{\eta^2-(\underline{\text{C}}_2\underline{\text{O}})-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}\}]$ ergeben EHMO-Rechnungen, dass die η^2 -O-outside-Geometrie ungefähr 5 kcal/mol

energiereicher ist als die η^2 -O-inside-Form. Nochmals um den gleichen Betrag energiereicher ist das η^1 -O-inside-gebundene Isomer.

Der Mechanismus der Insertion von Isonitrilen wurde bisher nicht sehr intensiv untersucht. Da jedoch Isonitrile isoelektronisch zu Kohlenmonoxid sind, kann angenommen werden, dass die theoretischen Überlegungen für Acylverbindungen sinngemäß auch für Iminoacylverbindungen zutreffen. η^2 -Iminoacylkomplexe sind im Bezug auf Reversibilität der Insertion wesentlich stabiler als die analogen Acylverbindungen, denn die Extrusion von Isonitrilen aus Iminoacylverbindungen wurde im Gegensatz zur Decarbonylierung bisher noch nicht beobachtet [111a].

Im Fall der Isonitrilinsertion sind ebenfalls zwei Isomere möglich. Dabei ist der Energieunterschied zwischen beiden geringer als bei den Acylverbindungen. Folglich ist es möglich, dass η^2 -N-inside- und η^2 -N-outside-Form auch nebeneinander im Gleichgewicht bestehen [118].

Zusätzlich gibt es Unterschiede in der Art der η^2 -Koordination von Iminoacylliganden, die in folgenden mesomeren Grenzstrukturen zum Ausdruck kommen:

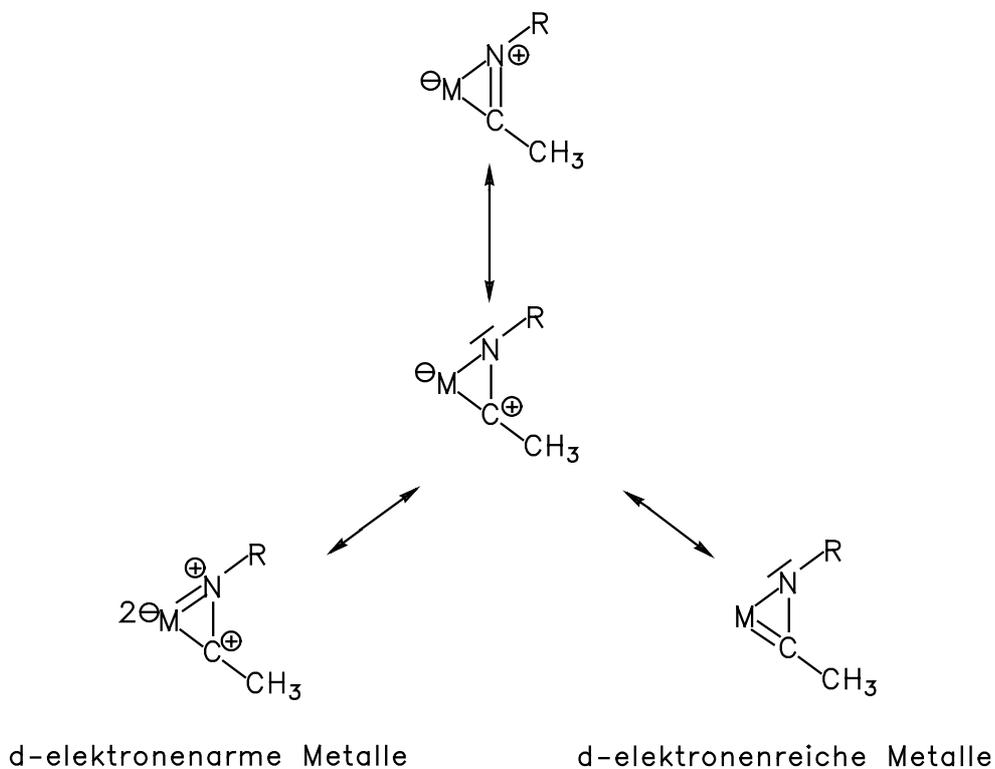


Abb. 40: Bindungsverhältnisse in η^2 -Iminoacylkomplexen d-elektronenarmer und -reicher Übergangsmetalle

Aufgrund der Lewisacidität der d-elektronenarmen Metallzentren wird das freie Elektronenpaar des Iminoacyl-Stickstoffs fester gebunden. Dieser Trend kann über die Bestimmung der Bindungslängen bestätigt werden, wobei die Iminoacyl-Stickstoff-Bindung zum Zentralatom kürzer wird als die Bindung des Iminoacyl-Kohlenstoffatoms zum Zentralatom. Im Gegensatz dazu besteht bei d-elektronenreichen Metallzentren eher eine Tendenz zu carbenartigen Grenzformen [111a] (Abb. 40).

3.1.2 Darstellung der Iminoacylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPh}_3)\text{-NMe}\}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb **28**, Ta **29**)

Wird $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit zwei Äquivalenten Methylisonitril in benzolischer Lösung bei 20°C umgesetzt, findet eine Aufhellung der gelben Lösung statt. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung kann man **28** als beigefarbenen, pulverigen Feststoff in einer Ausbeute von 56 Prozent isolieren. Das Produkt, dessen Zusammensetzung durch Massenspektrum und Elementaranalyse untermauert wird, löst sich in Benzol und Toluol mäßig, in chlorierten Lösungsmitteln zersetzt es sich.

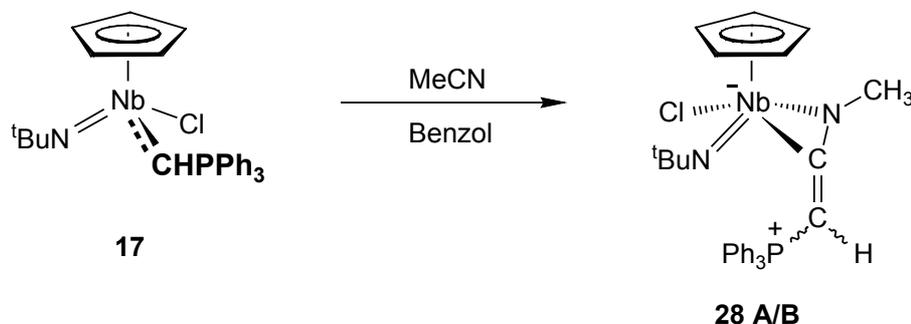


Abb. 41: Darstellung des MeNC-Insertionsprodukts **28**

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, dass es sich bei **28** um ein Gemisch aus zwei Isomeren in einem Verhältnis von 30:1 handelt. Das Protonensignal der Cyclopentadienyl-Einheit im Hauptisomer **28 A** erscheint als Singulett und beweist damit den η^5 -Bindungsmodus. Im Vergleich zum Edukt ist das Signal der Protonen der *tert.*-Butyl-Imidogruppe in **28 A** um 0.43 ppm tieffeldverschoben, das der C_5H_5 -Protonen dagegen um 0.4 ppm hochfeldverschoben. Es wird eine deutliche Verschiebung des Methin-H-Signals des Ylidliganden ins Hochfeld beobachtet (5.86 ppm im Edukt; 4.18 ppm für **28**). Die

veränderte Bindungssituation spiegelt sich auch in der Vergrößerung der Kopplungskonstante $^2J(\text{PH})$ von 9.1 Hz auf 25.9 Hz wider. Die größere Abschirmung der Methingruppe beruht darauf, dass die räumliche Entfernung zum Lewis-aciden Metallzentrum im Produkt größer ist als im Edukt und dass der M-Effekt des Komplexfragments durch die zusätzliche σ -Donorfunktion des Stickstoffatoms durch die η^2 -Bindungsanordnung des Iminoacylliganden abgeschwächt wird. Dieser Effekt findet auch im ^{31}P -NMR-Spektrum seinen Niederschlag. Das Singulett von **28 A** erscheint hier bei 16.96 ppm und ist damit um 5.80 ppm gegenüber dem des Edukts hochfeldverschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Resonanz des Kohlenstoffatoms der CHP-Einheit bei 43.80 ppm zu beobachten, während diese im Edukt bei 111.86 ppm erscheint. Die Kopplungskonstante hat sich dabei, verglichen mit der von **17**, fast verdreifacht (**28**: $^1J(\text{PC})=136.7$ Hz). Das Iminoacyl-Kohlenstoffatom (α -C-Atom) weist eine Resonanz bei 193.22 ppm auf. Die Kopplungskonstante kann nicht bestimmt werden, da nur ein stark verbreitertes Signal zu detektieren ist. Dies ist aufgrund der Nachbarschaft zu ^{93}Nb mit seinem hohen Quadrupolmoment und der dadurch verursachten Linienverbreiterung verständlich.

Isomer **28 B** zeigt nur schwache, aber vollständige Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Im ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektrum können keine Signale für das zweite Isomer detektiert werden.

Sowohl die hohe Entschirmung des Iminoacyl-Kohlenstoffatoms im ^{13}C -NMR-Spektrum als auch das signifikante Signal der C-N-Schwingung im IR-Spektrum bei 1544 cm^{-1} sprechen für die vorgeschlagene η^2 -Koordination des Iminoacylliganden in **28**. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **28** stehen im Einklang mit anderen röntgenstrukturanalytisch abgesicherten η^2 -Iminoacylverbindungen [111a, 119]. Sie sind vergleichbar mit denen der Diimido-Verbindungen $[\text{M}\{\eta^2-(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPPH}_3)\text{-NMe}\}(\text{NfBu})_2\text{Cl}]$ [40], die wie **28** als Isomerengemisch (M = Mo; A:B = 5:2; M = W, A:B = 9:1) anfallen.

Die Strukturanalyse [40] an $[\text{W}\{\eta^2-(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPPH}_3)\text{-NMe}\}(\text{NfBu})_2\text{Cl}]$ weist das Hauptisomer als η^2 -N-inside Form aus und bestätigt einen partiellen Doppelbindungscharakter zwischen Iminoacyl- und Methin-C-Atom (C-C-Bindungsabstand: 137.8 pm). Dadurch wird die freie Drehbarkeit eingeschränkt und es gibt zusätzlich zur Möglichkeit der N-inside- und N-outside Isomerie die E/Z-Isomerie bezüglich der C=C-Doppelbindung der $[\text{C}(\text{NR})\text{CHPPH}_3]$ -Einheit. Dem Hauptisomer bei $[\text{W}\{\eta^2-(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CHPPH}_3)\text{-NMe}\}(\text{NfBu})_2\text{Cl}]$ kann dabei eine Z-Konfiguration zugeordnet werden, d.h. Wolfram- und Phosphoratom stehen auf der selben Seite der Doppelbindung.

$[W\{\eta^2-(\underline{C},\underline{N})-C-(CHPPH_3)-NMe\}(NtBu)_2Cl]$ lässt sich als ein verzerrt quadratisch-pyramidaler Koordinationspolyeder mit dem Metallatom im Zentrum beschreiben.

In Abbildung 38 sind die vier prinzipiell möglichen Isomere des MeNC-Insertionsprodukts **28** dargestellt. Es ist wahrscheinlich, dass auch $[(\eta^5-C_5H_5)Nb\{\eta^2-(\underline{C},\underline{N})-C(CH-PPH_3)-NMe\}(NtBu)Cl]$ **28** eine verzerrt quadratisch-pyramidale Struktur aufweist, wobei das Hauptisomer A vermutlich ebenfalls als η^2 -N-inside-Isomer und in Z-Konfiguration vorliegt. Diesen Schluss lässt ein Vergleich der spektroskopischen Daten von **28** und der dazu isolobalen Wolframdiimido-Verbindung zu. Welche der drei verbleibenden Strukturvorschläge auf das Isomer **28** B zutrifft, ist anhand der vorliegenden Daten nicht zu klären.

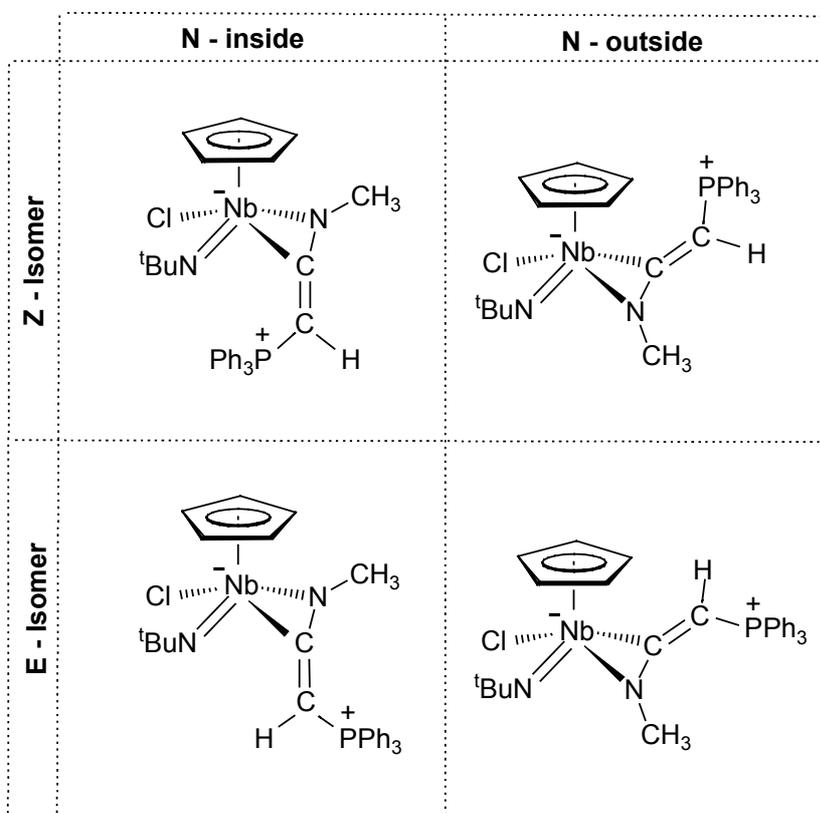


Abb. 42: Mögliche Isomere der η^2 - β -Phosphonioiminoacyl-Verbindung **28**

Der Iminoacylkomplex $[(\eta^5-C_5H_5)Ta\{\eta^2-(\underline{C},\underline{N})-C(CH-PPH_3)-NMe\}(NtBu)Cl]$ **29** wird analog zu **28** dargestellt. Das Produkt kann als beigefarbener, pulveriger Feststoff in 63%-iger Ausbeute isoliert werden.

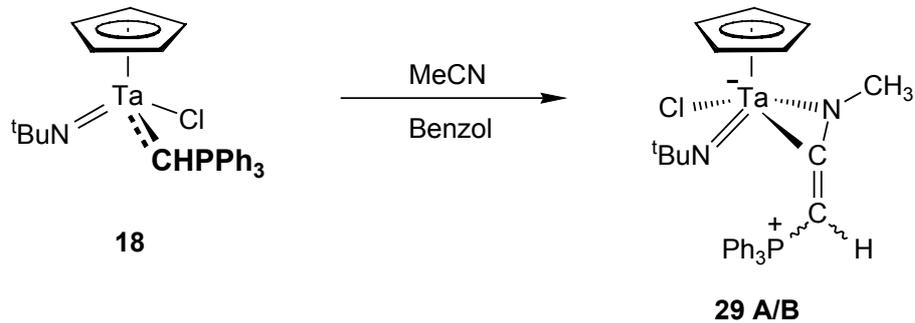


Abb. 43: Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NMe}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **29**

Die Zusammensetzung des Produkts ist durch Massenspektrum und Elementaranalyse untermauert. Die Eigenschaften und spektroskopischen Daten von **29** ähneln denen der Niob-Verbindung **28**. So erkennt man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ebenfalls zwei Isomere im Verhältnis 30:1. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei Hauptisomer **29 A** vermutlich ebenfalls um einen $\eta^2\text{-N}$ -inside-Komplex mit Z-Konfiguration handelt.

3.1.3 Darstellung der Iminoacylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NtBu}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ (M = Nb **30**, M = Ta **31**)

Nach der erfolgreich verlaufenen Insertion von Methylisonitril in die M-C-Bindung Niob- und Tantal-modifizierter Phosphor-Ylide war es nun von Interesse, sterisch anspruchsvollere Nucleophile einzusetzen, um die sterischen Grenzen am Zielmolekül auszuloten. Darüberhinaus sollte die an **28** und **29** auftretende Isomerie an vergleichbaren Iminoacylverbindungen weiter untersucht werden.

Durch stöchiometrische Umsetzung der α -Phosphonio(methyliden)-Imidokomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) in Benzol mit *tert.*-Butylisonitril erhält man die Insertionsprodukte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NR}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ (M = Nb **30**, Ta **31**; R = Me, *t*Bu). Beide sind beigefarbene Pulver.

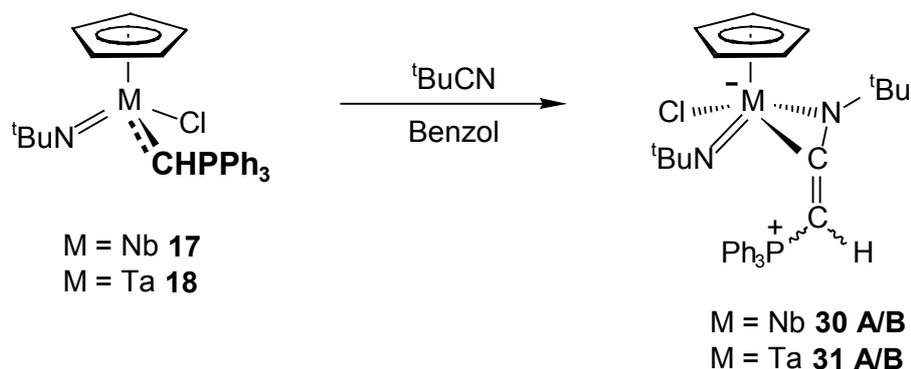


Abb. 44: Auch das sterisch anspruchsvollere *t*BuNC inseriert in die M-CHP-Bindung; **30** und **31** lassen sich so erfolgreich synthetisieren

Die Verbindungen **30** und **31**, deren Zusammensetzung jeweils durch Massenspektren untermauert ist, bestehen jeweils aus zwei Isomeren. Dabei fällt auf, dass nicht wie bei den MeNC-Insertionsprodukten **28** und **29** ein Isomer bevorzugt gebildet wird. Vielmehr ergibt sich bei der Niobverbindung **30** ein Verhältnis A:B von 4:1. Bei der Tantalverbindung **31** findet man ein Bildungsverhältnis von 5:1 (**31 A** : **31 B**). Anders als bei **28** und **29** können die Signale der jeweiligen Isomere A und B nun auch in den ^{13}C -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren detektiert werden. Prinzipiell sind die spektroskopischen Daten des Hauptisomers A der *t*BuNC-Insertionsprodukte **30** und **31** mit denen der MeCN-Insertionsprodukte **28A** und **29A** vergleichbar.

Im IR-Spektrum ist die (C-N)-Valenzschwingung die signifikante Bande. Sie liegt für **30** bei 1540 cm^{-1} und für **31** bei 1520 cm^{-1} . Beide Werte sind typisch für den η^2 -Bindungsmodus von Iminoacylverbindungen [111a, 119].

Auch die Röntgenstrukturanalyse des vergleichbaren *t*-Butyl-Iminoacylkomplexes [Tp*Nb{ η^2 -(C,N)-C(CH₃)-N*t*Bu}(O)Cl}] belegt klar den η^2 -Bindungsmodus des Iminoacylliganden. Sie zeigt zudem, dass die Verbindung aus dem thermodynamisch stabileren Z-konfigurierten η^2 -N-inside-Isomer besteht [120], wobei aufgrund des sterischen Anspruchs der *t*-Butylgruppe nahezu identische M-C- und M-N-Bindungsabstände gefunden werden. Auch die von G. Erker röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Hafnocenverbindung [(η^5 -C₅H₅)₂Hf{ η^2 -(C,N)-C(CH-PPH₃)-NBz}(Et)] liegt als η^2 -N-inside-Isomer mit Z-Konfiguration vor [44c].

Es ist sehr wahrscheinlich, dass es sich bei den Verbindungen **30** und **31**, ebenfalls um η^2 -N-inside-Derivate handelt und die Isomere A in Z-Konfiguration vorliegen. Die Bildung des zweiten Isomers B wäre dann durch eine E/Z-Isomerisierung an der C-C-

Bindungsachse, welche einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweisen sollte, zu erklären. Für die Annahme spricht die chemische Verschiebung der *t*-Butyl-Wasserstoffatome des Imidoliganden und der Acyleinheit.

Während beim Z-konfigurierten Hauptisomer A die *t*-Butylgruppe des Imidoliganden im Anisotropiekegel der Phenylgruppe der PPh₃-Einheit liegt und deshalb eine Verschiebung zu niedrigeren ppm-Werten erfährt, trifft dies bei Isomer B für die *t*-Butyl-Protonen der Iminoacyleinheit zu. Diese sind gegenüber Isomer A um etwa 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben. Dieser Anisotropieeffekt wurde von *K. Weber* auch bei den mit **30** und **31** vergleichbaren Komplexen E/Z-[M(N*t*Bu)₂{η²-(C,N)-C-(CHPPh₃)-N*t*Bu}Cl] (M = Mo, W) [40] (M = Mo, W) beobachtet.

Während bei den Molybdän- und Wolframkomplexen des Typs Z/E-[M(N*t*Bu)₂{η²-(C,N)-C-(CHPPh₃)-NR}Cl] (M = Mo, W; R = Me, *t*Bu, 2,6-Me₂C₆H₃) mit dem sterischen Anspruch des Substituenten R erwartungsgemäß eine Zunahme des Z/E-Isomerenverhältnisses einhergeht, ist das bei den in dieser Arbeit beschriebenen Niob- und Tantalverbindungen nicht der Fall. Die *Me*-Derivate **28** und **29** werden mit einem Isomerenverhältnis von 30:1 isoliert, die *t*-Butyl-Vertreter **30** und **31** hingegen mit einem Z/E-Verhältnis von 4:1 bzw. 5:1.

Die Komplexe **28** bis **31** konnten lediglich in Ausbeuten von zirka 50% isoliert werden. Es ist daher denkbar, dass sich bei der Aufarbeitung aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit ein Isomer ab- bzw. angereichert hat. Um festzustellen, in welchem Verhältnis die Z/E-Isomere tatsächlich entstanden sind, ist eine spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung erforderlich.

3.1.4 Darstellung der Acylkomplexe [(η⁵-C₅H₅)M{η²-(C,O)-C(CH-PPh₃)-O}(N*t*Bu)Cl] (M = Nb **32**, M = Ta **33**)

Nach der Untersuchung von Insertionsreaktionen mit Isonitrilen sollte nun das Reaktionsverhalten der Metalloylide [(η⁵-C₅H₅)M(N*t*Bu)(CHPPh₃)Cl] (M = Nb **17**, Ta **18**) gegenüber Kohlenmonoxid studiert werden.

Lässt man Kohlenmonoxid 24h mit dem in Benzol gelösten α-Phosphonio(methyliden)-Imidokomplex [(η⁵-C₅H₅)Nb(N*t*Bu)(CHPPh₃)Cl] **17** reagieren, kann das Insertionsprodukt [(η⁵-C₅H₅)Nb{η²-(C,O)-C(CH-PPh₃)-O}(N*t*Bu)Cl] **32** als beigefarbenes Pulver in 57%-iger Ausbeute erhalten werden. Analog gelingt die Synthese des homologen Tantalcomplexes [(η⁵-C₅H₅)Ta{η²-(C,O)-C(CH-PPh₃)-O}(N*t*Bu)Cl] **33** aus CO und **18**.

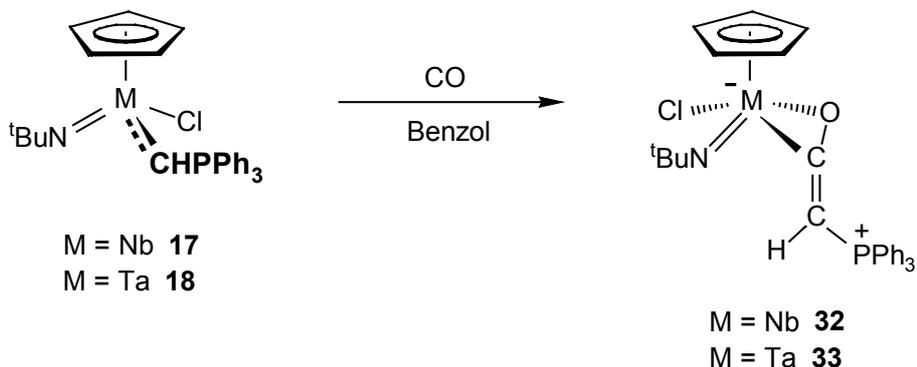


Abb. 45: Synthese der Acylkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-O}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$
 (M = Nb **32**, Ta **33**)

Die Komplexe **32** und **33**, deren Zusammensetzung durch Massenspektren untermauert wird, sind in Benzol mäßig löslich, zersetzen sich jedoch in chlorierten Lösungsmitteln ebenso wie die Iminoacylkomplexe **28** bis **31**. Die Zersetzungstemperaturen von **32** und **33** (**32**: 115°C; **33**: 108°C) liegen um 60 bis 80°C niedriger als die der Iminoacylverbindungen.

Im IR-Spektrum von **32** findet man die Bande der (C-O)-Valenzschwingung bei 1520 cm⁻¹, die der Tantalverbindung **33** bei 1512 cm⁻¹. Im höherfrequenten Bereich, der für Schwingungen η^1 -gebundener Acylkomplexe typisch ist [112a, 121], erscheinen dagegen keine Absorptionsbanden. Dieser Befund spricht für eine Bindung zwischen Sauerstoff- und Metallatom und stützt damit den vorgeschlagenen η^2 -Koordinationsmodus des insertierten Kohlenmonoxids.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **32** und **33** zeigen, dass nur eines der möglichen E/Z-Isomere entstanden ist. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **32** und **33** ist das Acylkohlenstoffatom wegen des stärkeren -I-Effektes des Sauerstoffatoms stärker entschirmt als bei den Iminoacylverbindungen. Sein Resonanzsignal erscheint bei 230.99 ppm für **32** bzw. bei 242.47 ppm für **33**. Es ist damit um 30 - 40 ppm gegenüber dem der Verbindungen **28** - **31** tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante ²J(PC) beträgt für die Tantalverbindung **33** 14.6 Hz und ist damit nicht einmal halb so groß wie die der Iminoacylverbindungen. Für die Niobverbindung **32** kann das breite Signal des Acylkohlenstoffs aus den schon für Verbindung **28** genannten, für ⁹³Nb spezifischen Gründen, selbst bei 100.6 MHz im ¹³C-NMR-Spektrum nicht zum Dublett aufgelöst werden.

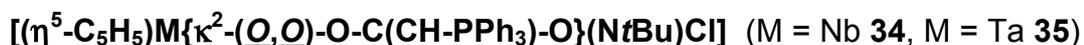
Die Signale des Methin-H-Atoms im ^1H -NMR-Spektrum von **32** ($\delta = 4.66$ ppm, $^2J(\text{PH}) = 27.9$ Hz) und des Methin-C-Atoms im ^{13}C -NMR-Spektrum ($\delta = 54.58$ ppm, $^1J(\text{PC}) = 75.4$ Hz) weisen eine stärkere Abschirmung verglichen mit dem Edukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** auf. Diese ist etwas geringer ausgeprägt als bei den Iminoacylverbindungen **28** - **31**. Dagegen ist das Phosphoratom ($\delta = 11.18$ ppm) in **32** stärker abgeschirmt als im Edukt ($\delta = 27.61$ ppm) und den Iminoacylverbindungen (z.B. **28** A: $\delta = 16.96$ ppm; **29** A: $\delta = 17.44$ ppm). Diese Beobachtung kann zum Teil durch die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs erklärt werden. Analoge Tendenzen und sehr ähnliche Verschiebungen beobachtet man auch bei der Tantalverbindung **33**.

Einen eindeutigen Hinweis darauf, ob **32** und **33** in E- oder Z- Konfiguration vorliegen, geben die spektroskopischen Daten jedoch nicht. Es ist anzunehmen, dass **32** und **33** wie die Komplexe $[\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NfBu})_2\text{Cl}]$ (M = Mo, W) gebaut sind. Diese fallen ebenfalls isomerenrein und laut Röntgenstrukturanalyse als E-Isomere [40] an. Metallfragment und PPh_3 -Gruppe stehen also in trans-Position bezüglich der C=C-Doppelbindung der Acyleinheit. Die Bildung des E-Isomers ist in diesem Fall begünstigt, da am insertierten Molekül kein Substituent für eine sterische Wechselwirkung mit dem Triphenylphosphonioest vorhanden ist.

Auch die von G. Erker *et. al.* röntgenstrukturanalytisch untersuchte Zirconocenverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}\text{Ph}]$ liegt als $\eta^2\text{-O}$ -inside Isomer mit E-Konfiguration vor [44d].

3.2 Insertionen von Kohlendioxid und Schwefelkohlenstoff in die M-C-Bindung von α -Phosphonio-(methyliden)-Komplexen

3.2.1 Darstellung der β -Phosphonio-carboxylato-Komplexe



Wie die bisherigen Ergebnisse zeigten, insertieren Isonitrile und Kohlenmonoxid leicht in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Niob- bzw. Tantal-modifizierten Phosphoryliden unter Ausbildung eines Metallaaziridins bzw. -oxirans. Jetzt sollten Reaktionen der Metallo-Ylide mit weiteren, im Produkt potentiell chelatförmig gebundenen Substanzen wie CO_2 und CS_2 untersucht werden. Derartige Untersuchungen außerhalb der eigenen Arbeitsgruppe wurden an Übergangsmetall-Ylidkomplexen noch nicht durchgeführt. Lediglich die Reaktivität dieser Heteroallene mit Phosphoryliden war bisher Gegenstand ausführlicher Untersuchungen [122].

Die β -Phosphoniocarboxylato-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{O},\underline{O})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M = Nb **34**, M = Ta **35**) lassen sich durch die Umsetzung von Kohlendioxid mit einer benzolischen Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) darstellen. Die beiden Verbindungen, die sich nur mäßig in Benzol lösen, lassen sich als beigefarbene Pulver isolieren. Die Zusammensetzung von **34** wird durch ein Massenspektrum abgesichert. Die im Vergleich zu den Acylverbindungen **32** und **33** niedrigeren Zersetzungstemperaturen von ca. 90°C weisen auf eine geringere Stabilität der Produkte hin.

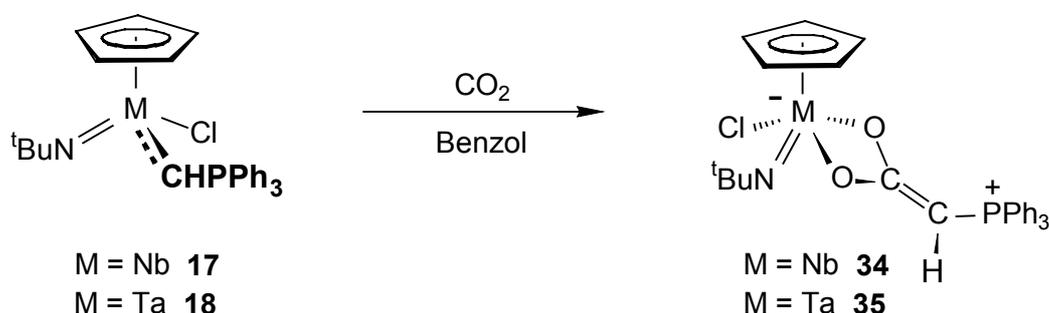


Abb. 46: Darstellung der β -Phosphoniocarboxylato-Komplexe **34** und **35**

Aus den NMR-Spektren der Verbindungen **34** und **35** geht hervor, dass jeweils nur ein einheitliches Produkt entstanden ist. Eine Beobachtung, die auch die eigene Gruppe an Molybdän- und Wolfram-Diimidoverbindungen machen konnte [40]. Lediglich bei der Darstellung des Molybdänkomplexes $[\text{Mo}(\text{N}t\text{Bu})_2\{\kappa^2\text{-}(\underline{O},\underline{O})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}\text{Cl}]$ werden zwei Isomere gebildet: ein transoides und ein cisoides Isomer.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Methin-H-Atom von **34** eine Resonanz bei 3.25 ppm mit einer P-H-Kopplung von 21.2 Hz und stellt damit die größte Hochfeldverschiebung im Vergleich zu allen anderen isolierten Insertionsprodukten dar. Die Kopplungskonstante ist dabei um 5 -10 Hz geringer als bei den anderen Produkten. Gleiches gilt für das Methin-C-Atom von **34** im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ($\delta = 35.14$ ppm) und das Carboxylat-C-Atom ($\delta = 185.99$ ppm, $^2J(\text{PC})=10.2$ Hz). Im Vergleich zu den jeweiligen C-Atomen der anderen Insertionsprodukte weisen sie den stärksten Hochfeldshift auf. Signalverschiebungen und Kopplungskonstanten von **34** und **35** unterscheiden sich nur geringfügig.

Die κ^2 -Koordination in den CO_2 -Insertionsprodukten lässt sich durch IR-Spektren belegen. Das IR-Spektrum enthält weder für die Niobverbindung **34**, noch für die Tantalverbindung **35** eine (C=O) Bande im Bereich von 1510 - 2000 cm^{-1} . Die Bande der asymmetrischen Streckschwingung von **34** erscheint bei 1492 cm^{-1} , die entsprechende Bande von **35** bei

1504 cm^{-1} . Diese Werte stimmen mit denen für chelatförmig gebundene Carboxylatliganden überein, die *S.D. Robinson* bei Ruthenium-, Osmium-, Rhodium- und Iridium-Carboxylat-Komplexen bestimmt hat [123]. Bei chelatgebundenen, über beide Sauerstoffatome und damit κ^2 -koordinierten Carboxylatkomplexen werden für die asymmetrische C-O-Streckschwingung Wellenzahlen zwischen 1490 und 1540 cm^{-1} angegeben. Die von *Robinson* beschriebene symmetrische Streckschwingung im Bereich von 1400 bis 1470 cm^{-1} kann für **34** und **35** nicht eindeutig zugeordnet werden. Die Werte für einzähnig gebundene Carboxylat-Komplexe werden dagegen mit $\nu_{\text{as}}(\text{O-C-O}) = 1580 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{\text{sym}}(\text{O-C-O}) = 1310 - 1390 \text{ cm}^{-1}$ angegeben [123]. Es scheint damit plausibel, dass sowohl bei **34** als auch bei **35** jeweils beide Sauerstoffatome des insertierten Kohlendioxids chelatförmig an das Metallzentrum koordiniert sind.

Für die CO_2 -Insertion und damit die Bildung von **34** und **35** kann ein plausibler Mechanismus analog zur Bildung des 2-Chromaoxetans $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2\{\kappa^2-(\underline{\text{C}}\underline{\text{O}})-\text{C}(\text{Ph}_2)-\text{C}(\text{CH}-\text{PPh}_3)-\text{O}\}\text{Cl}]$, dargestellt aus dem α -Phosponio(methyliden)-funktionalisierten Diimido-Chrom-Komplex $[\text{Cr}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ und Diphenylketen, formuliert werden [19b]. Der nucleophile Angriff des α -C-Atoms des Metalloylides am CO_2 -Kohlenstoffatom stellt den ersten Schritt dar. Dann wird die M-O Bindung ausgebildet - ein MCCO-Vierring als Intermediat entsteht. Die M-C-Bindung wird unter Öffnung des Vierrings getrennt, so dass ein η^1 -gebundener Carboxylkomplex gebildet wird. Eine Wechselwirkung vom Metall zum zweiten Sauerstoffatom führt zum chelatgebundenen Carboxylkomplex.

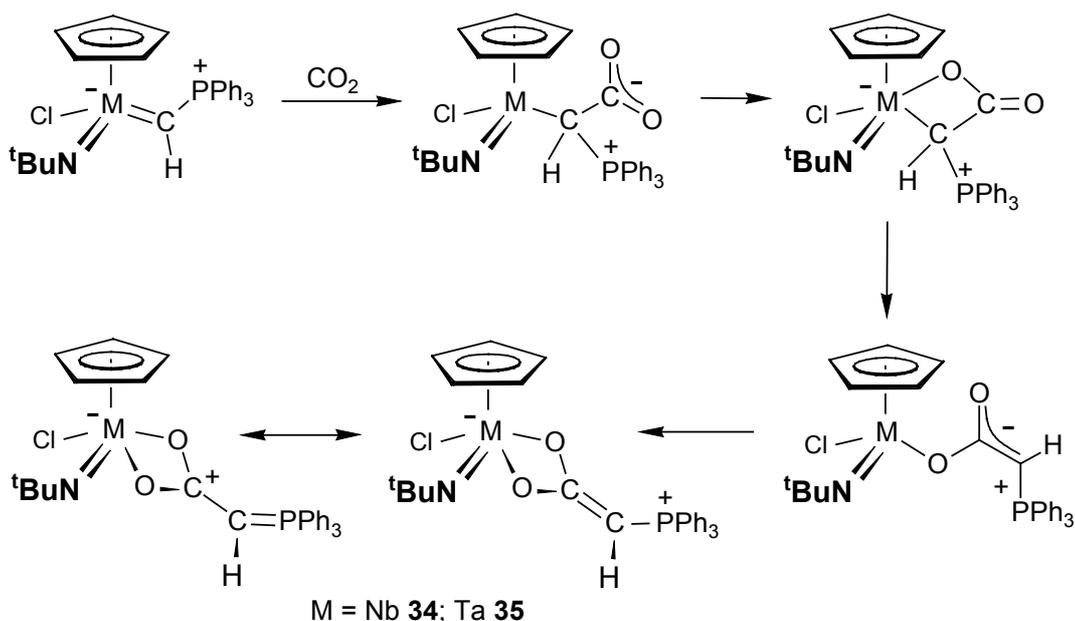
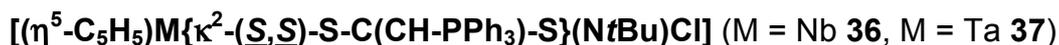


Abb. 47: Möglicher Bildungsmechanismus und mesomere Grenzstrukturen von **34/35**

3.2.2 Darstellung der β -Phosponio-dithiocarboxylato-Komplexe



Werden die α -Phosponio(methyliden)-Imidokomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{-Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) in einer gekühlten benzolischen Lösung mit Kohlenstoffdisulfid zur Reaktion gebracht, erhält man nach der Aufarbeitung das Insertionsprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **36**, ein rosafarbenes Pulver. Analog lässt sich das homologe Insertionsprodukt **37** synthetisieren, das nach der Umkristallisation aus Benzol in Form rot-brauner Kristalle erhalten werden kann. Beide Verbindungen, deren Zusammensetzung jeweils durch Massenspektren abgesichert ist, sind thermisch stabiler als die entsprechenden CO_2 -Insertionsprodukte **34** und **35**. Sie zersetzen sich erst bei 136°C (**36**) und 138°C (**37**).

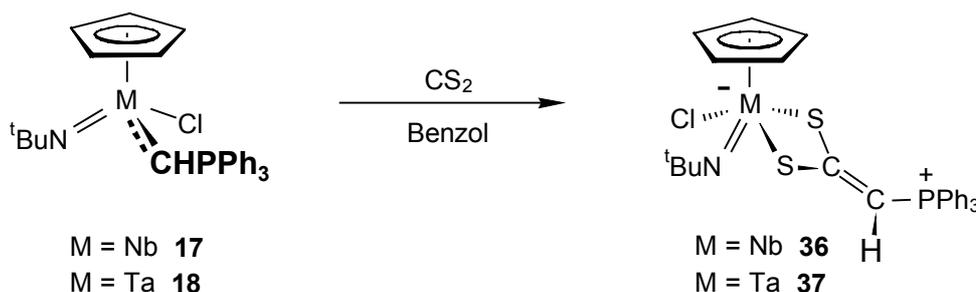


Abb. 48: Synthese der β -Phosponio-dithiocarboxylato-Komplexe **36** und **37**

Aus den NMR-Spektren geht hervor, dass **36** und **37** jeweils aus zwei Isomeren bestehen. Durch Integration im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich für **36** und **37** jeweils ein Isomerenverhältnis A:B von 2:1 bestimmen. Ein ähnliches Isomerenverhältnis konnte auch *K. Weber* bei $[\text{M}(\text{NtBu})_2\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}]\text{Cl}]$ (M = Mo, W) beobachten [40]. Besonders auffällig ist die starke Entschirmung der Methylideneinheit. Mit einer Verschiebung von 5.35 ppm (**36** A) und einer Kopplungskonstante von $^2J(\text{PH}) = 24.1$ Hz weist das Methin-H-Atom die stärkste Entschirmung unter allen isolierten Insertionsprodukten auf. Auch **37** weist mit 5.22 ppm für Isomer A und 5.10 ppm für Isomer B eine beachtliche Tieffeldverschiebung auf. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des Methin-C-Atom bei höheren ppm-Werten (**36** A: 79.82 ppm mit $^1J(\text{PC}) = 105.7$ Hz und **36** B: 78.95 ppm mit $^1J(\text{PC}) = 104.3$ Hz; **37** A: 81.24 ppm und **37** B: 80.32 ppm) als die jeweiligen Signale der Insertionsprodukte **28** - **35**. Die $^2J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante für MS_2CCHP in **36** und **37** ist deutlich geringer als in den analogen

CO₂-Insertionsprodukten. Einen gegenläufigen Trend weisen jedoch die Phosphorresonanzen auf. Während in **36** A bzw. **37** A das Phosphoratom im ³¹P-NMR-Spektrum eine Resonanz bei 7.50 ppm bzw. bei 7.78 ppm (**36** B: 8.01 ppm; **37** B: 7.23 ppm) zeigt, liegt sie bei den Edukten, den α-Phosphonio(methyliden)-Komplexen des Niobs bzw. des Tantals, bei 22.78 ppm und 27.61 ppm. Ein Phosphorshift in dieser Größenordnung kann bei keinem anderen Insertionsprodukt beobachtet werden. Etwas weniger groß ist der Phosphorshift beim Vergleich der CS₂- mit den CO₂-Insertionsprodukten **34** und **35**: Hierbei ergibt sich eine Differenz von zirka 10 ppm (**34**: 17.53 ppm und **35**: 17.33 ppm).

Im IR-Spektrum stellt die asymmetrische (S-C-S) Valenzschwingung die charakteristischste Absorptionsbande dar. Sie liegt für **36** bei 1420 cm⁻¹ und für **37** bei 1424 cm⁻¹. Die Vergleichswerte für die entsprechenden Insertionsprodukte der Diimido-Molybdän- bzw. Wolfram-Komplexe [M(NfBu)₂{κ²-(S,S)-S-C(CH-PPh₃)-S}Cl] liegen bei 1452 bzw. 1456 cm⁻¹ [40].

Eine Röntgenbeugungsanalyse von [Mo(NfBu)₂{κ²-(S,S)-S-C(CH-PPh₃)-S}Cl] zeigt einen stark verzerrten quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeder um das Metallzentrum. Dabei wird ein ähnlicher Mo-S-Abstand zu beiden Schwefelatomen gefunden (255.7 pm und 246.2 pm), was mit einer κ²-Koordination gleichbedeutend ist. Der S-Mo-S-Winkel beträgt 69.4°. In dem untersuchten Einkristall findet sich nur ein Isomer, in dem die PPh₃-Funktion zu den beiden Imidogruppen zeigt (syn-Stellung). Der Vergleich der spektroskopischen Daten von **36** und **37** mit denen der strukturell untersuchten Molybdänverbindung lässt den Schluss zu, dass **36** und **37** ebenfalls als chelatgebundene Komplexe vorliegen. Möglicherweise handelt es sich bei den Hauptisomeren auch hier um die "syn-Isomere", bei denen die PPh₃-Einheit zu Cyclopentadienyl- und Imidofunktion weist bzw. - falls die C₅H₅-Einheit als Pyramidenspitze betrachtet wird - bei denen die PPh₃-Funktion zur selben Seite zeigt wie die Imidofunktion. Abschließend klären lässt sich dieser Sachverhalt nur mit einer Röntgenstrukturanalyse.

3.2.3 Darstellung des β-Phosphonio-dithiocarboxylato-Komplexes

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ **38**

Da CS_2 in die M-C-Bindung der Metalloylide **17** und **18** glatt inseriert, sollte untersucht werden, inwieweit diese Reaktion übertragbar ist auf eine α -Phosphonio(methylen)-Verbindung, die einen zusätzlichen +M-Substituenten besitzt.

Tatsächlich schiebt sich Kohlenstoffdisulfid auch in die M-C-Bindung des methylierten Tantalylids $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ **24** unter Ausbildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ **38** ein. Laut $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum liegt **38**, ein beigefarbenes amorphes Pulver, in Lösung in Form zweier Isomere vor. Wie bereits unter 3.2.2 diskutiert, ist vermutlich ein viergliedriger Metallacyclus mit einem Tantalzentrum, das verzerrt quadratisch pyramidal umgeben ist, entstanden. Während bei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **37** wahrscheinlich das "syn-Isomer", bei dem die PPh_3 -Funktion zur selben Seite zeigt wie die Imidofunktion, überwiegt (Isomerenverhältnis bei **37** 2:1), halten sich bei **38** "syn- und anti-Isomer" die Waage. Im spektroskopischen Vergleich von **37** und **38** weist das durch einen starken σ -Donor CH_3 -substituierte Produkt **38** erwartungsgemäß weiter ins Hochfeld verschobene Signale auf. Das Maß der Abschirmung entspricht dabei dem der beiden jeweiligen Edukte (**18** und **24**). So erscheinen die beiden ^{31}P -Resonanzen von **38** beispielsweise bei 6.60 und 6.64 ppm, die Signale von **37** bei 7.23 und 7.78 ppm. Das Methin-Kohlenstoffatom der TaCCHP-Einheit von **38** weist ein Dublett bei 4.84 und 4.89 ppm auf, die $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante liegt mit 25.6 Hz bzw. 25.2 Hz im typischen Bereich der in dieser Arbeit untersuchten Insertionsprodukte.

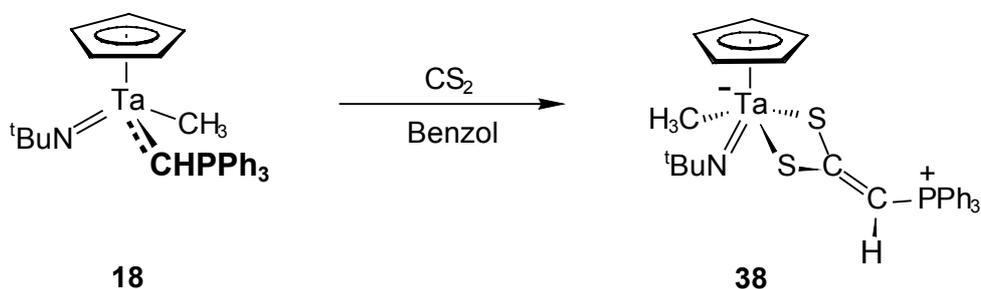


Abb. 49: Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{S},\underline{S})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ **38**

Bei der Umsetzung des entsprechenden Niobanalogons $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ **23** mit CS_2 entsteht laut $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nach einer Reaktionszeit von einer halben Stunde (50 °C Ölbad) ein Produktgemisch. Dessen

Hauptresonanzen bei 7.10 und 7.15 ppm lassen darauf schließen, dass auch in diesem Fall zwei Isomere eines Insertionsprodukts $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{NtBu})\text{CH}_3]$ entstanden sind. Künftige Versuche müssen diesen Sachverhalt noch bestätigen. In jedem Fall beobachtet man eine hohe Chemoselektivität: CS_2 insertiert ausschließlich in die reaktivere M-C-Bindung der Phosphonio(methyliden)-Funktion.

3.3 Reaktivität der α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})\text{-}(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**)

gegenüber Isocyanaten, Thioisocyanaten und Diphenylketen

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass CO, RNC beziehungsweise CO_2 und CS_2 glatt in die M=C-Doppelbindung der Komplexe **17** und **18** insertieren. Daher sollte das Reaktionsverhalten von Niob- bzw. Tantal-substituierten Phosphoryliden in Gegenwart der Heterokumulene RNCO und RNCS untersucht werden. Auch die Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ sollte im Hinblick auf mögliche Einschreibungen in die M-C-Doppelbindung von Interesse sein.

Die dem Kohlendioxid verwandten Isocyanate setzen sich mit Methylphosphoranen des Typs $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CRR}'$ (R und R' \neq H) zu Ketenimininen $\text{R}''\text{-N}=\text{C}=\text{C}(\text{RR}')$ um. Ganz analog reagieren auch Thioisocyanate mit Phosphoryliden unter Abspaltung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ zum selben Produkt [124]. In M-C-Einfachbindungen schieben sich Isocyanate ähnlich wie CO_2 ein [125]. Über ihr chemisches Verhalten gegenüber M=C-Doppelbindungen ist dagegen nur wenig bekannt [125d, 126]. *J.W. Gilje* konnte an α -Phosphonio(methyliden)-Komplexen des Urans die Insertion von PhNCO in die Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindung beobachten: Es entsteht ein (U-O-C-N)-Vierring, in dem die beiden Heteroatome an das Uranzentrum gebunden sind [127]. Darüber hinaus sind lediglich Reaktivitätsstudien von Molybdän- und Wolfram α -Phosphonio(methyliden)-Komplexen $[\text{M}(\text{NtBu})_2(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ gegenüber Isocyanaten und Thioisocyanaten aus der eigenen Arbeitsgruppe bekannt [40]. tBuNCO insertiert dabei beispielsweise in die M-C-Bindung unter Ausbildung eines Heterocyclobutan-Rings (vgl. Abb. 50)

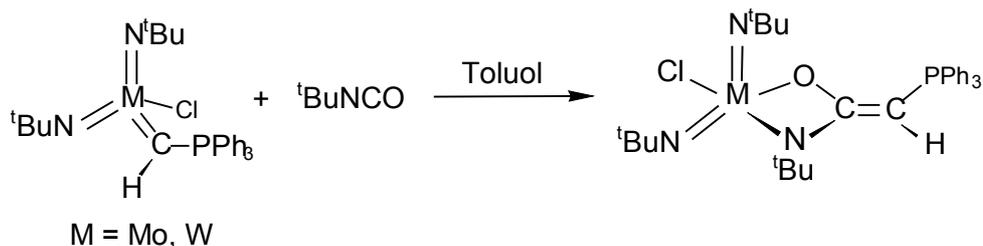


Abb. 50: Die Insertion von $t\text{BuNCO}$ in die M-C-Bindung an Wolfram- und Molybdän-Metallimiden

3.3.1 Umsetzung mit Ethylisocyanat

Bei der Umsetzung der Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **17**, Ta **18**) mit einem Äquivalent EtNCO in Benzol (Reaktionsdauer: 5 h; Reaktionstemperatur: -85°C bis 80°C) deuten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösungen auf die Bildung von Insertionsprodukten hin. Die Signale der t Butyl-Imidogruppen erscheinen tieffeldverschoben bei 1.3 ppm. Ein schwaches, zum Dublett aufgespaltenes Signal bei 2.85 ppm mit einer Kopplungskonstante von ca. 20 Hz, das dem Wasserstoffatom der Methylideneinheit zugeordnet werden kann, spricht ebenfalls für eine erfolgreiche Einschlebung des Heterokumulens in die M-C(Ylid)-Bindung. Chemische Verschiebung und auch die Kopplungskonstante sind vergleichbar mit Daten der Komplexe **28** bis **38**. Die Isolierung eines einheitlichen Produktes gelang bisher jedoch noch nicht.

3.3.2 Umsetzung mit *tert*-Butylisocyanat, *tert*-Butylthioisocyanat und Phenylisocyanat

Bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit $t\text{BuNCO}$ analog den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen weist die Reaktionslösung zu keiner Zeit ein für ein Insertionsprodukt typisches Methin-H-Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf. Nach Verlängerung der Reaktionszeit auf 40 h tritt lediglich Zersetzung des Edukts ein.

Ein ähnliches Resultat zeigt die Umsetzung von $t\text{BuNCS}$ mit den α -Phosphonio(methyliden)-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta) - wo selbst bei einer Reaktionstemperatur von 80°C kein Insertionsprodukt gebildet wird.

Die Versuche, PhNCO in die M-C-Bindung von **17** oder **18** einzuschieben, führten zu keinem eindeutigen Ergebnis. Auch die Variation der Reaktionsbedingungen, beispielsweise Umsetzungen in Benzol mit einem ein- bis fünffachen Überschuss an Reagenz bei 5°C bis 70°C, in einem Benzol/Hexan-Gemisch oder suspendiert in reinem Hexan, führten nicht zum Ziel. Zwar werden in den ¹H-NMR-Spektren Signale gefunden, die Insertionsprodukten zugeordnet werden können, ein einheitliches Produkt entsteht jedoch nicht.

Eine Begründung dafür, dass die Insertionsreaktionen der Isocyanate nicht so glatt verlaufen wie beispielsweise die Umsetzung mit CO₂ und CS₂, könnte die Reaktivität der Metall-Imidofunktion gegenüber Isocyanaten sein. Durch [2+2]-Cycloaddition entstehen dabei Oxokomplexe. Diese Reaktion wurde beispielsweise an Vanadium-Imidokomplexen beobachtet, wobei neben dem Vanadium-Oxokomplex Carbodiimide entstehen [128].

3.3.3 Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M = Nb **39**; Ta **40**)

Bei der Reaktion von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17** mit Phenylthioisocyanat entsteht ein einheitliches Insertionsprodukt, bei dem sich das Heterokumulen in die ylidische M-C-Funktion eingeschoben hat und ein Nb-N(Ph)-C-S-Vierring ausgebildet wird, bei dem Stickstoff- und Schwefelatom an den Metallkern fixiert sind. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **39** kann als beigefarbenes Pulver in 58%-iger Ausbeute erhalten werden. Die Verbindung, deren Zusammensetzung durch ein Massenspektrum abgesichert ist, besteht laut NMR-Spektren aus zwei Isomeren. Das ermittelte Verhältnis zwischen **39** A und **39** B beträgt 6:1. Entsprechend gelingt die Darstellung des Tantalanalogs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C(CH-PPH}_3\text{)-S}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **40**, bei dem ein Isomerenverhältnis A:B von 5:1 ermittelt werden kann.

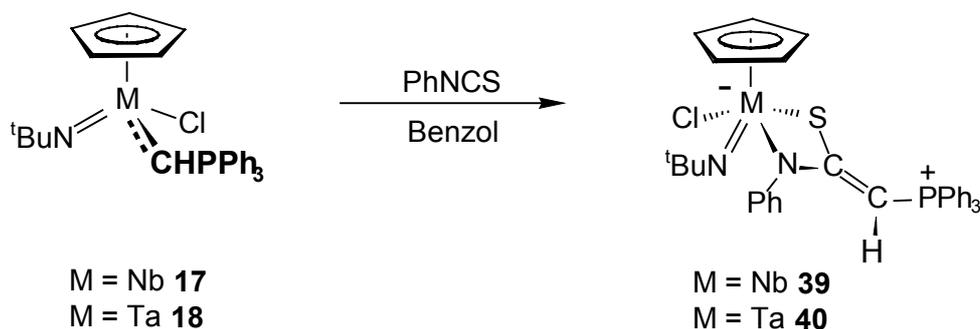


Abb.51: PhNCS inseriert erfolgreich in die M-C-Bindung von **17** und **18**:



Die spektroskopischen Daten weisen im Vergleich zu denen der bisher vorgestellten Insertionsprodukte keine Besonderheiten auf. Im IR-Spektrum findet sich beispielsweise bei 1475 cm^{-1} eine Bande für die (C-N)-Valenzschwingung, bei 1452 cm^{-1} eine Bande für die (C-S)-Valenzschwingung. Für die ähnliche Verbindung $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_4t\text{Bu})_2\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{N},\underline{S})\text{-NPh-C}(\text{CS-S})\text{H}\}]$ werden als charakteristische Frequenzen des koordinierten N-C-S-Bindungssystems 1483 und 1379 cm^{-1} angegeben [129].

Wie am Beispiel der Insertion von Isonitrilen in die M=C-Bindung diskutiert, können vier Stereoisomere entstehen (vgl. Abb. 42). Die NMR-Daten sprechen dafür, dass sich die Isomerie bei **39 A** und **40 A** auch auf die Konfiguration an der exocyclischen Doppelbindung $\text{C}=\text{C}(\text{H})(\text{PPh}_3)$ bezieht und nicht auf eine N-inside bzw. N-outside-Isomerie zurückzuführen ist. Vermutlich handelt es sich bei den Hauptisomeren um die Form, bei der die PPh_3 - und die $\text{N}(\text{Ph})$ -Einheit transoid zueinander stehen. Ähnliche Ergebnisse konnte *K. Weber* bei der Insertion von MeNCS in die $\text{M-C}(\text{H})(\text{PPh}_3)$ -Funktion von $[\text{W}(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CH-PPh}_3)\text{Cl}]$ erzielen [40]. Eine eindeutige Zuordnung der Isomere A und B zu entsprechenden Strukturen ist mit den bisher vorhandenen Daten nicht möglich.

3.3.4 Umsetzung mit Diphenylketen

Versuche, die Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** mit Diphenylketen in der Hoffnung umzusetzen, einen Oxokomplex des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{O})\text{Cl}_2]$ zu synthetisieren und damit die oben aufgestellte Theorie zu bestätigen, waren nicht von Erfolg gekrönt. Die Umsetzungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb } \mathbf{17}$; $\text{Ta } \mathbf{18}$) mit Diphenylketen

in einem Hexan/Benzol-Gemisch verlaufen unselektiv. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist jedoch ein Hauptsignal in der für *t*Butyl-Imido-Protonen zu erwartenden Region bei 1.2 ppm auf. Auch ein Dublett bei 4.9 ppm, das eine deutlich größere Kopplungskonstante als das Methin-H-Atom des Edukts zeigt, deutet auf die Bildung eines Insertionsprodukts hin. Es gelingt jedoch nicht, eine einheitliche Verbindung zu gewinnen. Dagegen erhielt *K. Weber* bei der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{NR})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ mit Diphenylketen in guten Ausbeuten die Verbindung $[\text{Cr}(\text{N}^t\text{Bu})_2\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{C}})\text{-O-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-CPh}_2\}\text{Cl}]$ [19b].

4 Addition an die polare M=C-Bindung von Halbsandwich-Imido- α -Phosphonio-(methyliden)-Komplexen

4.1 Versuche zur Darstellung von Metallathiranen bzw. deren Selen-Analoga oder zur Synthese von Metalla-Oxaziridinen

Die in dieser Arbeit beschriebenen α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe weisen in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften des Metalls und der Ligandensphäre einen unterschiedlich stark ausgeprägten M=C-Doppelbindungscharakter auf. Deshalb sollte nicht nur die Einschlebung von Nucleophilen möglich sein (Kapitel 3), sondern auch die Addition elektrophiler Moleküle an diese M-C(Ylid)-Doppelbindung. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde von der eigenen Arbeitsgruppe an den zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **18** analogen Komplexen der VI. Nebengruppe $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Mo, W) bestätigt. An die M-C(Ylid)-Bindung dieser Diimdoverbindungen des Wolframs und Molybdäns lassen sich unter Ausbildung der Metallathirane $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{S}})\text{-CH}(\text{PPh}_3)\text{-S}\}\text{Cl}]$ (bzw. deren Selen-Analoga) glatt Schwefel und roter Selen addieren [40].

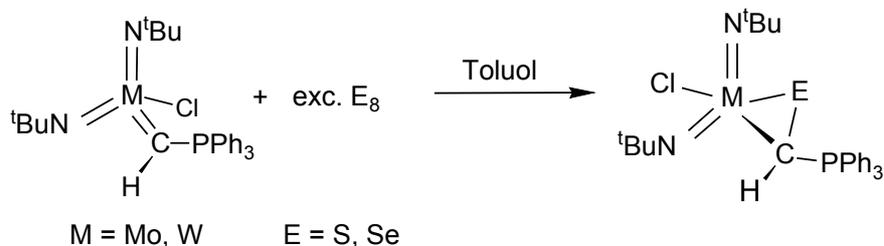


Abb. 52: Addition von S_8 und rotem Se_8 an die M=C-Doppelbindung in $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Mo, W).

Die Reaktivität von Elementen der VI. Hauptgruppe mit Phosphoryliden ist bisher wenig untersucht. *G. Erker* et. al. beschäftigten sich beispielsweise mit der Darstellung von Seleno- und Telluroaldehyden aus Methylenphosphoranen und elementarem Schwefel bzw. Tellur [130]. *H. Schmidbaur* gelang die Synthese von Thiolat- bzw. Selenolat-Zwitterionen $\text{Ph}_3\text{P-C(E)-PPh}_3$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$), die durch Addition der entsprechenden Chalkogene an das Carbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{P=C=PPh}_3$ entstehen [131]. Vergleichbare Reaktionen mit Niob- oder Tantalyliden waren bis dato unbekannt.

Vor diesem Hintergrund sollte die Reaktivität von Niob- und Tantalyliden gegenüber Chalkogenen bzw. Chalkogenüberträgern untersucht werden. Ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **17**, Ta **18**) wurden Versuche zur Generierung von Komplexen der allgemeinen Struktur $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{E}})\text{-CH(PPh}_3)\text{-E}\})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$; $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) unternommen. Als Reagenzien kamen dabei O_2 , N_2O , S_8 sowie Se_8 zum Einsatz. Die Übertragung von Sauerstoff auf die M=C -Doppelbindung gelang weder mit molekularem Sauerstoff noch mit Lachgas. Auch mehrmaliges Einleiten der Gase oder Verlängerung der Reaktionszeit beeinflussten dieses Ergebnis nicht. Bei den Umsetzungen von **17** und **18** mit Schwefel bzw. rotem Selen entstehen jeweils Produktgemische, die im ^{31}P -NMR-Spektrum Hauptresonanzen zwischen 26 und 45 ppm aufweisen - ein Bereich, der auf die Bildung von Additionsprodukten hinweist (zum Vergleich: die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Wolfram- bzw. Molybdän-Komplexe $[\text{M}(\text{NtBu})_2(\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{S}})\text{-CH(PPh}_3)\text{-S}\})\text{Cl}]$ bzw. $[\text{M}(\text{NtBu})_2(\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{Se}})\text{-CH(PPh}_3)\text{-Se}\})\text{Cl}]$ liegen zwischen 27 und 32 ppm). Die Auftrennung und Charakterisierung dieser Verbindungsgemische gelang bisher jedoch nicht (vgl. auch Experimentalteil).

5 Umsetzung der Niob- und Tantalylide mit Biaryllactonen

Rotationsgehinderte Biarylverbindungen (**D**, Abb. 51) sind aufgrund ihrer biologischen Aktivität, aber auch als chirale Auxiliare in enantiomerenreiner Form von großem Interesse. Ein Beispiel für die Entwicklung auf diesem Gebiet ist die gezielte Totalsynthese von zahlreichen Naphthylisochinolin-Alkaloid-Naturstoffen wie Ancistrocladin (beispielsweise Extrakt einer thailändischen Heilpflanze), Dioncophyllin oder Ancistrobrevin [132].

Die lange Zeit ausschließlich angewandten Syntheseverfahren für axialchirale Biarylverbindungen setzten auf einen stereoselektiven Kupplungsschritt, d.h. zeitgleich mit der Bildung der Biarylachse aus zwei Arylkomponenten wird bereits die Stereochemie an

der Achse festgelegt. [133]. Die Nachteile dieser Methode sind schlechte chemische oder optische Ausbeuten sowie eine frühe Festlegung der Konfiguration [134]. Im Arbeitskreis von *G. Bringmann* wurde daher eine alternative Darstellungsmethode entwickelt, bei der Kupplung und Einführung der Stereochemie zeitlich voneinander getrennt sind (Abb. 53) [135].

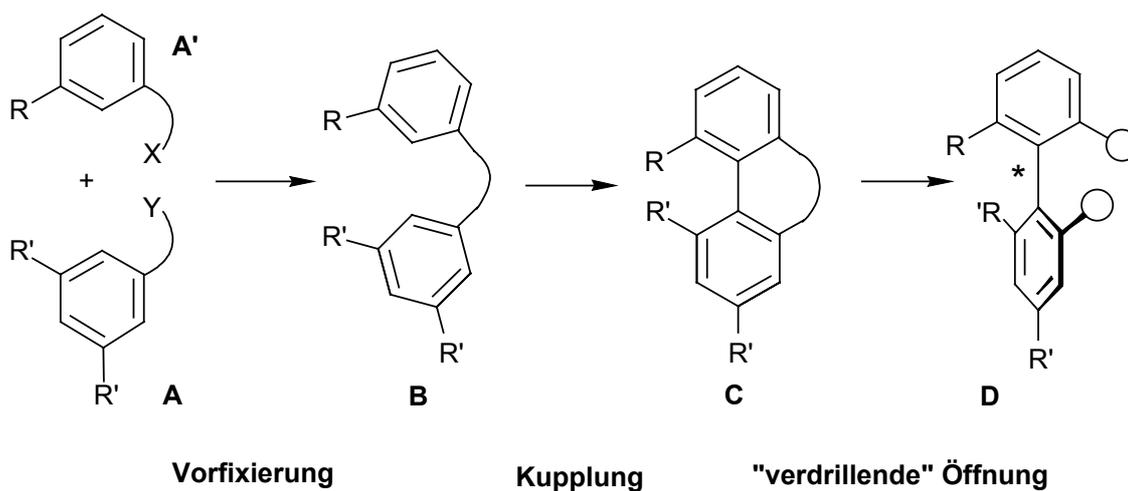


Abb. 53: Bringmann'sches Synthesekonzept zur atrop-selektiven Darstellung sterisch gehinderter Biaryle (**D**)

Nach der Kupplung der beiden Aromaten entstehen die Schlüsselverbindungen, die "axial-prostereogenen" Biaryllactone **C** (siehe Abb. 53): **C** besitzt bereits die Biarylachse, ist aber in seiner Stereochemie noch nicht festgelegt. Diese Benzo-Naphthopyranone sind nicht planar. Sie besitzen aber aufgrund der kurzen Esterbrücke eine erheblich geringere Atropisomerisierungsbarriere an der Achse [135b] als die nicht verbrückten Biarylverbindungen. Dadurch können sich die beiden Helimere L(A) und L(B) (Abb. 54) schnell ineinander umwandeln, und die Substanz wirkt im zeitlichen Mittel achiral ("axial-prostereogen"). Erst durch eine stereokontrollierte Spaltung der Hilfsbrücke zu **D** wird wahlweise eine bevorzugte Konformation an der Achse induziert, so dass man atropselektiv zu einer stereochemisch einheitlichen Biarylverbindung gelangt.

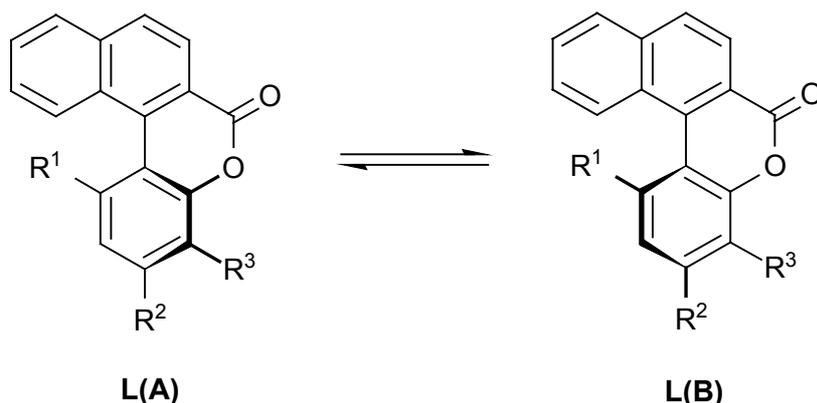


Abb. 54: Aufgrund der niedrigen Atropisomerisierungsbarriere können sich die beiden Helimere **A** und **B** schnell ineinander umwandeln.

Diese stereoselektive Ringöffnung, bei der konfigurativ stabile Biaryle entstehen, gelangen *G. Bringmann et. al.* bisher mit chiralen, metallierten O-, N- und H-Nukleophilen. [134, 136].

C-Nukleophile, mit denen gleichzeitig das Kohlenstoffgerüst erweitert werden sollte, führten jedoch nicht zum Ziel: Von den beiden möglichen Stereoisomeren (**I** und **III**, Abb. 55) wird keines im Überschuss gebildet. Vermutlich ist dies auf die konfigurative Labilität der entstandenen Biarylketone zurückzuführen, die sich über eine Laktolat-Zwischenstufe (**II**) schnell ineinander umwandeln können.

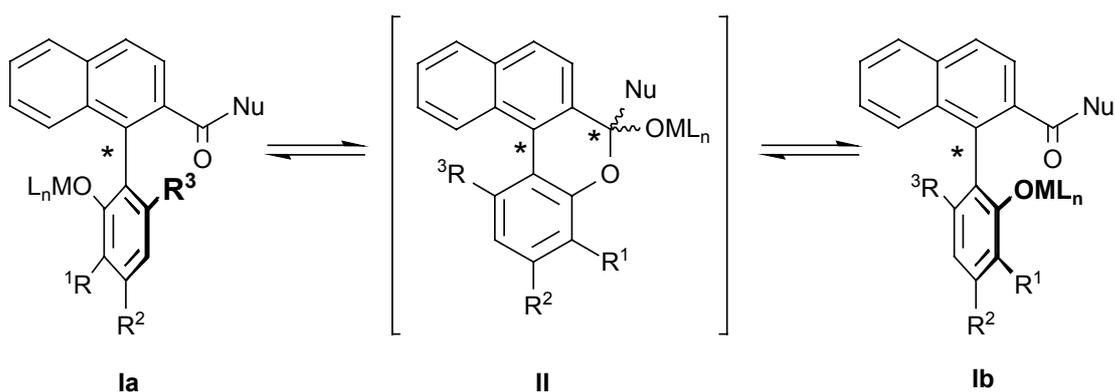


Abb. 55: Möglicher Helimerisierungs-Mechanismus von Biarylphenolaten/-ketonen

Aufgabe im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 347 in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *G. Bringmann* war es, Reagenzien zur stereoselektiven Spaltung der Esterbrücke axial-prostereogener Biarylactone zu finden, die eine derartige Laktolat-

Zwischenstufe II unmöglich machen und damit die Helimierisierung der erzielten Substanzen unterbinden bzw. stark erschweren. Möglich sollte dies sein, wenn durch eine Mesomeriestabilisierung der gebildeten Carbonylverbindung der intramolekulare Angriff des phenolischen Sauerstoffatoms verhindert wird.

Dass α -metallierte Phosphorylide des Molybdäns und Wolframs diese Voraussetzungen erfüllen, konnten intensive Vorarbeiten in der eigenen Arbeitsgruppe bereits unter Beweis stellen. Werden die α -Phosphoniomethylen-Komplexe $[M(N^tBu)_2(CHPh_3)Cl]$ ($M = Mo, W$) mit den in 1-, 3- und 4-Position unterschiedlich substituierten Biaryllactonen L in äquimolarem Verhältnis umgesetzt, wird die Esterbrücke gespalten und das Metall-Komplexfragment eingeschoben: Wie die Kristallstrukturanalyse eines der Produkte zeigt, entsteht ein achtgliedriger Metallacyclus, bei dem die beiden Biarylebenen stark gegeneinander verdrillt sind (Abb. 56) [19c, 40].

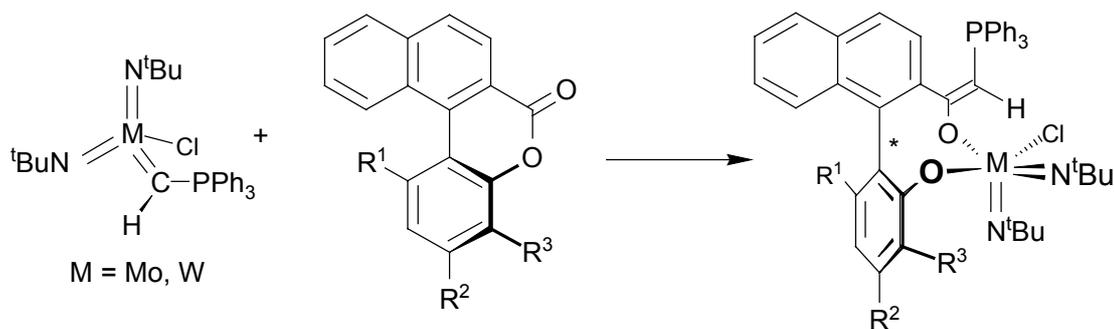


Abb. 56: Metallierte Methylenphosphorane des Wolframs und Molybdäns spalten die Esterbrücke in "axial-protstereogenen" Biaryllactonen

K. Weber konnte zeigen, dass auch Methylenphosphoran $Ph_3P=CH_2$ eine Brückenspaltung an den Lactonen bewirkt. In dem resultierenden Aroylphosphoran (Abb.57) wird die Carbonylreaktivität bereits so weit gemindert, dass keine Lactolat-Zwischenstufe gebildet wird [40]. $Ph_3P=CH_2$ versagt dagegen bei sterisch anspruchsvolleren Lactonen als Ringöffnungsreagenz (die Umsetzung von in Position 1 Isopropyl-substituiertem Biaryllacton verläuft beispielsweise unvollständig) [137].

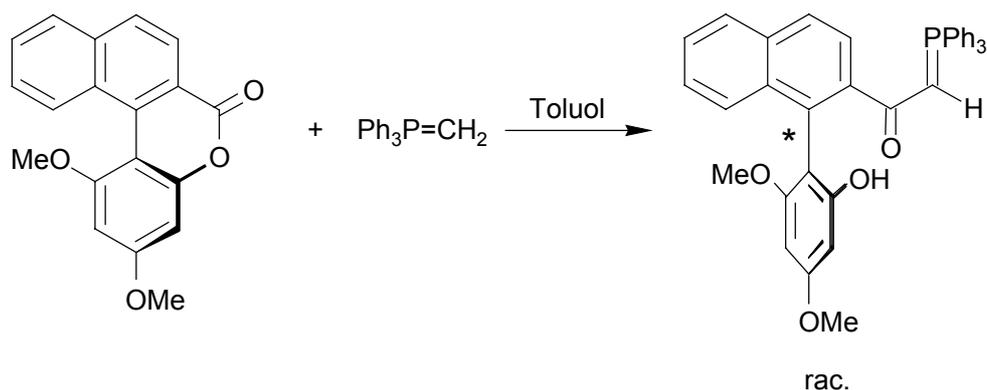


Abb. 57: Auch $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ vermag die Laktonbrücke zu spalten. Bei sterisch anspruchsvolleren Substituenten in Position 1 versagt das "Wittig-Reagenz" jedoch

Reaktivitätsstudien von Übergangsmetall-substituierten Phosphoryliden mit organischen Carbonylverbindungen waren auch bis zu den Arbeiten von *J. Sundermeyer et. al.* nicht neu. Die intensivsten Untersuchungen lieferte dabei *G. Erker* mit Metallocenen der IV. Nebengruppe [17]. Trotz der durch die π -Wechselwirkung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom bedingten verringerten C-Nucleophilie der ylidischen Einheit können Verbindungen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{CHPPh}_3)\text{R}]$ Wittig-ähnlich reagieren. Bei Umsetzungen mit enolisierbaren Ketonen entstehen die erwarteten Olefine in äquimolarem Verhältnis mit Triphenylphosphinoxid und den Metallocenenolaten (Abb. 58). Dieses Reaktionsverhalten lässt auf die intermediäre Bildung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ schließen.

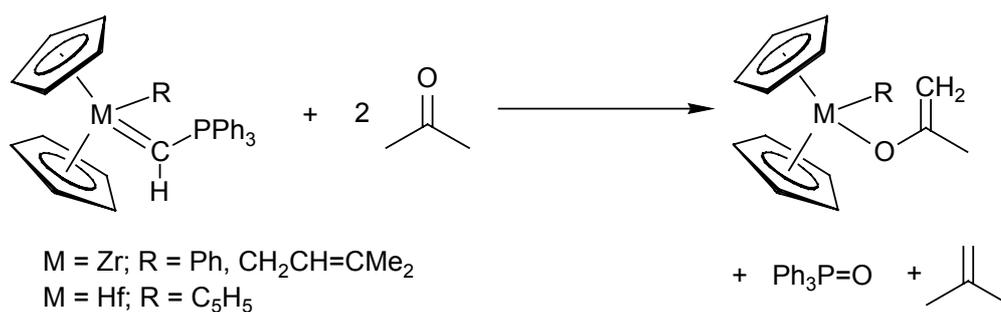


Abb. 58: Metallocen Ylide reagieren mit enolisierbaren Ketonen Wittig-ähnlich

Mit nicht enolisierbaren Ketonen wie Benzophenon erzielt man dagegen $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$, $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$ und ein Insertionsprodukt des Edukts in die M-C-Bindung. (Abb. 59)

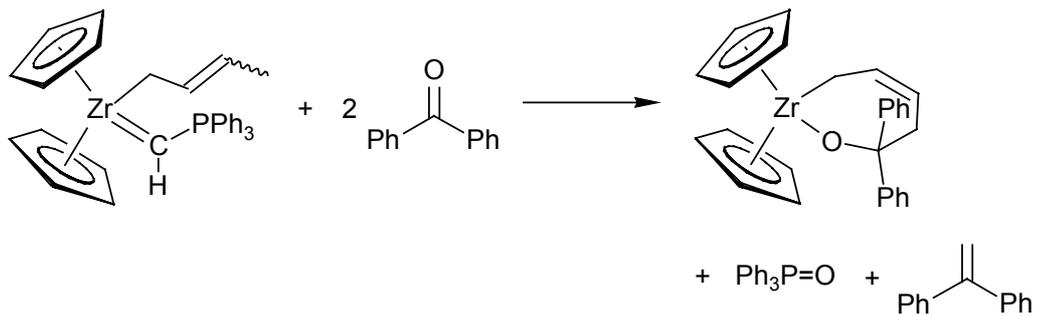


Abb. 59: Metallocen-Ylide reagieren mit nicht enolisierbaren Ketonen unter Bildung eines siebengliedrigen Metallacyclus

Im Rahmen dieser Arbeit und der Kooperation mit *G. Bringmann* innerhalb des SFB 347 stellte sich die Frage, ob die Brückenspaltung an den oben genannten Biaryllactonen (A / B, Abb. 54) *diastereoselektiv* verläuft; inwieweit also der Einsatz der Imido-Ylide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) die Untersuchungen auf diesem Gebiet befruchtet.

5.1 Darstellung der Metallacyclen 41 - 44

Werden die chiralen racemischen α -Phosphoniomethyliden-Komplexe **17** und **18** metallzentrierte Asymmetrie) mit den unterschiedlich substituierten Biaryllactonen im äquimolaren Verhältnis bei ca. 60-70 °C in benzolischer Lösung umgesetzt, so lassen sich nach mehrstündiger Reaktionszeit gelbe Feststoffe isolieren. Hierbei handelt es sich um die Komplexe **41** bis **44** (Abb. 60): Nach der selektiven Spaltung der endocyclischen C-O-Bindung wird unter Ringerweiterung ein achtegliedriger Metallacyclus ausgebildet. Dabei entstehen in Abhängigkeit vom Metallzentrum und den Substituenten am Biarylsystem jeweils zwei Diastereomere. Die höchste Diastereoselektivität liefert die Umsetzung des Niob-substituierten Phosphorylids **17** mit dem *Me*, *Me*-substituierten Lacton (¹H-NMR Integration 91:9). Am wenigsten diastereoselektiv verläuft die Reaktion zwischen Tantalverbindung **18** und *OMe*-substituiertem Biaryllakton (ds = 83%).

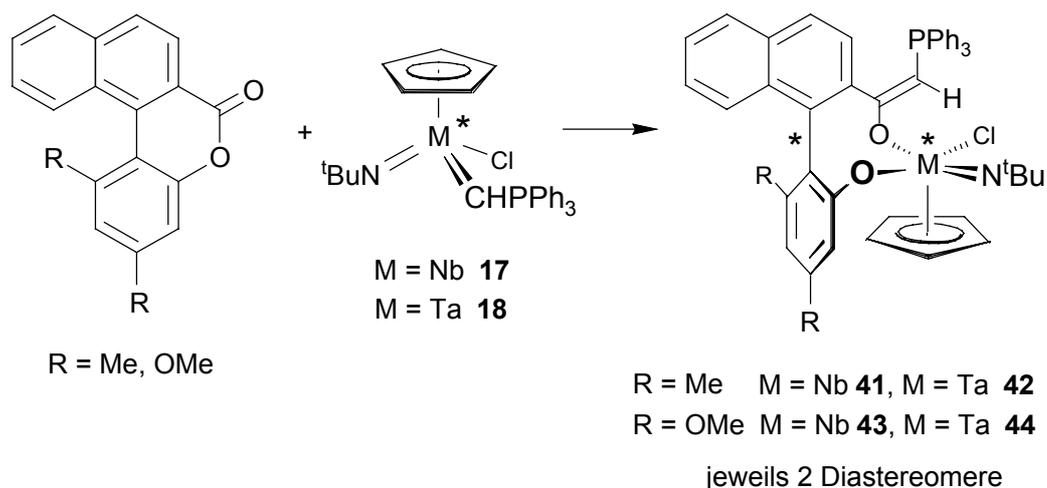


Abb. 60: Bei der Spaltung der Biaryllactone mit chiralen Niob- bzw. Tantalyliden entstehen zwei Diastereomere.

Die Produkte **41** bis **44**, deren Zusammensetzung größtenteils elementaranalytisch gesichert ist, lösen sich nur mäßig gut in Benzol. Die Zersetzungspunkte liegen über 120°C. Die NMR-Daten belegen, dass die Produkte sowohl das vollständige Biarylgerüst als auch das Metallkomplex-Fragment enthalten. Durch den Hochfeldshift der Resonanzsignale der in 6'-Position befindlichen Methyl- oder Methoxyprotonen gegenüber denen der freien Biaryllactone wird angedeutet, dass die zwei Arylebenen nun stärker gegeneinander verdrillt sind.

Beim Vergleich der spektroskopischen Daten von **41** bis **44** mit den Ringöffnungsprodukten, die mittels Molybdän- und Wolfram-Yliden [40] entstanden bzw. durch die Umsetzung mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ erzeugt wurden (vgl. Abb. 56 und 57), ist eine weitgehende Übereinstimmung bezüglich chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten zu erkennen. Vergleicht man dagegen die NMR-Daten von **41** bis **44** mit den jeweiligen Edukten **17** und **18** fällt auf, dass gerade die Resonanzsignale der CHP-Einheit stark verschoben sind. Zwischen 1 und 1.7 ppm beträgt beispielsweise die Differenz der CHP-Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum (17: 5.86 ppm; 41: 4.21 ppm). Diese Beobachtung ist auch im ^{13}C -NMR-Spektrum zu machen. Deutlich hochfeldverschoben sind auch die ^{31}P -Resonanzen von **41** bis **44** gegenüber denen ihrer Edukte. Zurückzuführen ist diese Beobachtung vermutlich auf die geringere Elektronegativität am Niob- bzw. Tantalzentrum der Metallacyclen.

Bemerkenswert ist, dass die Stereoinformation in **41** bis **44** bei deren Hydrolyse nicht verloren geht. Die damit erhaltenen Aroylylide, die sich chromatografisch abtrennen lassen, sind bezüglich der Drehbarkeit um die Biarylachse konfigurationsstabil (Abb. 61) [137].

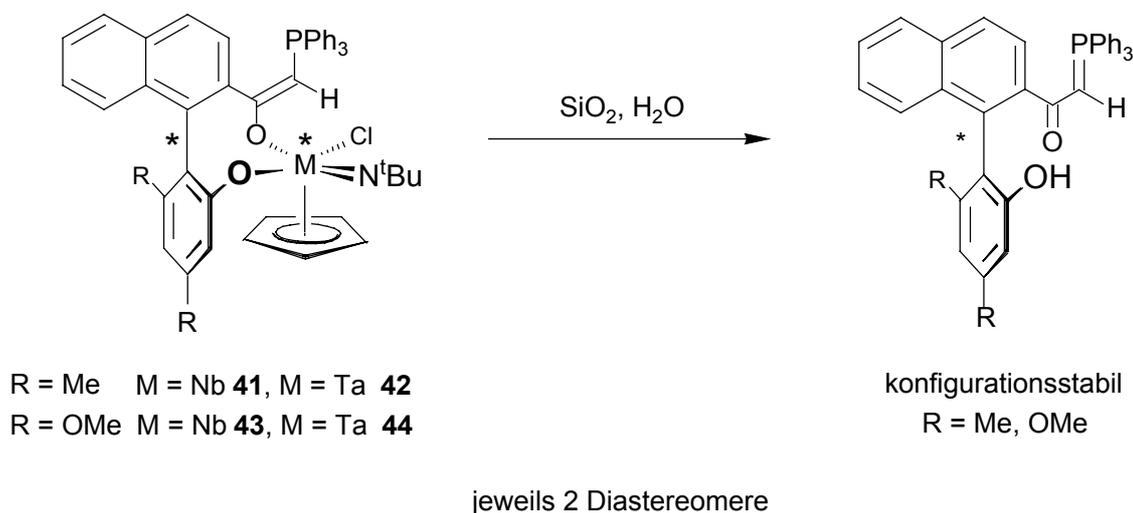


Abb. 61: Die Stereoinformation bleibt auch nach der Hydrolyse der Komplexe **41** - **44** erhalten

Angehts dieser Ergebnisse sollte der Einsatz enantiomerenreiner metallierter Phosphorylide eine lohnenswerte Aufgabe sein, die künftigen Arbeiten auf diesem Gebiet vorbehalten bleibt. Auch die Bestimmung der Atropisomerisierungsbarriere der dargestellten achtgliedrigen Verbindungen **41** bis **44** steht noch aus.

III. Niob- und Tantalamide

Innerhalb der in der Übergangsmetallchemie weit verbreiteten Gruppe von Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen [23b, 23d, 138] sind auch zahlreiche Imido-Amido-Verbindungen vertreten [6, 64, 79, 139]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind Imido-Amido-Komplexe vor allem aufgrund der isoelektronischen Beziehung der *Amido*- ($M-NH-CR_3$) und der *Ylid*einheiten ($M-CH-PR_3$) von Interesse.

Das vorangegangene Kapitel beschäftigte sich ausgiebig mit Darstellung und Reaktivität von Niob- und Tantal-*Imido-Ylid*-Komplexen. So konnten Chloroliganden erfolgreich substituiert werden, und die ylidische Funktion zeigte sowohl elektrophilen als auch nukleophilen Charakter: In die $M-C(H-PPh_3)$ -Bindung ließen sich beispielsweise CO_2 , CS_2 , Isocyanate und Thioisocyanate einschieben; andererseits zeigten sich die α -Phosphonio(methyliden)-Imidokomplexe $(\eta^5-C_5H_5)M(NtBu)-(CHPPh_3)Cl$ ($M = Nb$ **17**, Ta **18**) geeignet, um die C-O-Bindung in axial-prostereogenen Biaryllactonen unter Ringerweiterung und Verdrillung an der Molekülachse zu spalten. Es stellte sich daher die interessante Frage, ob vergleichbare *Imido-Amido*-Verbindungen der allgemeinen Struktur $[(\eta^5-C_5H_5)M(NR)(NHR)X]$ den oben geschilderten Reaktivitätsmustern unterliegen würden.

Imido-Amido-Komplexe sind prinzipiell auch geeignete Ausgangssubstanzen für *bis-Imido*-Verbindungen. Von letzteren sind mit Metallen der V. Nebengruppe bislang nur wenige bekannt. *D.M. Hoffman et. al.* etwa gelang beispielsweise die Darstellung von $[Nb(NAr)_2Cl(PMe_3)_2]$ ($Ar = 2,6-iPr_2-C_6H_3$) [140], *D.E. Wigley* hatte zuvor den bis-Imido-Komplex $[Nb(NAr)_2Xpy_2]$ ($Ar = 2,6-iPr_2-C_6H_3$; $X = Cl$ oder $(\eta^5-C_5H_5)$) [141] geliefert. Bei beiden handelt es sich um stabile Moleküle; sie sind sterisch und elektronisch gesättigt - ihre Reaktivität wurde jedoch nicht untersucht. *P. Royo et. al.* postulieren eine bis-Imido-Spezies $[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(NtBu)_2]$ als Zwischenstufe, wenn die Imido-Amido-Verbindung $[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(NtBu)(NHtBu)CH_3]$ in einer Lösung aus Toluol und Benzol auf 220 °C erhitzt wird [64]. Infolge einer C-H-Aktivierung entsteht $[(\eta^5-C_5Me_5)Ta(NtBu)(NHtBu)(C_6H_5)]$.

Durch Deprotonierung der Imido-Amido-Spezies könnte man zudem zu Halbsandwich-Imido-Metallaten gelangen. Die Umpolung der elektrophilen, neutralen d^0 -Imido-Komplexe in nukleophile, anionische bis-Imido-Verbindungen verspricht ein deutlich von der Reaktivität der bisher beschriebenen Verbindungen abweichendes Verhalten.

1 Darstellung der Imido-Amido Verbindungen



Wird die Verbindung $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2t\text{Bu})]_2$ mit zwei Äquivalenten NaCp in einem THF/Et₂O-Lösungsmittelgemisch zur Reaktion gebracht, kann nach 6 Stunden ein beigefarbener, feinkristalliner Feststoff isoliert werden, der sich gut in aprotischen organischen Lösungsmitteln löst. CHN-Analyse und die spektroskopischen Daten belegen, dass es sich dabei um den Imido-Amido-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **45** handelt (Abb. 62).

Das ¹H-NMR-Spektrum weist - wie für eine entsprechende Verbindung erwartet - zwei inäquivalente Signale für die *t*Butylprotonen bei 1.17 und 1.26 ppm auf. Gegenüber dem Halbsandwich-Imid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** sind beide *t*Butylprotonen-Signale um 0.15 ppm bzw. 0.24 ppm tieffeldverschoben. Eine Resonanz bei 7.71 ppm ist dem Amid-Wasserstoffatom zuzuordnen. Im ¹³C-NMR-Spektrum unterscheiden sich die beiden Signale für die quarternären Kohlenstoffatome der Amido- bzw. Imido-Einheit (NC(CH₃)₃) deutlich. Das der Amidogruppe erscheint mit 57.07 ppm erwartungsgemäß weiter im Hochfeld als das der Imidofunktion (67.32 ppm).

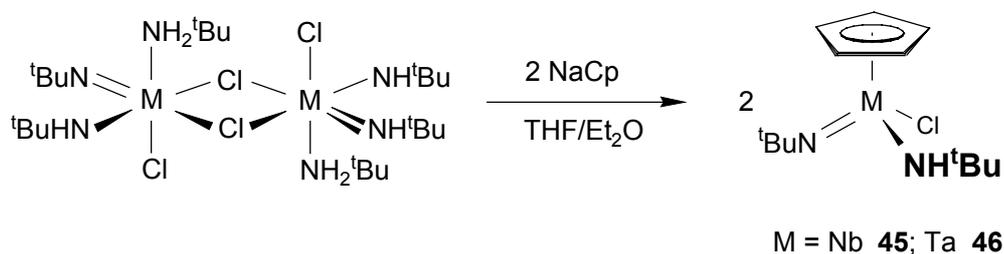


Abb. 62: Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **45** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **46**

Inzwischen ist V.C. Gibson ebenfalls die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **45** gelungen, wenngleich auf einer anderen Syntheseroute, bei der der Amidoligand zuletzt am Metallzentrum fixiert wird [142]. V.C. Gibson erhielt **45** bei der Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** mit einem Äquivalent LiNH*t*Bu.

Die beiden Enantiomere der chiralen Verbindung **45** zeigen in der Kristallstrukturanalyse [142] erwartungsgemäß keine signifikanten Unterschiede bezüglich Bindungslängen oder -winkel. Insgesamt kann $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ als three legged piano stool beschrieben werden. Für die Nb-N-Bindungsabstände der Imido-Einheit werden 1.7676 Å bzw. 1.7686 Å gefunden, was darauf schließen lässt, dass der Imidoligand eher als 6-

denn als 4-Elektronenlieferant fungiert [65]. Die Nb-N(H)-Bindungslängen der Amido-Einheit rangieren mit 1.9674 bzw. 1.9677 Å im dafür typischen Bereich (1.935 bis 2.102 Å) [139b, 143].

Entsprechend zur Darstellung von **45** kann die elektronenreichere Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **46** aus $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{fBu})]_2$ und zwei Äquivalenten NaCp synthetisiert werden. Zusammensetzung und Struktur von **46** sind durch CHN-Analyse, EI-Massenspektrum sowie durch die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten abgesichert.

2 Umsetzung der Imido-Amido-Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **46** mit Elektrophilen

Nach der erfolgreichen Synthese von **45** und **46** sollte deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen untersucht und mit der der entsprechenden Imido-Ylid-Komplexe verglichen werden.

2.1 Darstellung des Carbamato-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C}(\text{NHfBu})\text{-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **47**

Wie die in Kapitel II.3 beschriebenen Ergebnisse zeigen, insertieren Kohlendioxid und Kohlenstoffdisulfid ebenso leicht in die Metall-Kohlenstoff-Bindung von Niob- oder Tantal-Yliden wie Isonitrile und Kohlenmonoxid. Ersteres führt zu Carboxylato- bzw. Dithiocarboxylato-Komplexen, letzteres führt zur Ausbildung eines Metallacyclopropans und damit zur Synthese von Acyl- bzw. Iminoacyl-Komplexen.

Jetzt sollte an einem ausgewählten Beispiel die Reaktivität der Imido-Amido-Verbindung gegenüber Elektrophilen untersucht werden.

Lässt man durch eine benzolische Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **46** einige Minuten lang CO_2 strömen, kann man nach rund 20 Minuten Reaktionszeit und entsprechender Aufarbeitung einen beigefarbenen Feststoff isolieren, der sich nur mäßig in Pentan löst. Die spektroskopischen Daten sprechen dafür, dass sich - ganz analog der Reaktionsweise an Niob- und Tantalyliden - CO_2 in eine der Metall-Stickstoffbindungen

eingeschoben hat und dass ein einheitliches Produkt, der Carbamato-Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-(}\underline{\text{O}},\underline{\text{O}}\text{)-O-C(NH}^t\text{Bu)-O}\}(\text{N}^t\text{Bu)Cl}]$ **47** entstanden ist (Abb. 63). Auch bei der Darstellung der *Phosphoniocarboxylato*-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-(}\underline{\text{O}},\underline{\text{O}}\text{)-O-C(CH-PPh}_3\text{)-O}\}(\text{N}^t\text{Bu)Cl}]$ (M = Nb **34**, M = Ta **35**) war lediglich eines der beiden möglichen Isomere gebildet worden.

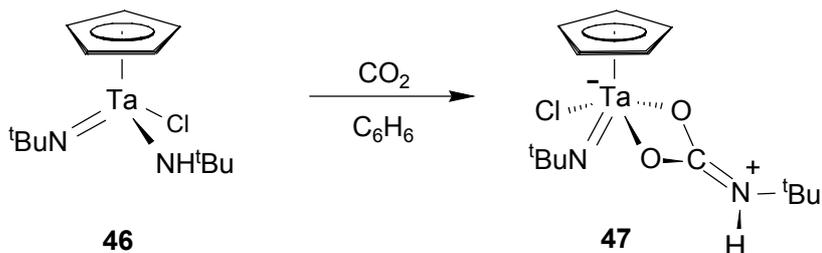


Abb. 63: Darstellung des Carbamato-Komplexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-(}\underline{\text{O}},\underline{\text{O}}\text{)-O-C(NH}^t\text{Bu)-O}\}(\text{N}^t\text{Bu)Cl}]$ **47**. Es wird nur ein Isomer gebildet.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen erwartungsgemäß zwei inäquivalente *t*Butylgruppen für eine *Nt*Bu bzw. eine *NHt*Bu-Gruppe auf. Die Resonanzen der Methylprotonen und die der Methyl-Kohlenstoffatome sind verglichen mit denen des Edukts **46** geringfügig zu höherem Feld verschoben. Alle anderen Signale erscheinen dagegen bei tieferem Feld. Die ^{13}C -NMR-Resonanz des Carbamato-C-Atoms in **47** erscheint bei 166.41 ppm und damit um fast 20 ppm hochfeldverschoben gegenüber dem Carboxylato-C-Atom in **35**.

2.2 Darstellung des Metallacyclus **48**

Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, vermögen α -Phosphoniomethylen-Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) die Esterbrücke in substituierten Biaryllactonen unter Einschubung des Metall-Komplexfragments zu spalten. Dabei entsteht ein achtegliedriger Metallacyclus, bei dem die beiden Biarylebenen stark gegeneinander verdrillt sind [19c, 40]. Im Rahmen des Reaktivitätsvergleichs zwischen Tantal-Yliden und Tantal-Amiden sollte daher auch das Verhalten von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu)Cl}]$ **46** gegenüber den im Arbeitskreis von G. *Bringmann* hergestellten Biaryllactonen L (Abb. 64) untersucht werden.

Wird der chirale racemische Komplex **46** mit dem in 1- und 3-Position *Methyl*-substituierten Biaryllacton L_a in äquimolarem Verhältnis im NMR-Maßstab bei ca. 60-70 °C in benzolischer Lösung umgesetzt, so färbt sich die anfänglich gelbe Reaktionslösung allmählich Honigbraun, und nach rund neun Tagen ist ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch neben geringen Spuren Edukt eindeutig nur ein Hauptprodukt zu detektieren. Hierbei handelt es sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit um Verbindung **48** (Abb. 64). Nach der selektiven Spaltung der endocyclischen C-O-Bindung des Lactons wird unter Ringerweiterung ein achtgliedriger Metallacyclus ausgebildet. Dabei entsteht - anders als bei den in Kapitel 5.1 beschriebenen Umsetzungen - nur eines der beiden möglichen Diastereomere. Die höchste Diastereoselektivität hatte bei den Ylidverbindungen die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit dem in 1- und 3-Position *Me*-substituierten Lacton (ds = 91%) geliefert.

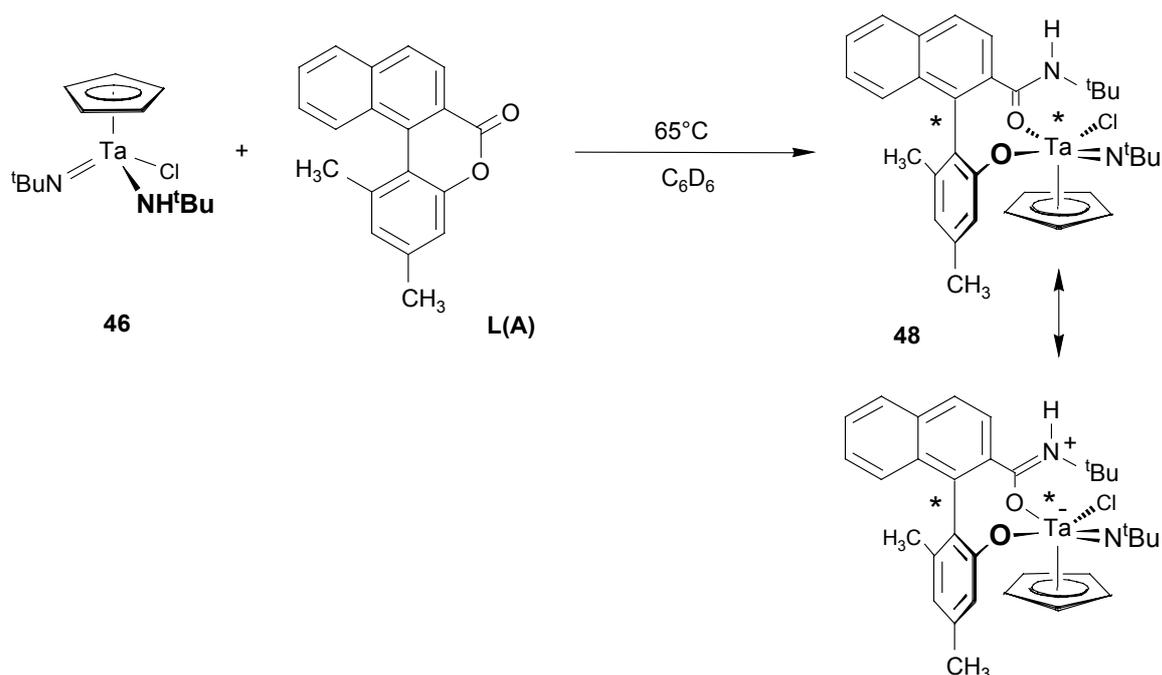


Abb. 64: Darstellung von Verbindung **48**

Beim Vergleich der spektroskopischen Daten von **48** mit denen der Ringöffnungsprodukte, die mittels Molybdän- und Wolfram-Yliden [40] entstanden bzw. durch die Umsetzung mit den Niob- bzw. Tantal-substituierten Phosphoryliden **17** und **18** erzeugt wurden, ist eine weitgehende Übereinstimmung bezüglich chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten zu erkennen. Lediglich das Amid-Kohlenstoffatom ($\text{Ta-O}=\underline{\text{C}}\text{-NH}^t\text{Bu}$) erscheint verglichen mit dem entsprechenden Signal

(M-O=C-CHPh₃) der Verbindungen **41** bis **44** erwartungsgemäß um zirka 20 ppm weiter im Hochfeld - eine auch für organische Amide gemachte Beobachtung [144].

Ein Indiz für die Öffnung des Lactonrings ist der deutliche Hochfeldshift des Resonanzsignals der der Naphthyleinheit benachbarten Methylgruppe im Vergleich zum freien Biaryllacton. Durch die stärkere Verdrillung der beiden Arylebenen wandert die CH₃-Gruppe in den negativen Anisotropiekegel der Naphthylgruppe und wird dadurch stärker abgeschirmt.

Die Isolierung von **48** sowie abschließende spektroskopische Untersuchungen zur eindeutigen Absicherung des achtgliedrigen Metallacyclus' stehen noch aus.

3 Halbsandwich-Imidometallate

Die Chemie der Imidometall-Komplexe ist geprägt von einem d-elektronenarmen, Lewis-aciden Metallzentrum, das durch den stark π -basischen Imidoliganden stabilisiert wird. Bei Metallaten dagegen ist aus dem elektrophilen Metallzentrum ein nukleophiles Metallzentrum geworden. Eine so genannte Umpolung hat stattgefunden, die in der Imidometallchemie noch wenig untersucht ist. Typische Beispiele für Imidometallate der Elektronenkonfiguration d^0 sind beispielsweise [Li(OEt₂)] [Cr(NMes)₃(NHMes)] [145], Li₂[M(NtBu)₄] (M = Mo, W) [146], oder Li[Re(NR)₄] [147]. Diese Metallate reagieren ausschließlich als N-Nukleophile. Im eigenen Arbeitskreis gelang A. Schorm etwa die Synthese von [Li(py'₂)] [(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂] ausgehend von dem bis-Imido-Hydridokomplex [(η^5 -C₅Me₅)W(NMes)₂H] und *n*BuLi in Gegenwart von Dimethyl(amino)pyridin. Auch weitere - zum Teil röntgenstrukturanalytisch untersuchte - Metallate konnten so generiert werden [148].

Einige wenige Imidometallate sind auch von Übergangsmetallen der V. Nebengruppe bekannt: F. Preuss *et. al.* erzielten beispielsweise das Vanadat [Li(OEt₂)][(η^5 -C₅H₅)V(NtBu)₂CH₃] durch die Umsetzung von [(η^5 -C₅H₅)V(NtBu)(NHtBu)CH₃] mit einem Äquivalent MeLi in Diethylether [139f]. D.E. Wigley synthetisierte [Li(OEt₂)][(η^5 -C₅Me₅)Ta(NAr)₂Cl] und [Li(THF)][(η^5 -C₅Me₅)Ta(NAr)₂Cl] (Ar = 2,6 *i*Pr₂-C₆H₅) [149].

Es sollte nun untersucht werden, ob ausgehend von [(η^5 -C₅H₅)Ta(NtBu)(NHtBu)Cl] **46** und dem Einsatz starker Basen ein entsprechendes Imidometallat erzeugt werden kann.

3.1 Darstellung der Imidometallate [Li(OEt₂)] [(η^5 -C₅H₅)Ta(NtBu)₂CH₃] **49a** und [Li(THF)₂] [(η^5 -C₅H₅)Ta(NtBu)₂CH₃] **49b**

Zum Abschluss der vorliegenden Arbeit konnte *V.C. Gibson* zeigen, dass bei der äquimolaren Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **45** mit Methyllithium oder Methylgrignard nicht ein Metallat, sondern unter Substitution des Chloroliganden der Methylkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ entsteht [142] (Abb. 65). Zu der als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich beschriebenen Verbindung führt auch eine alternative Route, bei der erst im zweiten Schritt die Amidofunktion eingeführt wird: ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CH}_3)\text{Cl}]$ und $\text{Li}(\text{NH}t\text{Bu})$.

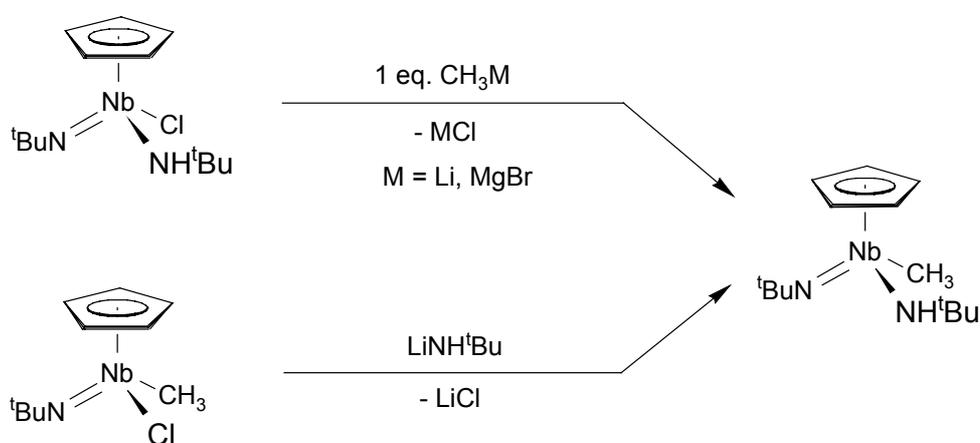


Abb. 65: Darstellung der methylierten Imido-Amido-Spezies

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ durch *V.C. Gibson et. al.*

Setzt man dagegen die Tantalverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **46** mit *zwei* Äquivalenten MeLi in Diethylether um, so lässt sich aus dem Reaktionsgemisch ein einheitliches Produkt isolieren, das sich gut in aprotischen Lösungsmitteln löst. Dessen spektroskopische Daten weichen deutlich von denen der von *V.C. Gibson* synthetisierten Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ [142] ab. Vielmehr sprechen die NMR-Daten dafür, dass in diesem Fall tatsächlich ein methyliertes Tantalat mit einem solvatisierten Lithiumkation als Gegenion entstanden ist: $[\text{Li}(\text{OEt}_2)][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}_3]$ **49a** (Abb. 66). Bezüglich des Bildungsmechanismus ist anzunehmen, dass wie bei der von *Gibson* beschriebenen Niobverbindung das erste Äquivalent Lithiumorganyl vermutlich den Chloroliganden substituiert, bevor in einem zweiten Schritt die Amido-Einheit deprotoniert wird. Die postulierte, neutrale methylierte Zwischenstufe kann jedoch zu keiner Zeit spektroskopisch beobachtet werden.

Auch bei der Umsetzung von **46** in einem THF/Et₂O-Lösungsmittelgemisch (1:1), entsteht glatt das Metallat [Li(THF)₂][(η^5 -C₅H₅)Ta(N^tBu)₂CH₃] **49b**, bei dem zwei THF-Moleküle an das Lithiumzentrum gebunden sind. Sowohl **49a** als auch **49b** sind hellgelbe wachsartige Verbindungen, die *extrem* hydrolyseempfindlich sind. Aufgrunddessen konnten bisher weder CHN-Analysen noch Massen- oder IR-Spektren angefertigt werden.

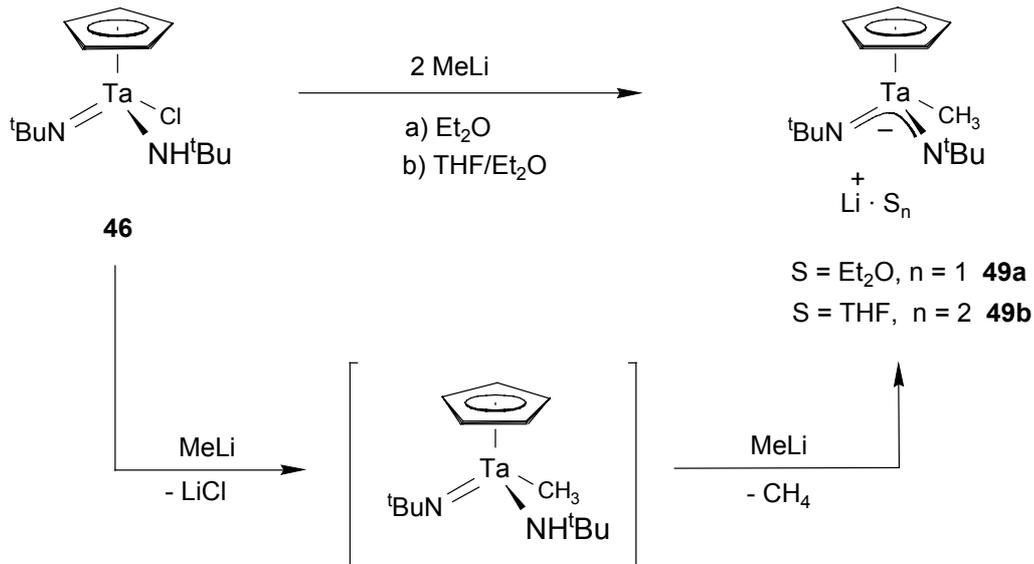


Abb. 66: Synthese der Imidometallate [Li(OEt₂)] [(η^5 -C₅H₅)Ta(N^tBu)₂CH₃] **49a** und [Li(THF)₂][(η⁵-C₅H₅)Ta(N^tBu)₂CH₃] **49b**

Wie aufgrund der vorgeschlagenen Struktur zu erwarten war, weisen die ¹H-NMR-Spektren von **49a,b** zwei äquivalente *t*Butylgruppen auf. Eine NH-Resonanz ist nicht zu detektieren. Die Protonensignale der metallgebundenen Methylgruppen erscheinen in einem dafür typischen Bereich bei 0.31 ppm (**49a**) und 0.40 ppm (**49b**). Verglichen mit der von Gibson dargestellten methylierten Niob(V)-Verbindung [(η^5 -C₅H₅)Nb(N^tBu)(NH^tBu)CH₃] [142] sind sie um 0.24 ppm bzw. um 0.15 ppm weiter im Hochfeld zu detektieren. Die Integration der entsprechenden ¹H-NMR-Signale stützt auch die These, dass ein bzw. zwei Lösungsmittelmoleküle am Kation koordiniert sind. Die spektroskopischen Befunde von **49a** und **49b** sind denen der literaturbekannten Verbindungen [Li(OEt₂)][(η^5 -C₅H₅)V(N^tBu)₂CH₃] [139f], [Li(OEt₂)][(η^5 -C₅Me₅)Ta(NAr)₂Cl] und [Li(THF)][(η^5 -C₅Me₅)Ta(NAr)₂Cl] (Ar = 2,6 *i*Pr₂-C₆H₅) [149] vergleichbar. Auch das Vanadat weist zwei äquivalente *t*Butyl-Imidogruppen auf.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Daten der Produkte mit denen des Edukts, so sind die Signale der Methylgruppen der *t*Butylsubstituenten um zwei bis drei ppm tieffeldverschoben. Eine Verschiebung zu höherem Feld erfahren dagegen die Resonanzen der Cyclopentadienyleinheit und der quarternären Kohlenstoffatome ($\text{N}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$), letztere um fast vier ppm. Dies ist das Resultat der guten Abschirmung der Kohlenstoffatome durch die zwischen den beiden Stickstoffatomen und Metallzentrum delokalisierte negative Ladung.

Untermauert werden die Strukturvorschläge für **49** zusätzlich von den ^7Li -NMR-Spektren, die Singulets in einem für solvatisierte Kationen typischen Bereich bei 0.32 ppm und -0.02 ppm zeigen [150]. Für $[\text{Li}(\text{OEt}_2)][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{CH}_3]$ [139f] wird das ^7Li -Signal dagegen bei 4.24 ppm gemessen. Möglicherweise liefert die gegenüber Tantal größere Elektronegativität des Vanadiums eine Erklärung für diese Differenz. Berücksichtigt werden muss dabei auch, dass die Spektren jeweils in unterschiedlichen Lösungsmitteln aufgenommen wurden (das Vanadat in Et_2O , **49a,b** in C_6D_6).

Diese Untersuchungen wurden am Ende der Doktorarbeit durchgeführt. Es konnte daher nicht mehr geklärt werden, ob durch äquimolare Umsetzung von **46** mit MeLi analog den Arbeiten von Gibson der neutrale Methyl-substituierte Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{CH}_3]$ [142] zugänglich ist und ob dieser tatsächlich eine Zwischenstufe auf dem Weg zu den Metallaten **49a,b** darstellt. Vergleichende Versuche zur Reaktivität der Nb-Methyl-Verbindung stehen ebenfalls noch aus.

Mit **49a** und **49b** wurden gegen Ende dieser Arbeiten zwei äußerst interessante und zugleich höchst reaktive Verbindungen gefunden, die außer als N-Nukleophile in der Organischen Chemie auch als chelatförmige Liganden in der Übergangsmetallchemie genutzt werden könnten. Erste NMR-Versuche (etwa die unstöchiometrischen Umsetzungen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **1**, Ta **2**)) waren in dieser Hinsicht sehr vielversprechend. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass dabei unter Substitution der Chlorofunktion in **1** bzw. **2** als Hauptprodukt ein dinuklearer Komplex entstanden ist (siehe Experimententeil).

4 α -Phosphoniomethyliden-Komplexe des Niobs und Tantal ohne Cyclopentadienyl-Ligand

Carbodiphosphorane $R_3P=C=PR_3$ ($R = \text{Me}, \text{Ph}$) stellen hochreaktive Doppelylide dar [151]. Es sind stark abgewinkelte flexible Moleküle, deren P-C-P-Winkel in Abhängigkeit von den Resten R bis auf rund 120° verengt werden kann [151, 152]. Wegen ihrer ausgeprägten C-Nukleophilie eignen sich Carbodiphosphorane als vielseitige Liganden in Hauptgruppen- [122h, 122i, 131b, 153] und Übergangsmetal-Verbindungen [39f, 152, 154]. Bedingt durch den hohen sterischen Anspruch von Hexaphenylcarbodiphosphoran $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ ist dieses Doppelylid prädestiniert dazu, koordinativ ungesättigte Komplexe zu stabilisieren [154a]. Auch im eigenen Arbeitskreis konnte Hexaphenylcarbodiphosphoran erfolgreich als Donorligand eingesetzt werden [40]. Bei der 1:2-Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ mit den Diimidochloriden $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2]$ des Chroms und Molybdäns entstehen Komplexsalze $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}(\text{C}(\text{PPh}_3)_2)]$ $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Die äquimolare Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ mit $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ liefert dagegen das neutrale Addukt $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{C}(\text{PPh}_3)_2)\text{Cl}_3]$ (Abb. 67).

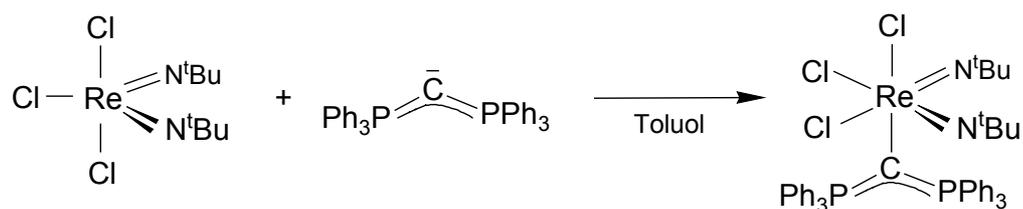


Abb. 67: Aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ und $[\text{Re}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_3]$ entsteht bei einer 1:1-Umsetzung ein neutrales Addukt [40].

Das Koordinationsverhalten einfacher Ylide an d^0 -Halbsandwich-Imido-Komplexen des Niobs und Tantals wurde im Rahmen dieser Arbeit eingehend untersucht (vgl. Kap. II). Das Koordinationsverhalten von Carbodiphosphoranen gegenüber d-Metallsäuren der V. Nebengruppe war jedoch Neuland. Auch waren unseres Wissens nach Übergangsmetall-substituierte Phosphorylide mit einem Imido-Amido-Grundgerüst, die nicht vom Halbsandwich-Typ sind, gänzlich unbekannt. Deshalb sollte die Reaktivität des Doppelylids $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ gegenüber d^0 -Imido-Amido-Komplexe der V. Nebengruppe untersucht werden.

Zunächst bedurfte es jedoch der Synthese geeigneter Edukte. Die Darstellung unterschiedlich substituierter monomerer d^0 -Metallimide gelingt gut mit Pyridin- bzw. mit

auf Pyridin basierenden Coliganden. Zu diesem Zweck wurden unter anderem 4-Methylpyridin [138b], 2,2'-Bipyridin [138b, 155], TMEDA [138b] und Pyridin [156] herangezogen. Als Folge des starken trans-Einflusses der M=NR-Funktion [157] können die Pyridin-Liganden in trans-Position zur Imidoeinheit relativ leicht substituiert werden. Ziel dieser Arbeit sollte sein, entsprechende Pyridin-Addukte von Niob- bzw. Tantal-Imido-Amiden zu synthetisieren. Diese wiederum könnten als Startmaterialien für die Darstellung von Carbodiphosphan-Addukten dienen.

4.1 Darstellung der Verbindungen $[M(NtBu)(NHtBu)Cl_2py_2]$

(M = Nb **50**, Ta **51**)

Wird $[NbCl_5]_2$ in Benzol mit einem großen Überschuss an $tBuNH_2$ umgesetzt und nach 12 h Reaktionszeit mit einem Überschuss an Pyridin versetzt, kann nach entsprechender Aufarbeitung ein blassgelbes Pulver isoliert werden. Die CHN-Analyse und die spektroskopischen Daten belegen, dass die Verbindung $[Nb(NtBu)(NHtBu)Cl_2py_2]$ **50** entstanden ist. Auffällig ist, dass der Komplex laut ^{13}C -NMR-Spektrum zwei äquivalente Pyridin-Liganden aufweist. Bei einer oktaedrischen Koordination am Metallzentrum ist der in Abbildung 68 gemachte Strukturvorschlag plausibel: Dabei sind die beiden am schwächsten gebundenen Liganden (py) jeweils trans-ständig zur Imido- bzw. Amidoeinheit. Wegen des großen trans-Einflusses der Imido-Liganden [157] erscheint eine Anordnung, bei der Imido- und Amido-Funktion in trans-Position stehen, wenig wahrscheinlich.

Der elektronenreichere Tantal-Imido-Amido-Komplex $[Ta(NtBu)(NHtBu)Cl_2py_2]$ **51** kann analog zu **50** synthetisiert werden. Wird jedoch CH_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet, müssen die Reagenzien bei tieferen Temperaturen zugesetzt werden ($-20^\circ C$ bzw. $-40^\circ C$), um eine Reduktion der d^0 -Übergangsmetallverbindung zu vermeiden. Die Ausbeute konnte beim Wechsel von Benzol auf Methylenechlorid deutlich verbessert werden. Beide Methoden eignen sich auch für Synthesen im 10 - 30-Gramm-Maßstab.

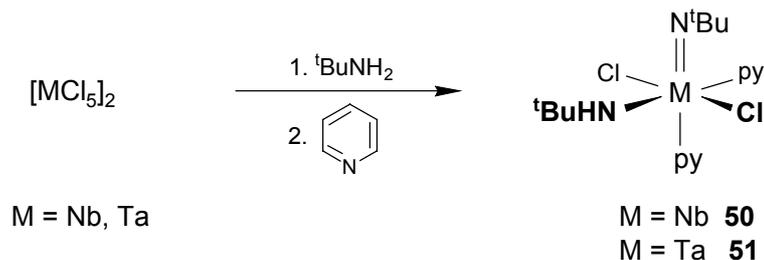


Abb. 68: Darstellung der Pyridin-Addukte $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ (M = Nb **50**, Ta **51**)

4.2 Versuche zur Darstellung von $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb, Ta)

Wird ein 1:1 Feststoffgemisch aus $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **50** und $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ mit auf 5°C gekühltem Benzol versetzt, isoliert man nach 12 h Reaktionszeit ein Verbindungsgemisch, das laut ^{31}P -NMR-Spektrum ein Hauptprodukt enthält, aber auch freies Hexaphenylcarbodiphosphoran. Ob es sich bei dem Hauptprodukt, wie die spektroskopischen Daten vermuten lassen, tatsächlich um die gewünschte Verbindung $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ handelt, bleibt künftigen Versuchen vorbehalten.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ entsteht ebenfalls ein Produktgemisch. Die spektroskopischen Daten lassen auch hier das Vorliegen von $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ plausibel erscheinen, auch wenn nicht alle Signale eindeutig zuzuordnen sind und das ylidische Kohlenstoffatom $\text{P}-\underline{\text{C}}-\text{P}$ des Carbodiphosphoran-Liganden nicht zu orten ist. Die Auftrennung des Verbindungsgemischs gelang bisher nicht. Auch die Verwendung eines Amin-Addukts $[\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ als Edukt führte nicht zur gewünschten Zielverbindung.

4.3 Darstellung des cyclometallierten Komplexes **52**

Nachdem die Versuche zur Darstellung eines Übergangsmetall-Ylid-Komplexes mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ -Ligand fehlgeschlagen waren, sollte das Reaktionsverhalten von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** gegenüber dem klassischen "Wittig-Ylid" $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ untersucht werden.

Die Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** mit 4 Äquivalenten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ liefert dabei überraschenderweise nicht den erwarteten Umylidierungskomplex (Abb. 69; in Klammern), sondern die blaugelbe, zweifach cyclometallierte Verbindung **52**, in der die Ylidfunktion ein Addukt mit dem Metallzentrum bildet.

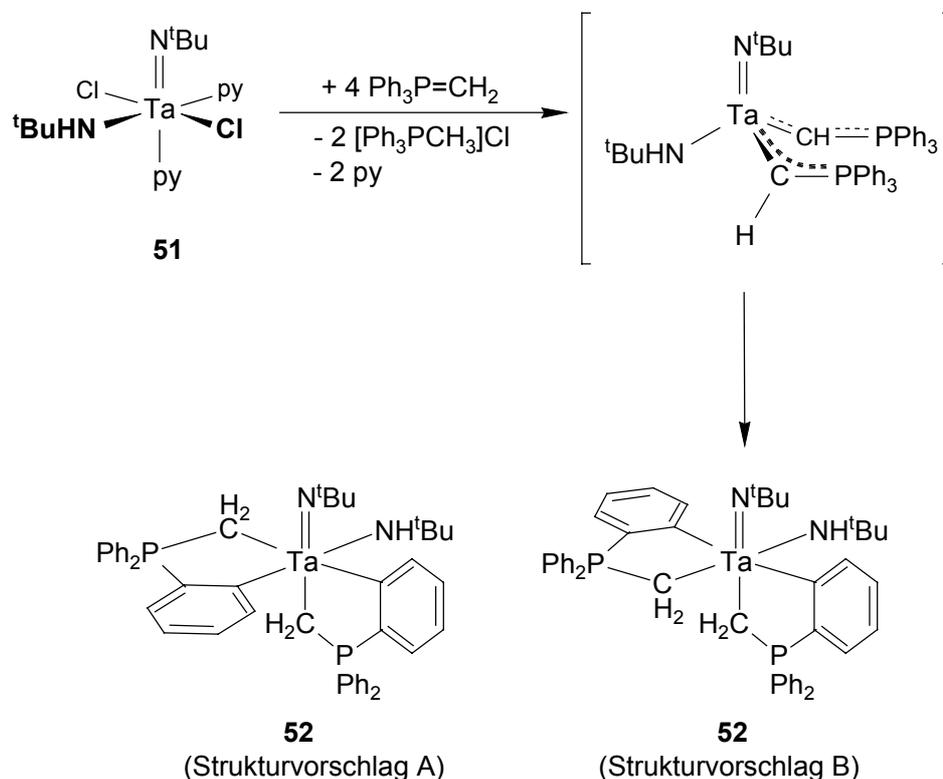


Abb.69: Darstellung von **52**. Bei der Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** mit 4 Äquivalenten $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ entsteht unerwarteterweise nicht das Umylidierungsprodukt I

Wichtigster Beleg für das Vorliegen der cyclometallierten Verbindung **52** im ^1H -NMR-Spektrum ist die Tatsache, dass anstelle eines Signals für die Phosphonio-methylen-Wasserstoffatome ($\text{M}=\text{CH}-\text{P}$) bei etwa 5 ppm ein Multiplett zwischen 0.45-0.64 ppm für die Phosphonio-methylen-Wasserstoffatome ($\text{M}-\text{CH}_2-\text{P}$) detektiert wird. Dass das Metallzentrum nach wie vor eine Amido-Funktion trägt, belegen IR- und ^1H -NMR-Spektrum: Die N-H-Streckschwingung erscheint im dafür typischen Bereich bei 3140 cm^{-1} , die NH -Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum bei 5.86 ppm als breites Singulett.

Charakteristisch im ^{31}P -NMR-Spektrum ist der starke Tieffeld-Shift der beiden inäquivalenten PPh_2 -Einheiten bei 42.35 ppm bzw. 46.67 ppm. Alle in dieser Arbeit synthetisierten Metalloylide weisen eine ^{31}P -NMR-Resonanz in dem Bereich zwischen

6.04 ppm ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **20**) und 27.61 ppm ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **18**) auf. Dagegen weisen die neutralen Ylid-Addukte $[\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ (35.27 ppm), $[\text{W}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ (34.62 ppm) oder $[\text{Re}(\text{NtBu})_3\text{Cl}(\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_3)]$ (50.88 ppm) ihre ^{31}P -Resonanzen ähnlich weit tieffeldverschoben auf [40].

4.3.1 Molekülstruktur von **52** im Kristall

Anhand der spektroskopischen Daten kann nicht unterschieden werden, ob Komplex **52** Struktur A oder B (Abb. 70) aufweist. Zur Klärung wurde von Einkristallen, die aus konzentrierten Benzollösungen gewonnen wurden, eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Das Ergebnis ist in Abb. 70 wiedergegeben. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 11 und 12 aufgeführt.

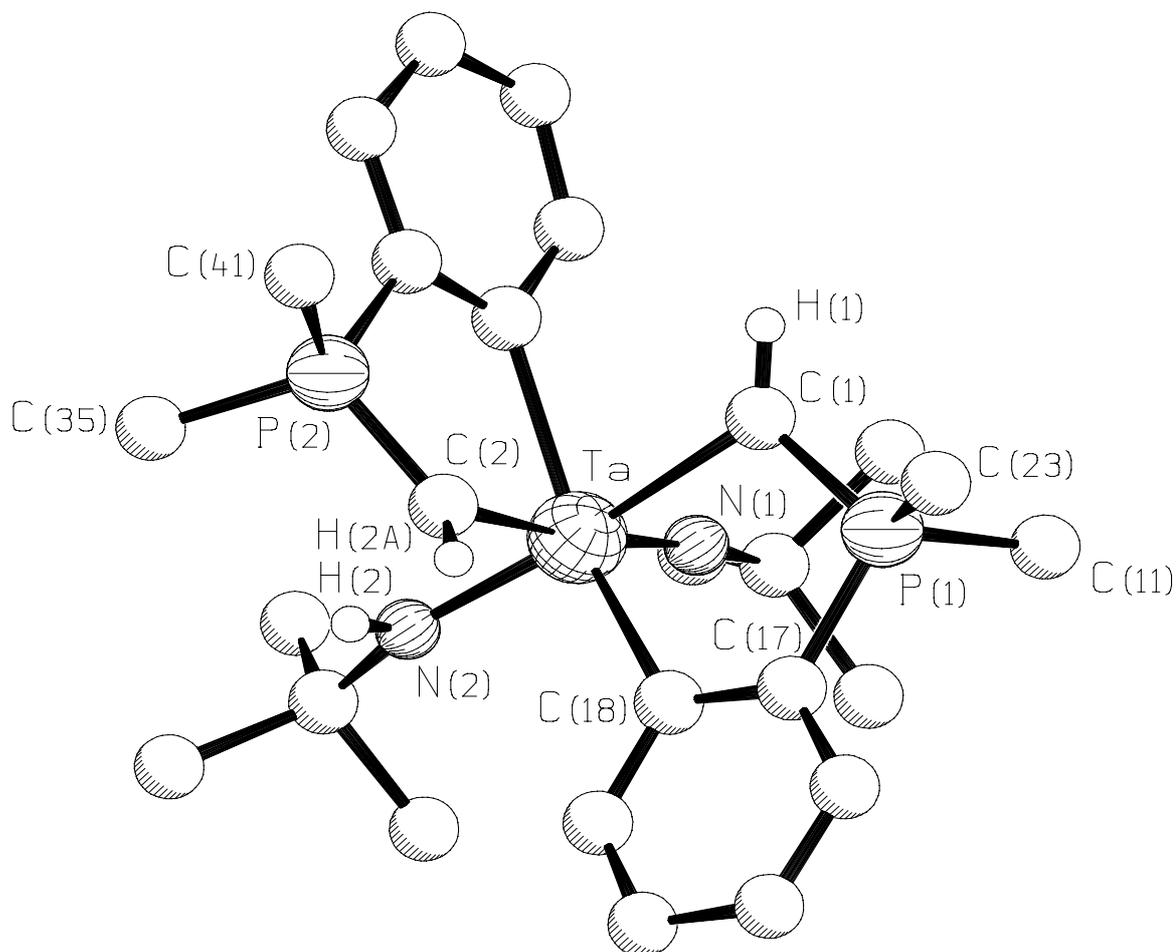


Abb. 70: Molekülstruktur von **52**

Ta-N(1)	1.81(2)	Ta-C(2)	2.44(2)	P(2)-C(2)	1.71(2)
Ta-N(2)	1.91(2)	P(1)-C(1)	1.75(2)	P(2)-C(41)	1.791(14)
Ta-C(18)	2.28(2)	P(1)-C(23)	1.775(13)	P(2)-C(35)	1.80(2)
Ta-C(34)	2.29(2)	P(1)-C(11)	1.78(2)		
Ta-C(1)	2.43(2)	P(1)-C(17)	1.80(2)		

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von **52**

N(1)-Ta-N(2)	103.1(10)	C(18)-Ta-C(1)	78.2(6)
N(2)-Ta-C(1)	166.0(8)	C(18)-Ta-C(2)	77.5(5)
N(1)-Ta-C(18)	101.9(7)	C(34)-Ta-C(1)	75.8(6)
N(2)-Ta-C(18)	97.8(7)	N(1)-Ta-C(2)	171.7(8)
N(1)-Ta-C(34)	99.9(7)	N(2)-Ta-C(2)	85.1(7)
N(2)-Ta-C(34)	102.2(6)	C(2)-Ta-C(34)	77.2(6)
C(18)-Ta-C(34)	146.1(6)	C(3)-N(1)-Ta	171.3(18)
N(1)-Ta-C(1)	90.8(8)	C(7)-N(2)-Ta	154.0(1)

Tab. 12: Ausgewählte Bindungswinkel (in °) von **52**

Danach besitzt **52** eine verzerrt oktaedrische Struktur mit trans-ständigen metallierten Arylgruppen und cis-stehenden Amido- und Imidoliganden (Strukturvorschlag B, Abb. 69). Der Abstand des Imido-Stickstoffatoms zu Tantal beträgt 1.81(2) Å. Er ist damit länger als in den vergleichbaren Komplexen $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPPh}_3)(\kappa^2\text{-CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_4))_2]$ [158] (vgl. analog dazu Abb.73) (Ta-N = 1.78 Å) oder dem Pyridin-Addukt $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ (Ta-N = 1.75 Å) [139g].

Der Bindungsabstand zwischen Amidoligand und Metallzentrum beträgt 1.91 Å. Der Winkel C(7)-N(2)-Ta liegt mit 154° deutlich über dem für eine sp^3 -Hybridisierung erwarteten Wert, was darauf hindeutet, dass der Amidoligand eher als 4- denn als 2-Elektronendonator fungiert. Entsprechend unterscheiden sich Imido- und Amidoligand in **52** hinsichtlich ihres trans-Einflusses nur wenig.

Der Bindungsabstand der ylidischen Methylengruppen zum Tantalatom ist innerhalb der Messgenauigkeit identisch (Ta-C(1) = 2.43(2) Å; Ta-C(2) = 2.44(2) Å). Bei Komplex $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPPh}_3)(\kappa^2\text{-CH}_2\text{P}(\text{Ph})_2(\text{C}_6\text{H}_4))_2]$ [158] (vgl. Abb.74) betragen die

entsprechenden Ta-C-Abstände 2.47 Å (Methylengruppe trans zur Imidoeinheit) bzw. 2.43 Å (Methylengruppe trans zur Ylidfunktion).

4.3.2 Literaturbekannte Cyclometallierungen

Cyclometallierungen an Phosphoryliden sind in der Literatur zahlreiche bekannt [159], mechanistisch sind sie jedoch wenig untersucht (Abb. 71). Die Umlagerung kann dabei sowohl basenkatalysiert [159b] als auch thermisch induziert [158] erfolgen. Auch die Art des Metallzentrums ist äußerst variabel: Die Spanne reicht von d^0 (Ta [158], Lu [159]) über d^3 (Cr) [160], d^6 (Ir) [159h] bis zu d^8 (Fe, Os) [159c] -Systemen. Gemein ist allen, dass das Metallzentrum nach der Cyclometallierung bzw. C-H-Aktivierung koordinativ abgesättigt ist. Triebkraft der Reaktion ist sicher auch der Chelat-Effekt des zweifach koordinierenden Ylids.

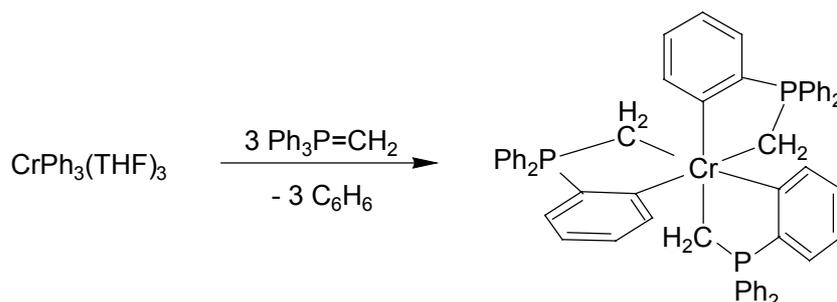


Abb. 71: Cyclometallierung an einem Cr(III)-Komplex nach *Kurras et. al.* [160]

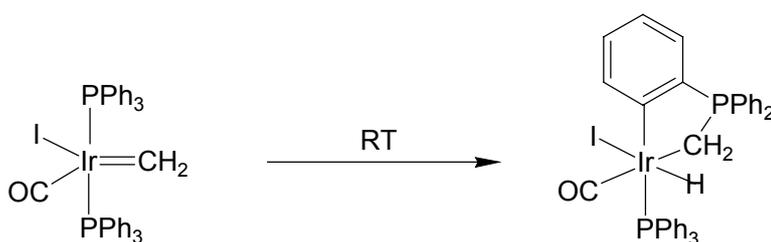


Abb. 72: Cyclometallierung an einem Iridium-Komplex nach *Roper et. al.* [159h]

4.4 Darstellung von [Ta(NtBu)(CHPPh₃)₃] **53**

Um die C-H-Aktivierung bzw. Cyclometallierung unter Kapitel 4.3 besser verstehen zu können, bot es sich an, die Reaktivität anderer Tantal-Imido-Komplexe gegenüber Ph₃P=CH₂ zu untersuchen.

Bringt man das Pyridin-Addukt [Ta(NtBu)Cl₃py₂] mit 6 Äquivalenten Ph₃P=CH₂ in Benzol zur Reaktion, entsteht nicht ein zu **52** vergleichbares Cyclometallierungsprodukt, sondern es bildet sich durch dreifache Umylidierung glatt der Komplex [Ta(NtBu)(CHPPh₃)₃] **53** (Abb. 73). Dieser Komplex ist dem in Kap. 4.3 postulierten Intermediat I [Ta(NtBu)(NHtBu)(CHPPh₃)₂] (Abb. 69) vergleichbar und besitzt eine ausreichend hohe thermische Stabilität, um bei Raumtemperatur isoliert und charakterisiert zu werden. Die spektroskopischen Daten stützen den in Abb. 73 gemachten Strukturvorschlag. Dabei fällt im Vergleich zu *mono*- α -Phosphonio(methyliden)-substituierten Komplexen wie [(η^5 -C₅H₅)M(NtBu)(CHPPh₃)Cl] (M = Nb **17**, Ta **18**) besonders der Hochfeldshift der drei äquivalenten ylidischen Kohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum auf (**53**: δ (Ta(CH-P) = 91.50 ppm; **18**: 105.12 ppm). Eine ähnliche Verschiebung wie in **53** wird jedoch auch bei den in Kap. II beschriebenen *bis*- α -Phosphonio(methyliden)-substituierten Verbindungen des Niobs und Tantals beobachtet.

Im ¹H-NMR-Spektrum erfahren die Signale der ylidischen Wasserstoffatome (CH-P) der Verbindung **53** eine deutliche Abschirmung. Sie sind folglich stark hochfeldverschoben gegenüber den Signalen von **17** und **18**. (**53**: δ (Ta(CH-P) = 2.76 ppm; **18**: 5.36 ppm). Im Vergleich zu anderen in Kap. II beschriebenen *bis*- α -Phosphonio(methyliden)-substituierten Verbindungen ist dieser Hochfeldshift jedoch weit weniger auffällig.

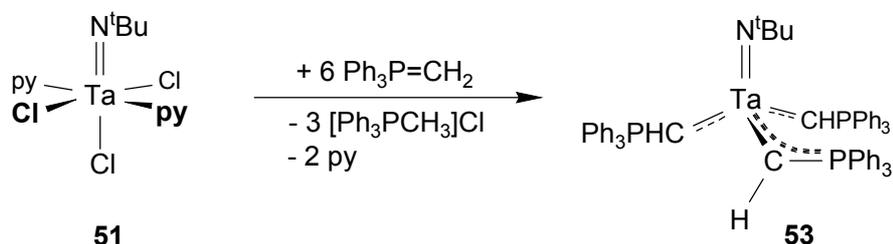


Abb. 73: Darstellung des dreifach umylidierten Produkts **53**

Von **53** lassen sich aus konzentrierten Benzollösungen orangefarbene Einkristalle gewinnen. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse sowie weitere Untersuchungen sind in der Arbeit von K. Korth beschrieben [158].

Die Röntgenstrukturanalyse [158] zeigt, dass das Metallzentrum tetraedrisch von einem Imido- und drei Ylidliganden umgeben ist. Die Winkel um das Zentralatom betragen zwischen 105° und 111° . Die Ta-N-C-Bindungsachse ist mit $173.3(5)^\circ$ bzw. $175.7(5)^\circ$ (zwei unabhängige Moleküle A und B) nahezu linear. Für die Bindungslänge Ta-N(imido) ergeben sich $1.787(6)$ Å bzw. $1.772(6)$ Å; sie liegt damit im Bereich zwischen einer Doppel- und einer Dreifachbindung [23m]. Im Edukt $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ ist der Bindungsabstand Ta-N(imido) mit $1.745(5)$ Å [139g] leicht verkürzt, was angesichts der besseren +M-Liganden CHPPh_3 in **53** verglichen mit den Cl- und Pyridin-Funktionen des Edukts verständlich ist.

Tatsächlich lässt sich in **53** thermisch eine Cyclometallierung induzieren [158]. Als Produkt entsteht dabei glatt Komplex A (Abb. 74).

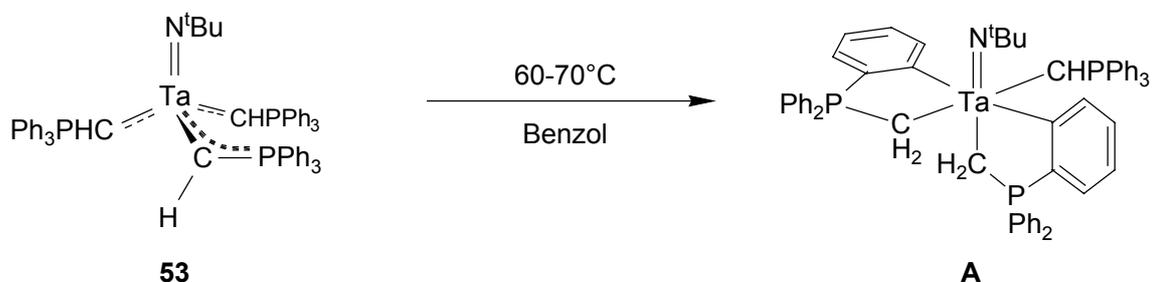
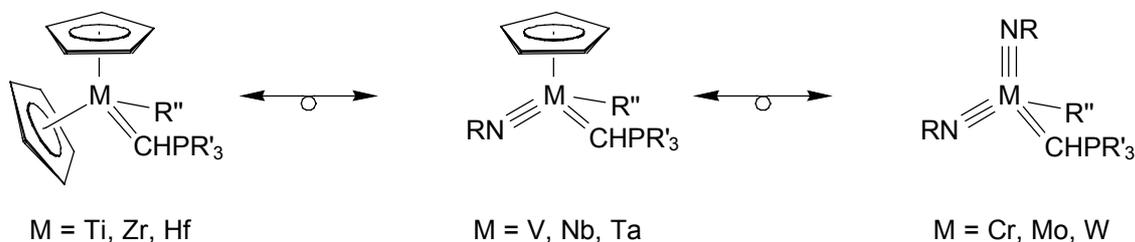


Abb. 74: Umlagerung von **53** in **A**

Zusammenfassung

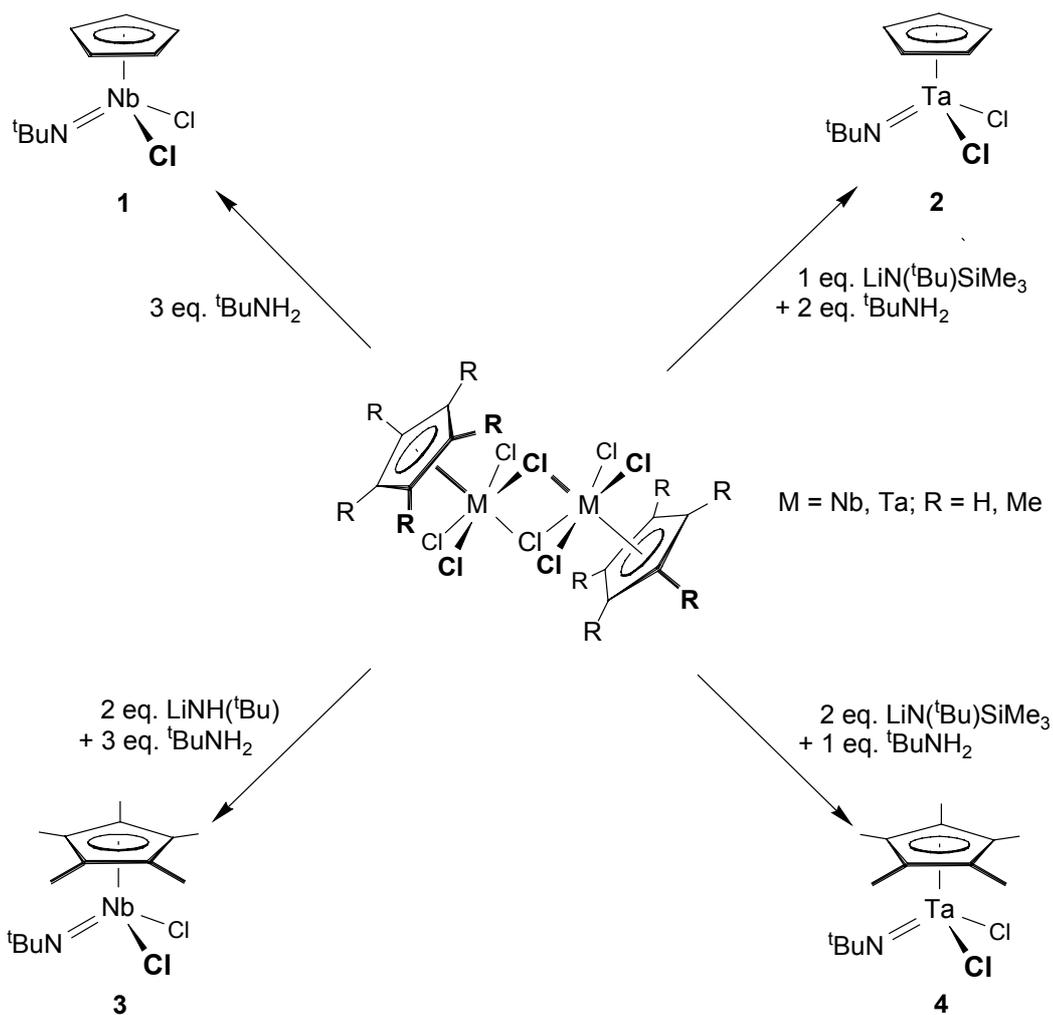
Ziel der vorliegenden Arbeit war es, höhervalente Imido- und Amidoverbindungen des Niobs und Tantals zu synthetisieren und deren Reaktivität gegenüber Phosphoryliden zu untersuchen.

Klassische Phosphorylid-Komplexe des Typs $[L_nM-CHR-PR'_3]$ ($R = \text{Alkyl, Aryl, etc.}$) sind in der Literatur zahlreiche beschrieben. Metall-substituierte Phosphorylide, so genannte α -Phosphoniomethyliden-Komplexe der Art $[L_nM=CH-PR_3]$ sind dagegen vergleichsweise wenig untersucht, wobei sich die Arbeiten vor allem mit tetravalenten Metallocenderivaten der 4. Gruppe, des Urans sowie im eigenen Arbeitskreis mit den Elementen der VI. Nebengruppe und des Rheniums beschäftigen. Vertreter von Imido-substituierten Ylidkomplexen des Niobs und Tantals, die isolobal zu den Metallocenen der IV. Nebengruppe und der Diimide der VI. Nebengruppe sind, waren dagegen zu Beginn dieser Studien gänzlich unbekannt.



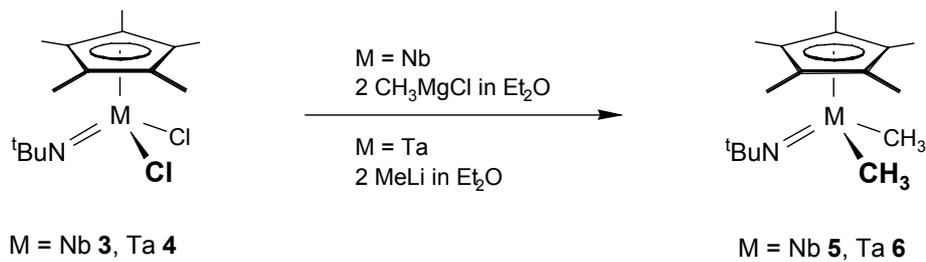
Im Vergleich zu den im eigenen Arbeitskreis hergestellten Molybdän- und Wolframverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(\text{N}t\text{Bu})_2(\text{CHPR}_3)\text{R}']$ sollten Komplexe der 5. Gruppe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPR}_3)\text{R}']$ noch stärker polare und daher reaktivere Metall-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Diese galt es zu synthetisieren und in ihrer Reaktivität zu untersuchen.

Die **chlorofunktionellen Halbsandwichkomplexe** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Nb, Ta; R} = \text{H, Me}$) lassen sich ausgehend von den dimeren Cyclopentadienylmetall-Tetrachloriden und $t\text{BuNH}_2$ unter Zugabe geeigneter Basen darstellen.

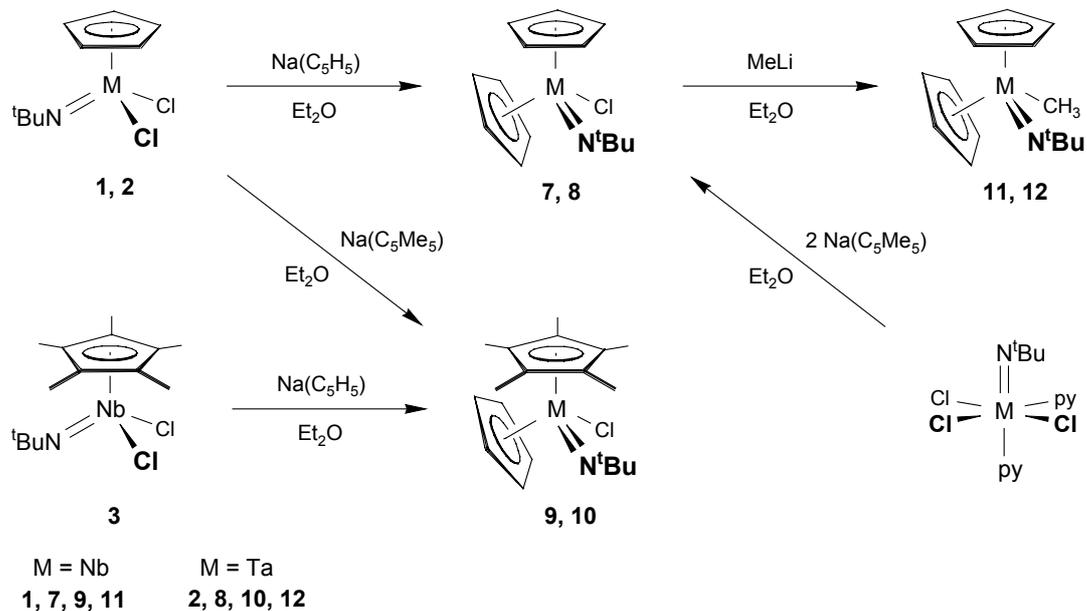


Bei der Synthese des einfachsten Vertreters $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** reichen bereits Nucleophilie und Basizität des Amins aus, um zunächst einen Chloroliganden zu substituieren und dann das vermutlich intermediär entstehende Amin-Addukt zweifach zu dehydrohalogenieren. Bei allen elektronenreicheren Verbindungen ist im zweiten Reaktionsschritt der Einsatz stärkerer Basen vonnöten.

Durch Umsetzung mit Organolithium-Reagenzien können **3** und **4** selektiv in die **Imido-Diorganyle 5** und **6** überführt werden. Sie sind wachsartig fest und extrem luft- und hydrolyseempfindlich. Anders als die analogen Halbsandwich-Diimide des Molybdäns und Wolframs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{R}]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; R = \text{Alkyl}, \text{Phenyl}$) sind sie thermisch nicht stabil. Sie zersetzen sich vermutlich unter Abspaltung von Methan zu Fulvenderivaten.

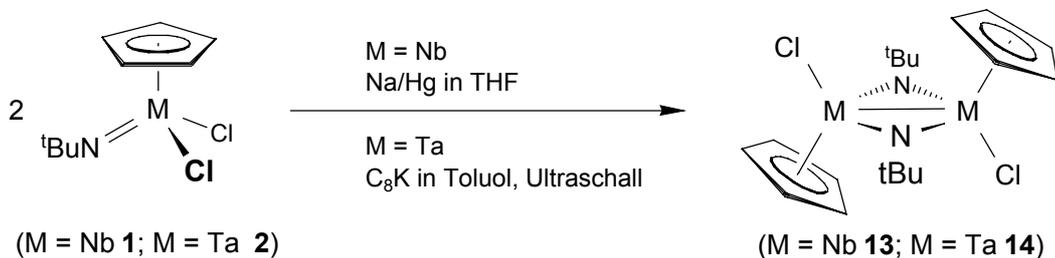


Ebenfalls durch Transmetallierung lassen sich aus **1** und **2** die **Metalocen-Imide** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb}$ **7**, **Ta** **8**) darstellen. Diese lassen sich durch Umsetzung mit Methyllithium in die entsprechenden alkylierten Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ ($M = \text{Nb}$ **11**, **Ta** **12**) überführen. Und die chiralen Metalocen-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb}$ **9**, **Ta** **10**) sind in racemischer Form durch äquimolare Reaktion von **1** und **2** mit NaC_5Me_5 zu gewinnen. Höhere Ausbeuten lassen sich jedoch erzielen, wenn ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Nb}$ **3**, **Ta** **4**) das sterisch weniger anspruchsvollere Nucleophil NaC_5H_5 erst im zweiten Schritt eingeführt wird.

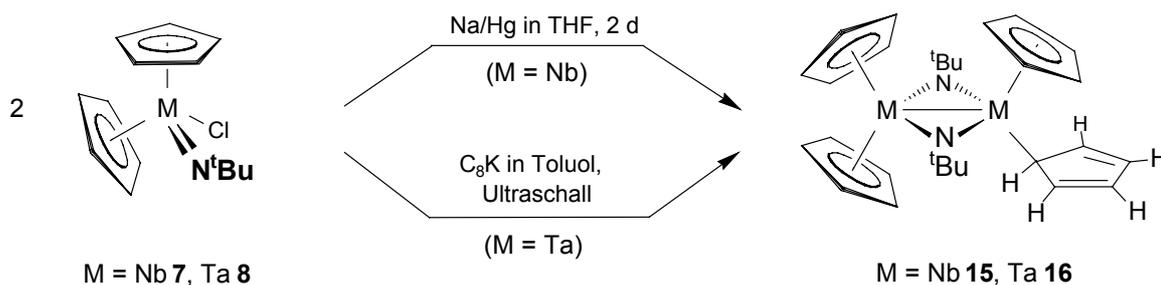


d^1 -konfigurierte Cyclopentadienyl-Imido-Komplexe des Niobs und Tantal waren zu Beginn dieser Arbeiten nicht bekannt. Mit den Komplexen **1** - **4** und **7** - **10** standen geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese derartiger Verbindungen zur Verfügung. Durch Umsetzung der d^0 -Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Nb}$ **1**; **Ta** **2**) mit Na/Hg bzw. mit C_8K sind die **Imido-verbrückten d^1 -Dimere** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Nb}$ **13**,

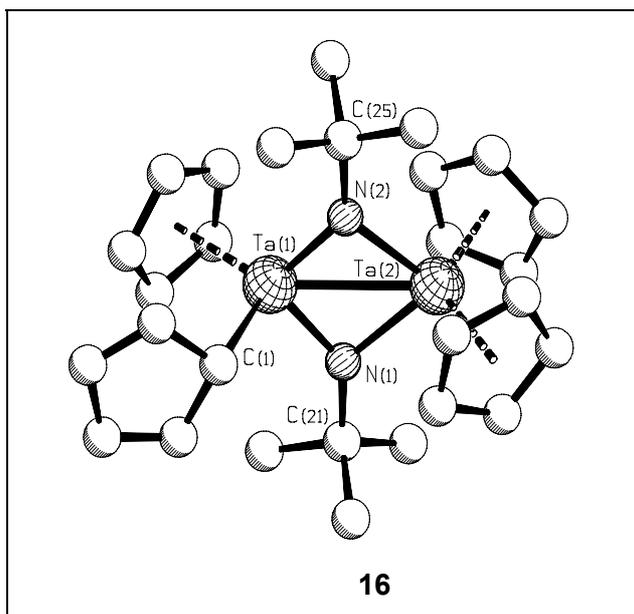
Ta **14**) erhältlich. Dabei handelt es sich um diamagnetische Verbindungen, die sich vermutlich durch Spinpaarung der radikalischen Zwischenstufen bilden.



Auch die Reduktion der Metallocen-Imide $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ (M = Nb **7**; Ta **8**) liefert überraschenderweise diamagnetische Dimere, die d^1 -Metallocen-Imide $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-NtBu})_2]\}$ **15** und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-NtBu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)]$ **16**. Dagegen sind analoge Vanadiumkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{V}(\text{NR}')]_2$ paramagnetisch und liegen monomer vor.



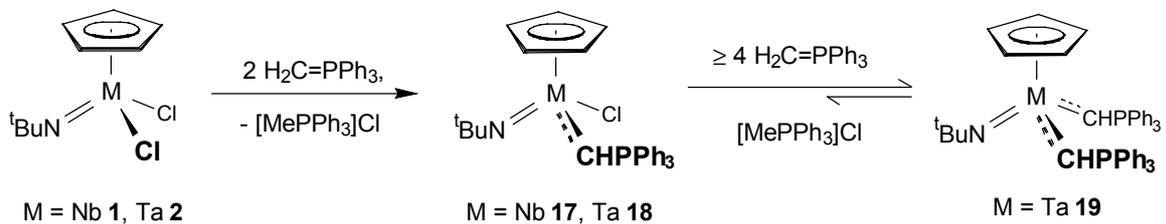
Die Röntgenstrukturanalyse von **16** bestätigt die dinukleare Struktur mit verbrückenden



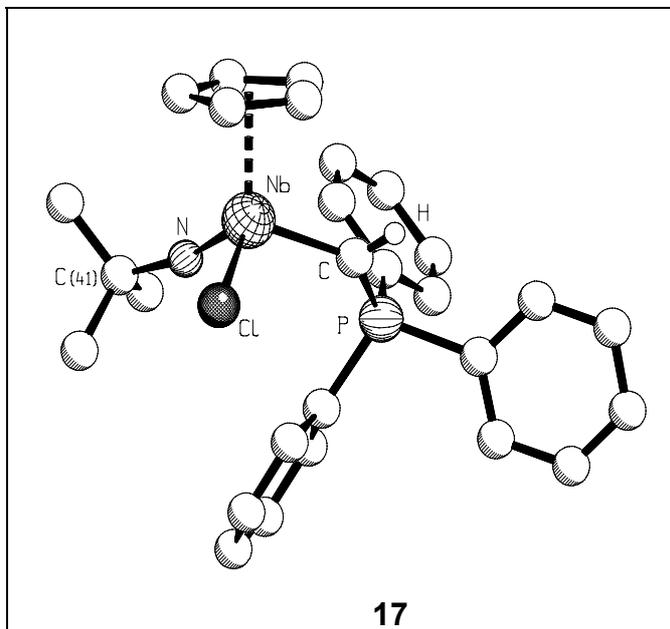
Imidoliganden. Überraschend ist jedoch, dass offensichtlich verursacht durch starke π -Wechselwirkung der Imidoliganden mit dem Ta(1)-Atom einer der C_5H_5 -Liganden aus der η^5 - in die η^1 -Koordination gedrängt wird. Die zum Diamagnetismus führende Spinpaarung an den Tantalatomen erfolgt entweder durch direkte Wechselwirkung geeigneter Metallorbitale oder unter Beteiligung von Orbitalen der Imidoliganden durch zweifache Spinpolarisation.

Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **1**; Ta **2**) mit zwei Äquivalenten $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ liefert die **α -Phosponio(methylen)-Komplexe** **17** und **18**. Ein Ylid-Addukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CH}_2\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ - analog der Resultate bei den Metallocenen der 4. Gruppe oder den Diimiden der 6. Gruppe - wird jedoch auch bei einer äquimolaren Umsetzung nicht beobachtet.

Die Substitution der zweiten Chlorfunktion in **17** ist möglich, wenn mit überschüssigem $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ gearbeitet wird. Dabei entsteht ein Gemisch, das als Hauptprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19** enthält. Zirka 15% machen Verbindung **17** aus.



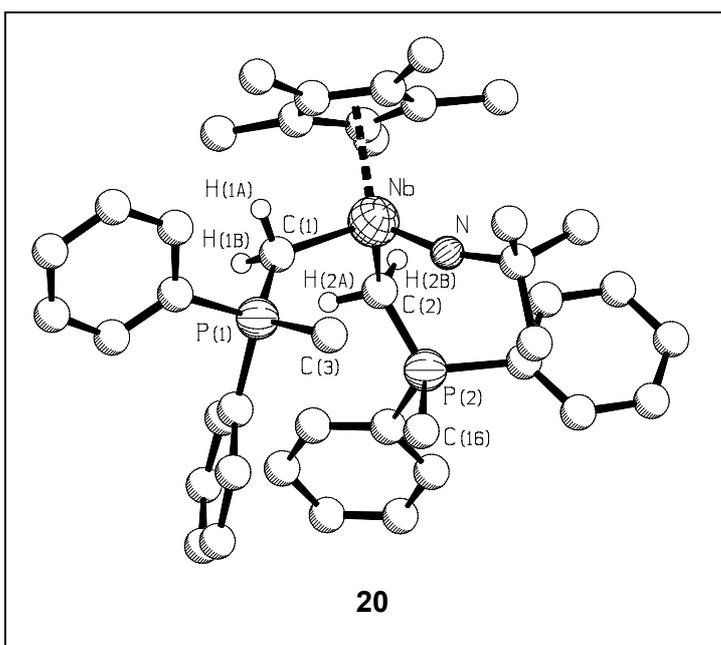
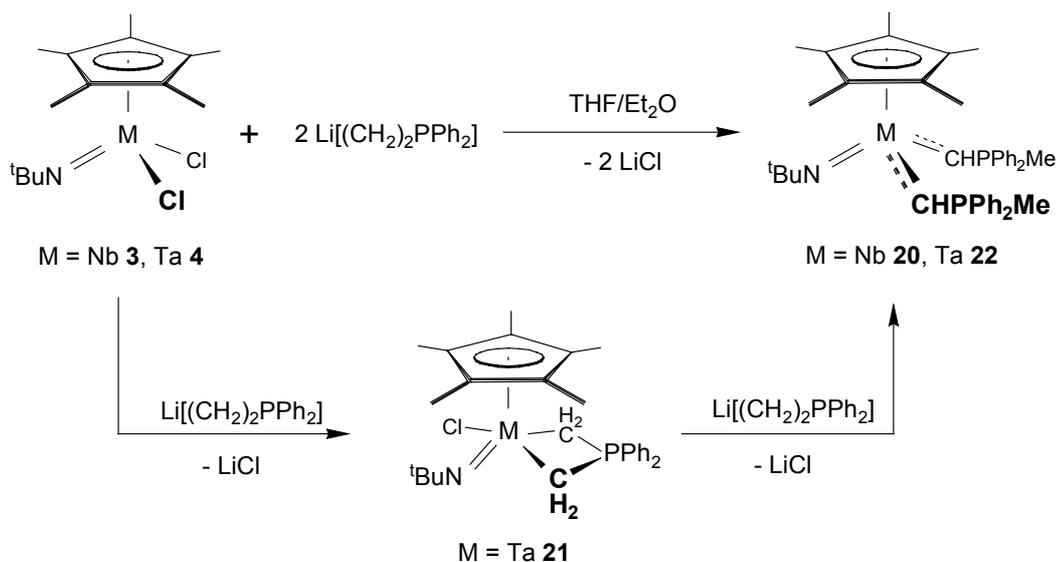
Laut Röntgenstrukturanalyse sitzt das Niobatom in **17** im Zentrum eines leicht verzerrten



Tetraeders. Der $\text{Nb-C}_{\text{ylid}}$ -Bindungsabstand von 2.043(6) Å entspricht dem einer Doppelbindung zwischen Metall- und Kohlenstoffatom. Eine zusätzliche Stabilisierung der hohen Elektronendichte am ylidischen Kohlenstoffatom durch negative Hyperkonjugation mit der benachbarten Phosponiogruppe darf jedoch nicht vernachlässigt werden.

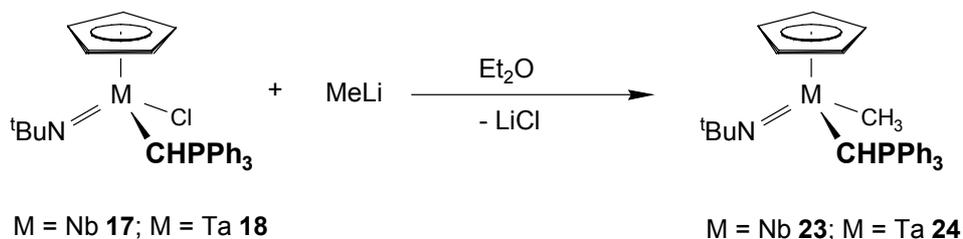
Da die Basizität des „Wittig-Ylids“ $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ nicht ausreichte, um bei der Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19** das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben,

wurde das basischere Doppelylid $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ eingesetzt. Tatsächlich liefert die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **3** mit zwei Äquivalenten $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ glatt den **Bis- α -phosphonio(methylen)-Komplex** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **20** in Form tiefroter Kristalle. Auch die analoge Tantalverbindung **22** kann so generiert werden. Als Zwischenstufe auf diesem Syntheseweg lässt sich Komplex **21** isolieren, bei dem das Doppelylid als Chelatligand am Metallzentrum gebunden ist.

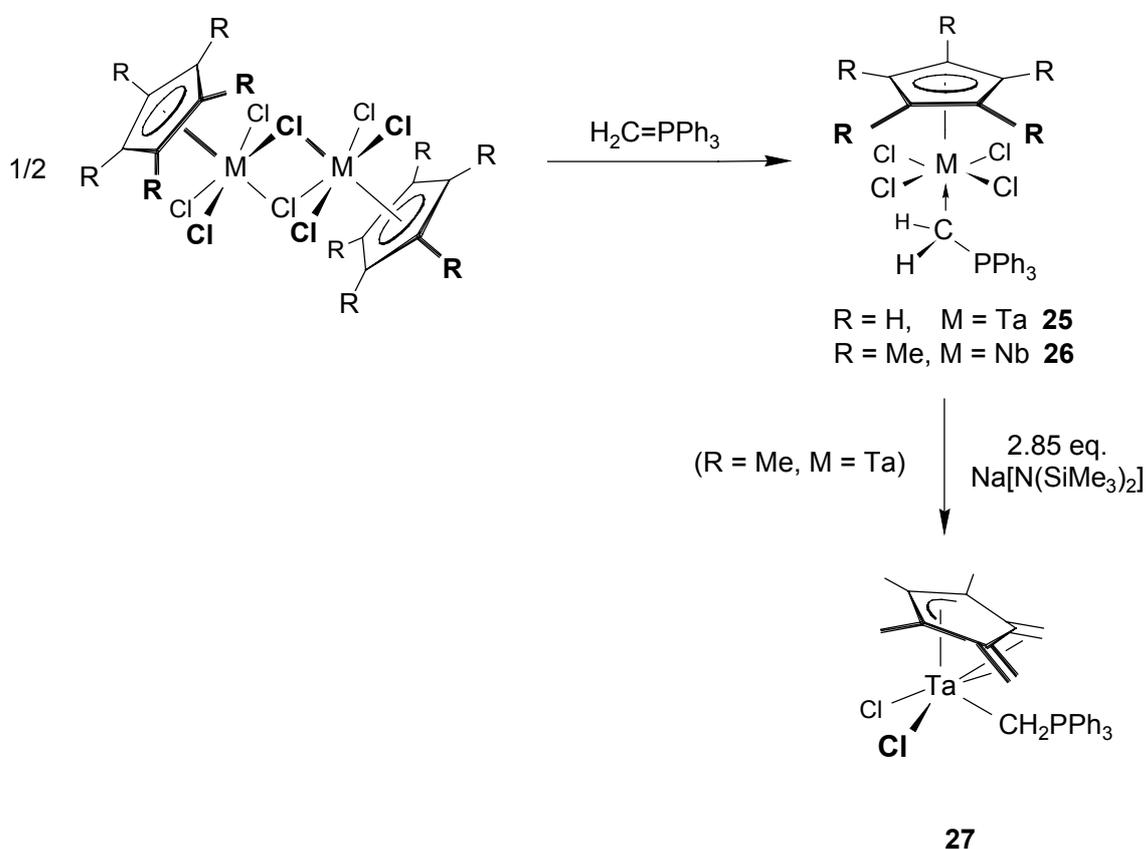


In Komplex **20** ist das Zentralatom tetraedrisch umgeben. Die Kristallstrukturanalyse der π -bindungsreichen Verbindung **20** zeigt zudem, dass die Ylideinheiten nicht äquivalent sind. Der Nb-C(2)-Bindungsabstand ist mit 2.125(12) Å länger als der Nb-C(1)-Abstand mit 2.086(12) Å.

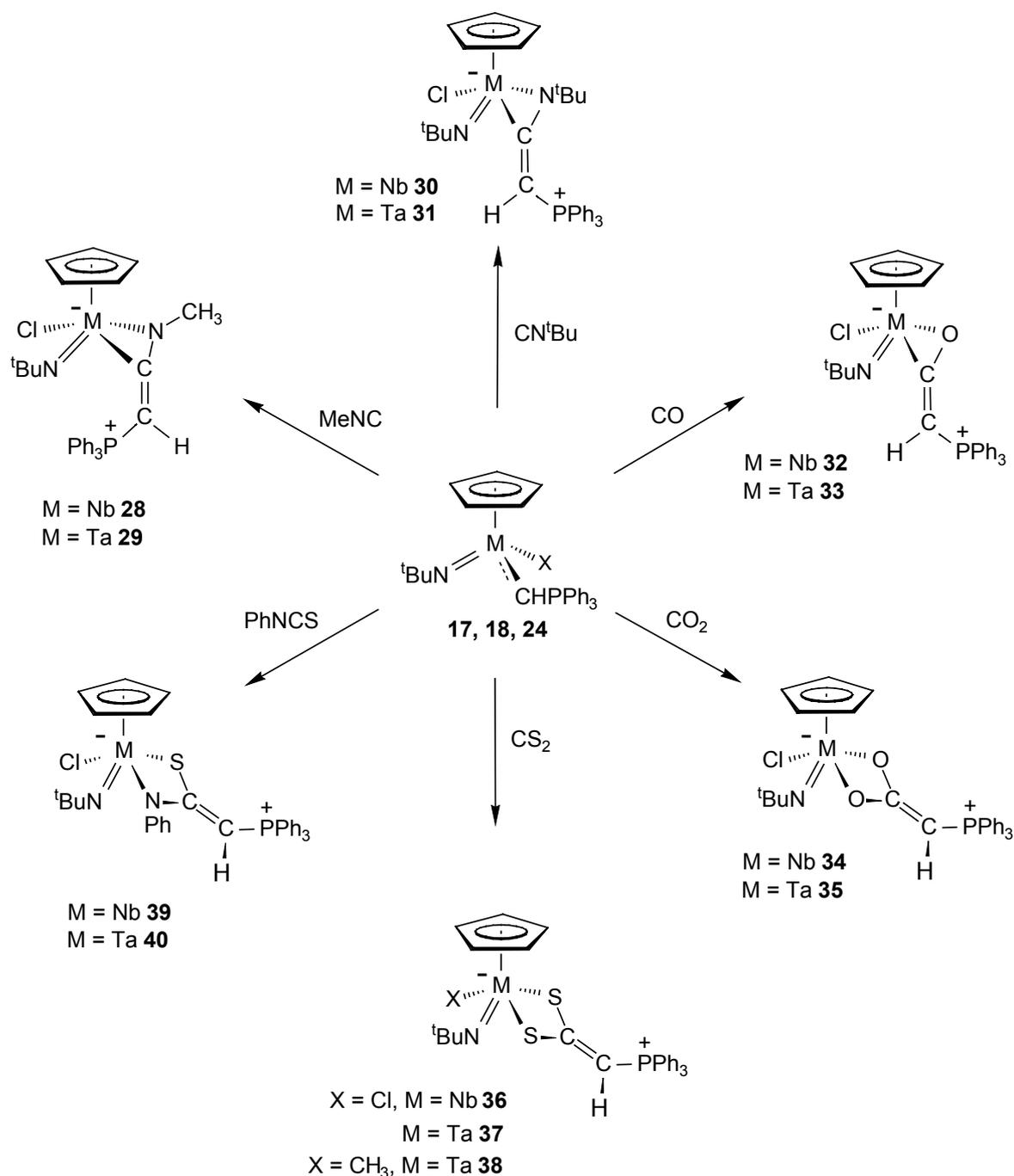
Die Metallo-Ylide **17** und **18** reagieren mit einem Äquivalent MeLi unter Substitution des Chloroliganden zu den Methylkomplexen **23** und **24**. Eine Deprotonierung an der Ylidfunktion unter Bildung von α -Phosponio(*methylidin*)-Komplexen ($[M]-CPh_3$) tritt nicht ein.



Durch Reaktion der dimeren Halbsandwich-Chlorokomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]_2$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]_2$ mit $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ entstehen glatt die **Ylid-Addukte** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ (M = Ta **25**, Nb **26**). Bei der Umsetzung von **25** mit starken Basen wird nicht das gewünschte Phosponio(*methyliden*)- noch das Phosponio(*methylidin*)-Derivat gebildet. Stattdessen findet die Deprotonierung am permethylierten Cyclopentadienyl-Liganden statt und man erhält den Allyldien-Komplex **27**.

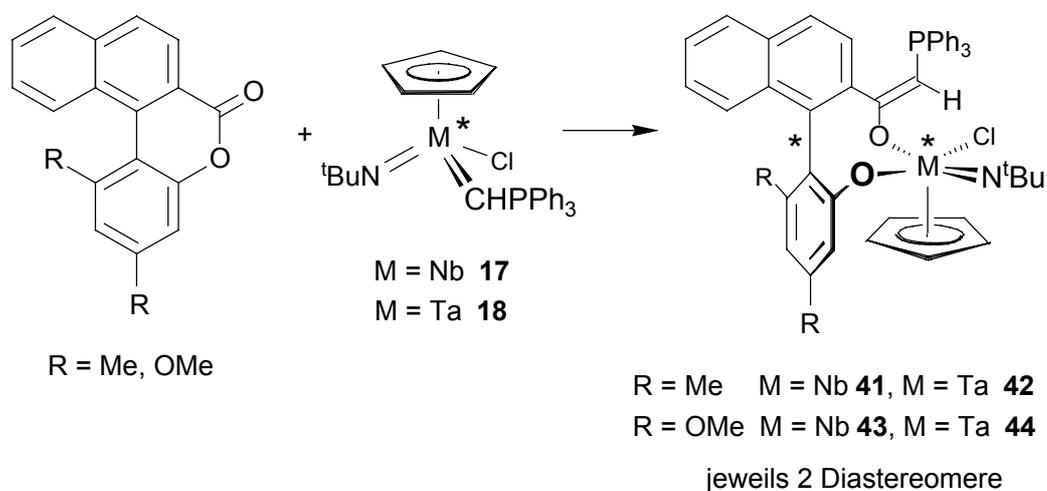


Äußerst erfolgreich verlaufen Insertionsreaktionen an den Metallo-Yliden **17** und **18**: Unter Einschubung von Isonitrilen und CO in die polare Metall-Kohlenstoff_{ylid}-Bindung entstehen η^2 -Iminoacyl- (**28** - **31**) bzw. η^2 -Acylkomplexe (**32** und **33**). In allen Fällen verläuft die Einschubung stereoselektiv, vermutlich unter Bildung der N- bzw. O-inside Isomere. Während für die CO-Einschiebungsprodukte nur jeweils die an der exocyclischen C=C-Doppelbindung *E*-konfigurierten Verbindungen erhalten werden, fallen die RNC-Insertionskomplexe als *Z/E*-Gemische an.



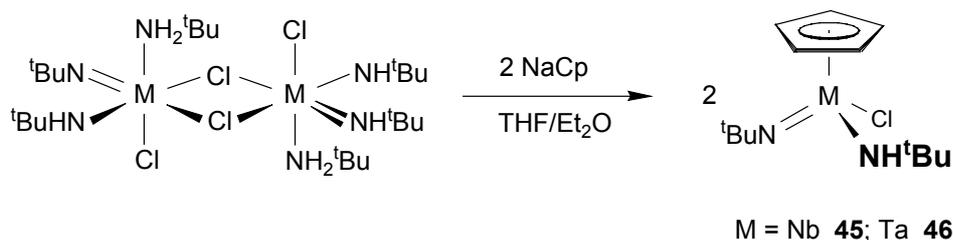
Die **Carboxylato-** (**34** und **35**) bzw. **Dithiocarboxylato-Komplexe** (**36** - **38**) lassen sich darstellen, wenn **17** und **18** mit CO_2 und CS_2 bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ **24** mit CS_2 zur Reaktion gebracht werden. Bei ersteren bildet sich selektiv eines von zwei möglichen Isomeren; bei den Dithiocarboxylato-Verbindungen fallen dagegen beide Isomere im Verhältnis von 2:1 an. Mit Ph-N=C=S lässt sich ein weiteres Heterokumulieren in die M-C-Bindung von **17** und **18** einschleiben, die Verbindungen **39** und **40** entstehen.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe um G. Bringmann wurden metallierte Methylene phosphorane auf ihre Fähigkeit geprüft, Esterbrücken in axial-prostereogenen Biaryllactonen zu spalten. Bei der Verwendung der α -Phosphonio(methyliden)-Komplexe **17** und **18** wird die endocyclische C-O-Bindung diastereotop gespalten und unter Ringerweiterung werden achtgliedrige **Biaryl-Metallacyclen** ausgebildet: Die Komplexe **41** - **44** liegen jeweils als Diastereomere vor, deren Verhältnis vom Metall und den Substituenten am Biaryllacton abhängt. Die höchste Diastereoselektivität mit 91 Prozent liefert dabei die chirale, racemische Verbindung **17**.



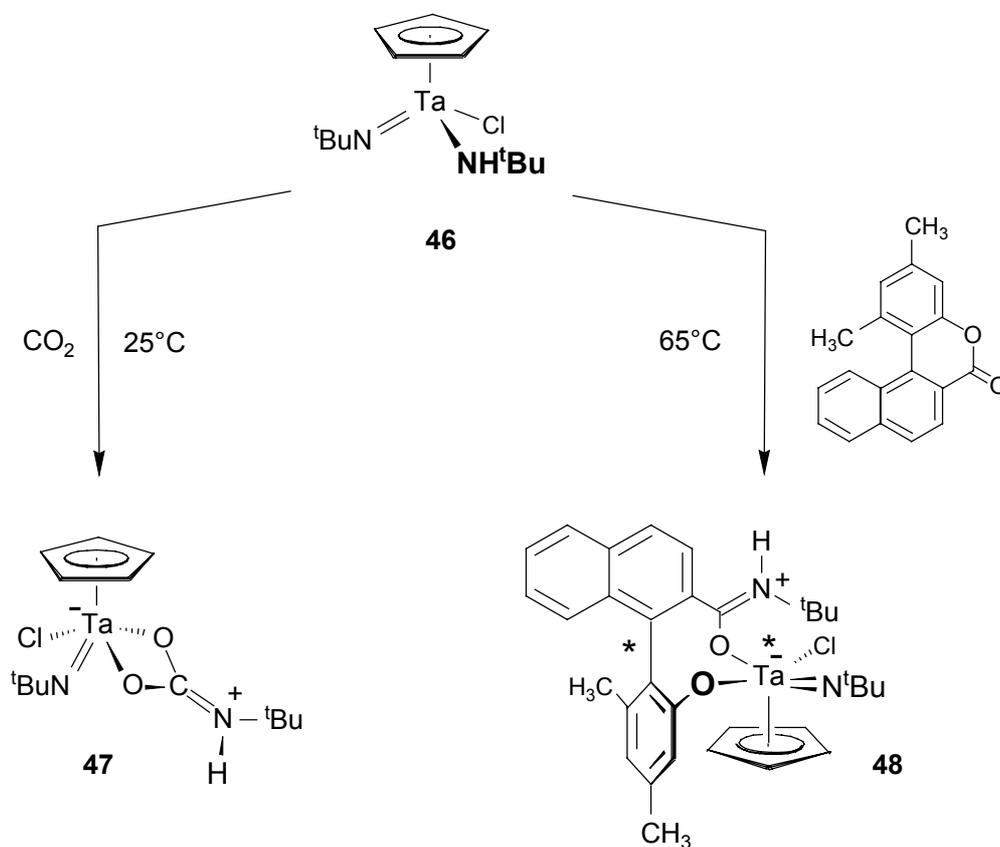
Amido- (M-NH-CR_3) und *Ylide*einheiten (M-CH-PR_3) sind zueinander isolobal und darüber hinaus isoelektronisch. Nachdem im Rahmen dieser Arbeit zahlreiche Phosphonio(methyliden)-Komplexe des Niobs und Tantalts synthetisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht worden sind, sollte nun geprüft werden, ob Verbindungen mit einer Amidofunktion vergleichbaren Reaktivitätsmustern unterliegen.

Die Amido-Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb } \mathbf{45}, \text{Ta } \mathbf{46}$) lassen sich glatt durch Umsetzung von $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ mit zwei Äquivalenten NaCp gewinnen.

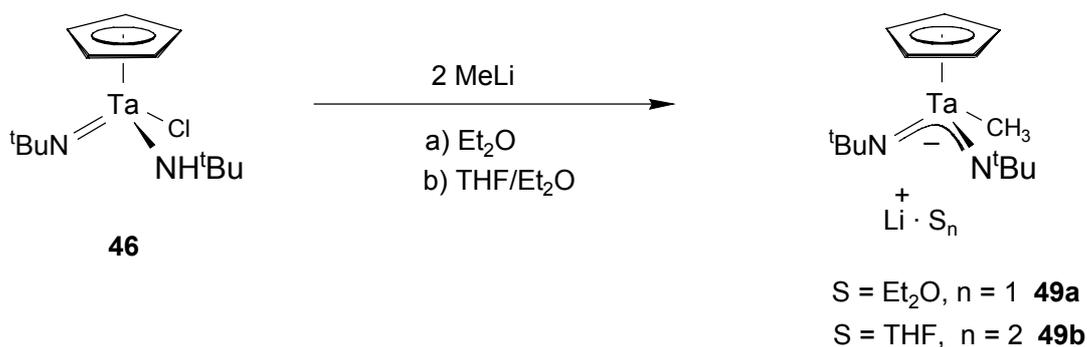


Gegenüber Elektrophilen weist die Amido-Verbindung **46** tatsächlich ein den Metallo-Yliden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)_2]$ (M = Nb **17**, Ta **18**) vergleichbares Reaktionsverhalten auf. CO_2 lässt sich problemlos in die M-N_{Amid} -Bindung einschleiben. **Carbamato-Komplex 47** entsteht, wobei nur eines der beiden möglichen Isomere gebildet wird.

Wie schon **17** und **18** spaltet auch $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{NHtBu})\text{Cl}]$ **46** die Esterbrücke in Biaryllactonen unter Ausbildung des achtgliedrigen **Metallacyclus 48**. Anders als bei der Umsetzung mit den Phosphonio(methylen)-Verbindungen entsteht hier selektiv nur eines der beiden möglichen Diastereomere.

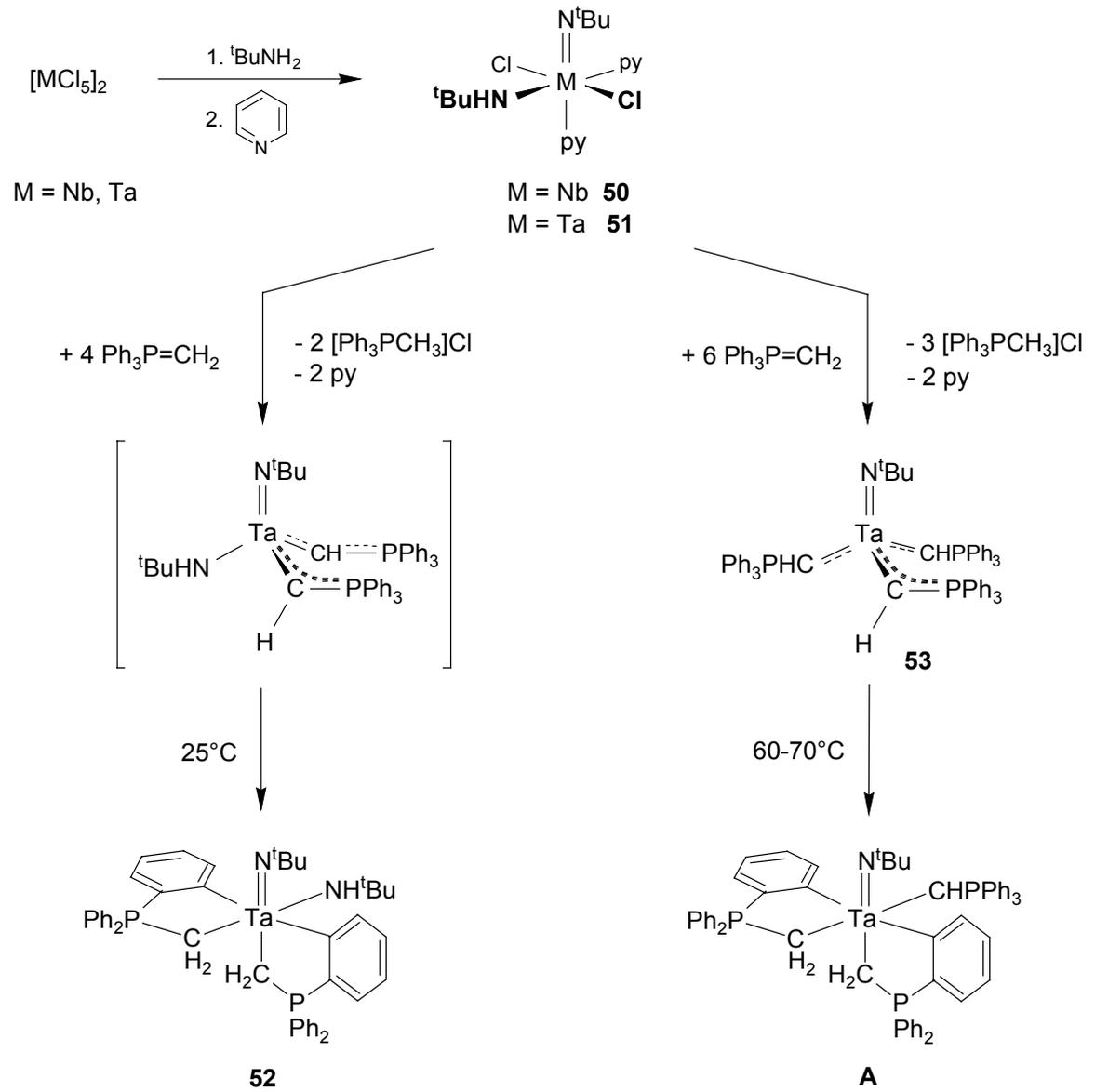


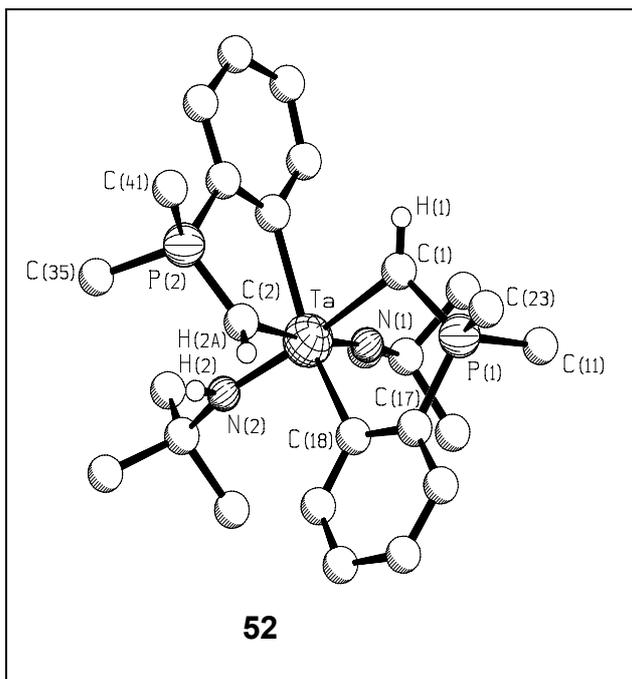
Setzt man $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **46** mit zwei Äquivalenten Methylithium in Et_2O bzw. THF um, entstehen die **Tantalmetallate 49a,b**. Im ersten Reaktionsschritt wird dabei wahrscheinlich der Chloro- gegen den Methyligenanden substituiert, wie *V.C. Gibson* bei der Umsetzung der analogen Niobverbindung mit einem Äquivalent MeLi zeigen konnte. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Dehydrohalogenierung. Mit **49a** und **b** wurden zwei Verbindungen gefunden, die außer als N-Nukleophile in der Organischen Chemie auch als chelatisierende Liganden in der Übergangsmetallchemie eingesetzt werden könnten.



Ausgehend von $[\text{NbCl}_5]_2$ und $t\text{BuNH}_2$ sind in Gegenwart von Pyridin die **Imido-Amido-Pyridin-Addukte** $[\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ (M = Nb **50**, Ta **51**) zugänglich.

Bei der Umsetzung von **51** mit vier Äquivalenten $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ entsteht überraschenderweise der cyclometallierte Komplex **52**. Die bis-Phosponio(methyliden)-Verbindung $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ wird dabei vermutlich als Intermediat durchlaufen. Dagegen entsteht der **tris-Phosponio(methyliden)-Komplex** $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_3]$ **53** als Produkt einer dreifachen Umylidierung aus $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ und 6 Äquivalenten $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$. Durch thermisch induzierte Cyclometallierung ist aus **53** der zu Verbindung **52** analoge Komplex **A** erhältlich.



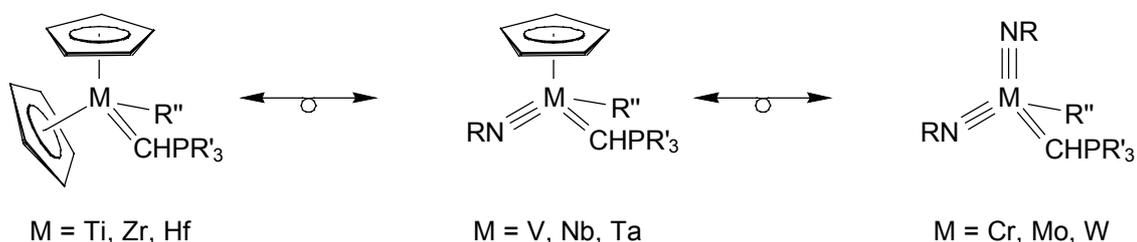


Die Röntgenstrukturanalyse von **52** bestätigt die vorgeschlagene Struktur für den cyclometallierten Komplex. Die Verbindung besitzt eine verzerrt oktaedrische Struktur mit trans-ständigen metallierten Arylgruppen und cis-ständigen Amido- sowie Imidoliganden. Bindungsabstand- ($N_{\text{Amido}}\text{-Ta}$) als auch C(7)-N(2)-Ta-Bindungswinkel sprechen dafür, dass die Amidoeinheit eher als 4- denn als 2-Elektronendonator fungiert.

Summary

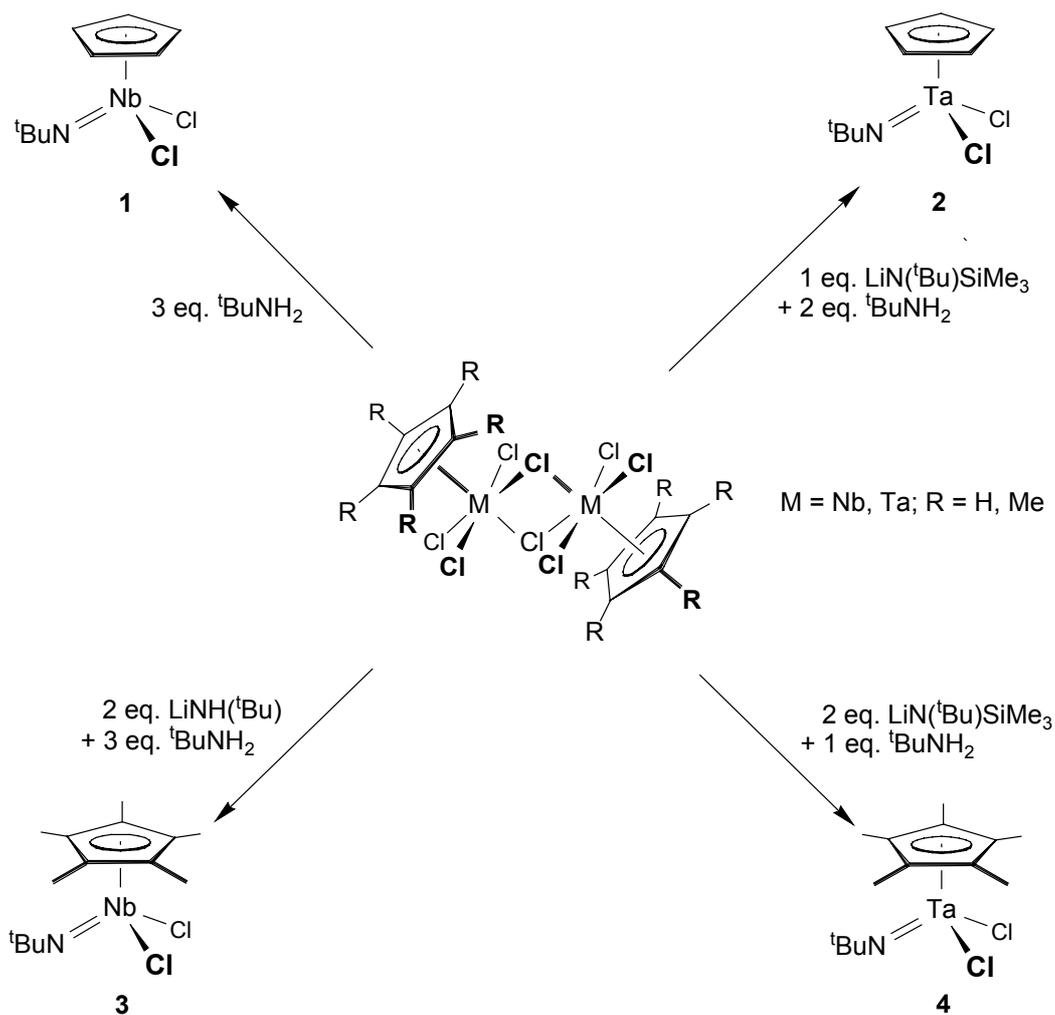
Targets of this thesis were the synthesis of high-valent imido and amido complexes of niobium and tantalum and the investigation of their reactivity towards phosphorus ylides.

Transition metal complexes with neutral phosphorous ylide ligands $[L_nM-CHR-PR'_3]$ (R = alkyl, aryl, etc.) are well known in the literature. Contrastingly, very little is known about metal substituted phosphorus ylides of the type $[L_nM=CH-PR_3]$. The chemistry of these so called α -phosponio(methylidene) complexes is mainly focused on tetravalent metallocene derivatives of group 4, of uranium - and in the own scientific group - on the elements of group 6 and on rhenium. Ylide complexes of niobium and tantalum with organoimido ligands which are isolobal with metallocenes of group 4 and with bis-imido complexes of group 6 have been completely unknown at the beginning of these studies.



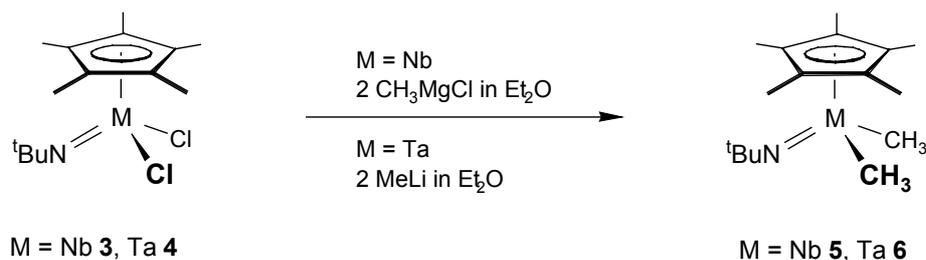
With respect to molybdenum and tungsten complexes of the general formula $[M(NtBu)_2(CHPR_3)R']$ which have been prepared by our own group complexes of group 5 $[(\eta^5-C_5R_5)M(NtBu)(CHPR_3)R']$ should bare a more polar and therefore more reactive metal-carbon-bond.

The **chloro substituted half-sandwich complexes** $[(\eta^5-C_5R_5)M(NtBu)Cl_2]$ (M = Nb, Ta; R = H, Me) **1 - 4** are synthesized by reacting the dinuclear precursors $[(\eta^5-C_5R_5)MCl_4]_2$ (M = Nb, Ta; R = H, Me) with $tBuNH_2$ in the presence of suitable bases.

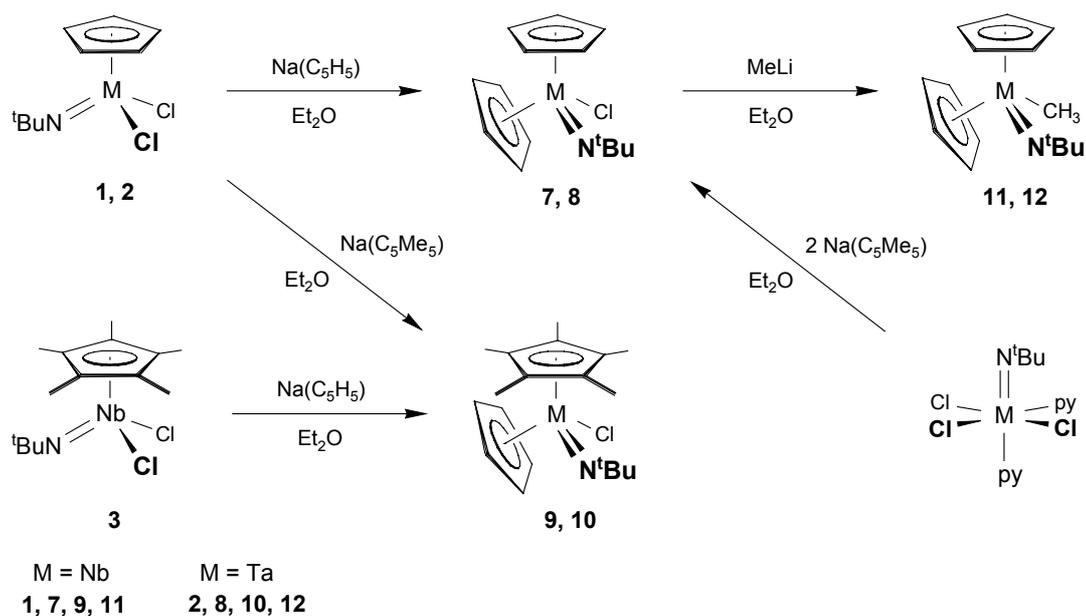


For the synthesis of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **1** $t\text{BuNH}_2$ is sufficiently nucleophilic and basic to enable the substitution of a chloro ligand and the deprotonation of the initially formed amine complex. Contrastingly, the syntheses of the more electron rich complexes **2** - **4** need stronger bases in the second preparation step.

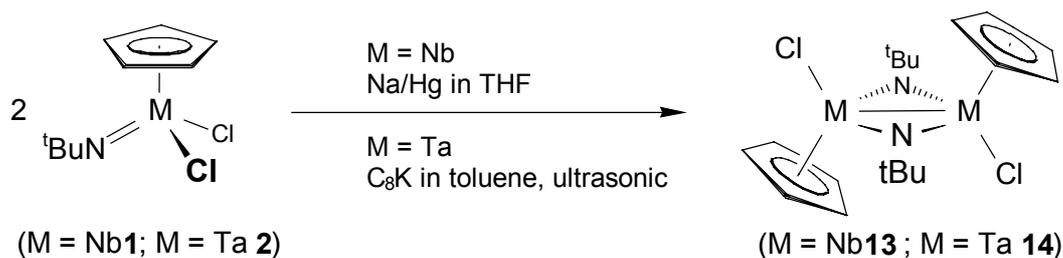
The **imido bis-alkyl complexes 5** and **6** can be easily obtained by reacting **3** and **4** with organo-lithium and organo-magnesium reagents, respectively. **3** and **4** are waxy and extremely air- and moisture-sensitive. While the analogous molybdenum and tungsten complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{R}]$ ($M = \text{Mo, W}; R = \text{alkyl, phenyl}$) are thermally stable, the niobium and tantalum complexes **3** and **4** decompose under CH_4 abstraction presumably to fulvene complexes.



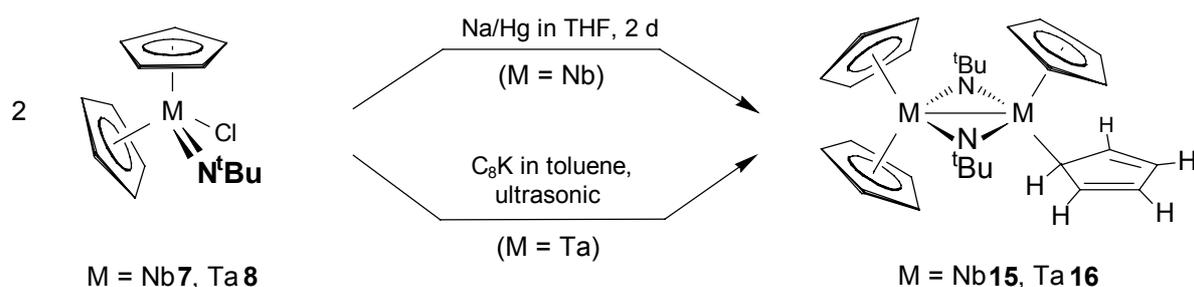
Treatment of **1** and **2** with NaCp results in the formation of the **metallocene imido complexes** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb}$ **7**, **Ta** **8**). The latter are suitable starting materials for the synthesis of the methyl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{CH}_3]$ ($M = \text{Nb}$ **11**, **Ta** **12**). The equimolar reaction of **1** and **2** with NaC_5Me_5 leads to a racemic mixture of the chiral metallocene complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb}$ **9**, **Ta** **10**). The latter are obtained in better yields, if $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Nb}$ **3**, **Ta** **4**) will be used as starting material and the less bulky nucleophile NaC_5H_5 is added in a second step.



Until the beginning of this work d^1 -cyclopentadienyl imido complexes of niobium and tantalum have remained an unexplored field of research. With **1 - 4** and **7 - 10** promising starting materials are available. The one-electron reduction of the d^0 -complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ ($M = \text{Nb}$ **1**; **Ta** **2**) leads to the diamagnetic spin-coupled **dinuclear d^1 -complexes with bridging imido ligands** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\text{Cl}]_2$ ($M = \text{Nb}$ **13**, **Ta** **14**).

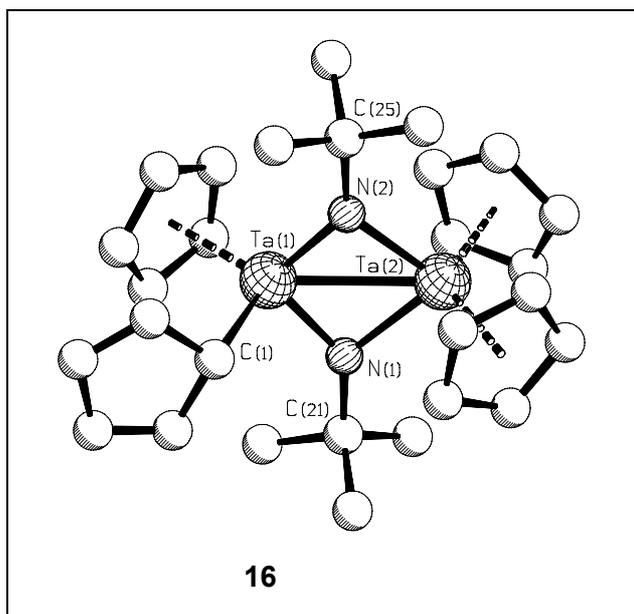


Similarly, the reduction of the d^0 -niobocene and -tantalocene imido complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb} \mathbf{7}$; $\text{Ta} \mathbf{8}$) results in the formation of the d^1 -diamagnetic dinuclear complexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2] \mathbf{15}$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})_2\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)] \mathbf{16}$. Contrastingly, analogous d^1 -vanadocenes are prone to form paramagnetic mononuclear complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_2\text{V}(\text{NR}^t)]$.



Both complexes $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\mu\text{-N}^t\text{Bu})\}_2]$ in solution have the structure determined for $\mathbf{16}$. The fluxional behaviour could however not be resolved by low temperature high-field nmr spectra.

The X-ray diffraction study of **16** shows the dinuclear structure with bridging imido ligands.

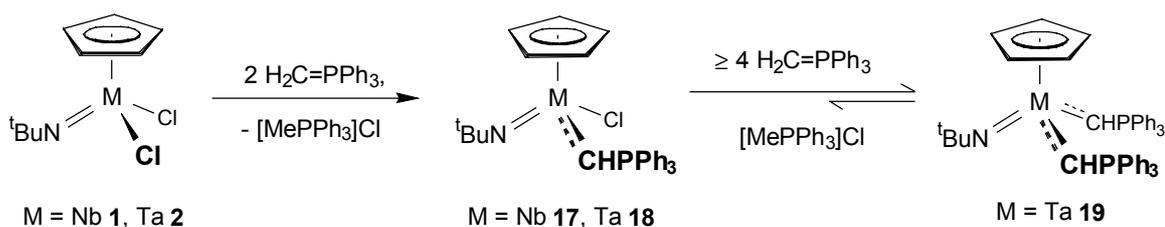


Surprisingly, in the solid state three cyclopentadienyl ligands are η^5 - and one cyclopentadienyl ligand is η^1 -bonded. As a consequence the imido ligands are asymmetrically bridging both tantalum atoms. It seems that the formation of two strong Ta-N π -bonds within the planar Ta₂N₂ ring is responsible for pushing one of the four C₅H₅ rings out of π -coordination. The coupling of the spins at tantalum may be interpreted via a direct metal-metal orbital interaction or by super exchange

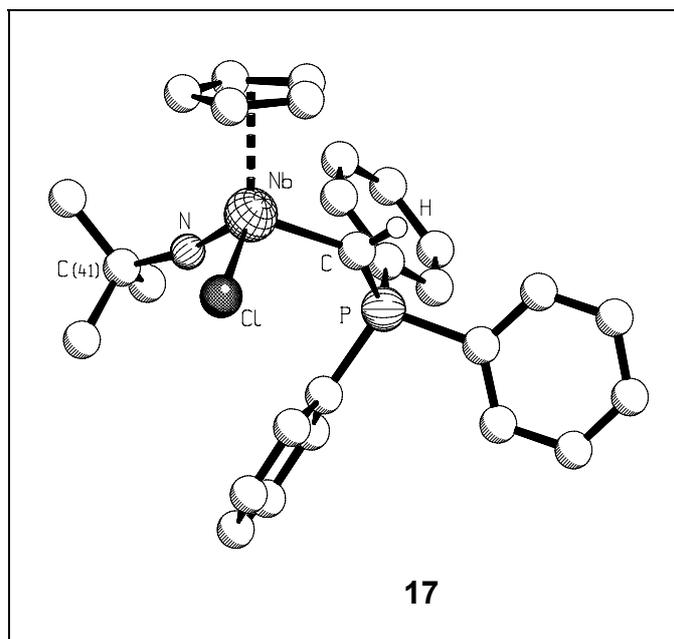
via the bridging ligand orbitals.

The reaction of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **1**; Ta **2**) with two equivalents of H₂C=PPh₃ leads directly to α -phosponio(methylidene) complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **18**. In contrast to the metallocenes of group 4 or the bis-imido complexes of group 6 it was not possible to isolate a 1:1 ylide adduct $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CH}_2\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ as an intermediate. Even the treatment of the niobium complex **1** with one equivalent H₂C=PPh₃ in benzene gives a 1:1:1 mixture of starting material, **17** and [Ph₃PMe]Cl.

If an excess of H₂C=PPh₃ is used, the substitution of the second chloro ligand in **1** and **2** will take place and a mixture which contains about 85% of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19** and 15% of **17** will be formed.



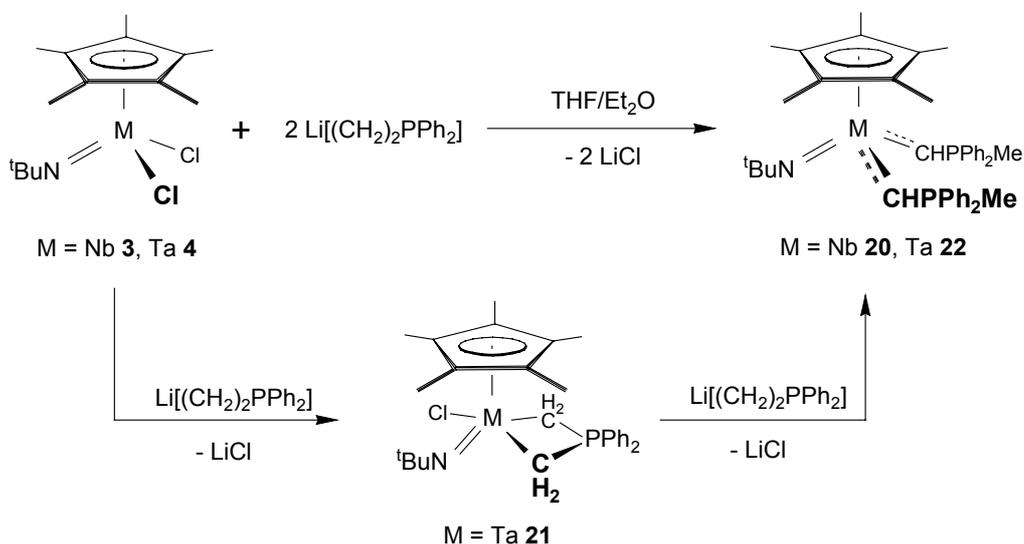
Due to the results of the X-ray structure analysis the niobium atom in **17** possesses a

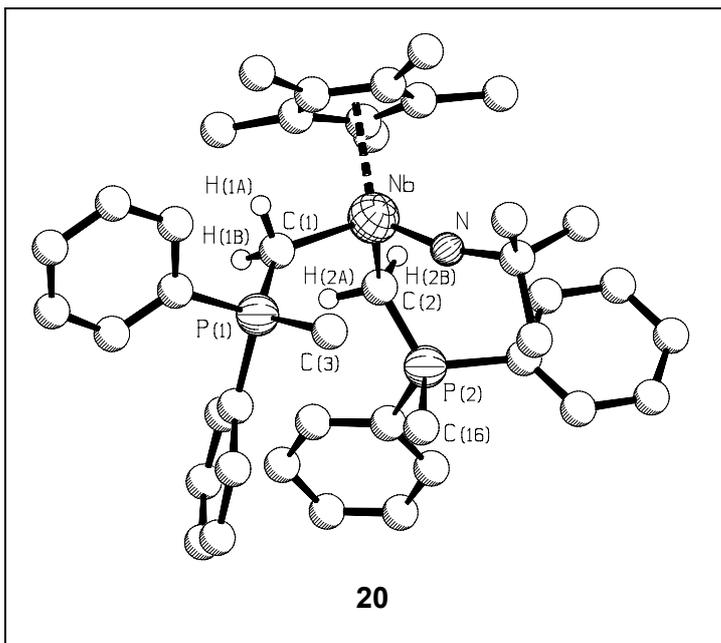


slightly distorted pseudo tetrahedral geometry known as three-legged piano stool structure. The Nb-C_{yliid}-distance of 2.043(6) Å is consistent with a niobium-carbon double bond and compares perfectly with the bond length of a structurally and electronically related benzylidene imido complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NAr})(\text{CH-Ph}(\text{PMe}_3))]$ (Nb-C_{bz} = 2.026(4) Å). An additional stabilization of the high electron density at the ylidic carbon atom by

negative hyperconjugation with the PPh₃⁺ unit may not be neglected.

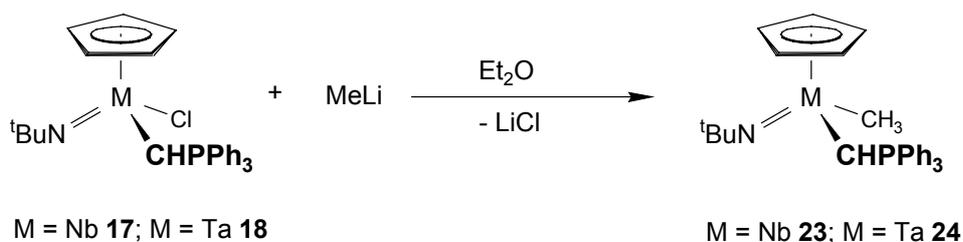
As the basicity of H₂C=PPh₃ seemed to be not sufficient to shift the equilibrium completely towards highly π -loaded $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ **19**, the reaction of the more basic ylide Li[(CH₂)₂PPh₂] with $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (M = Nb **3**, Ta **4**) should be studied. The 1:2 reaction proceeds cleanly in THF/Et₂O to give the **bis- α -phosponio(methylidene)-complexes** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **20** as deep red crystals and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ **22** as orange red crystals respectively. Treatment of **4** with eqimolar amounts of the lithiated ylide leads to complex **21** which subsequently reacts with Li[(CH₂)₂PPh₂] to give **22**.



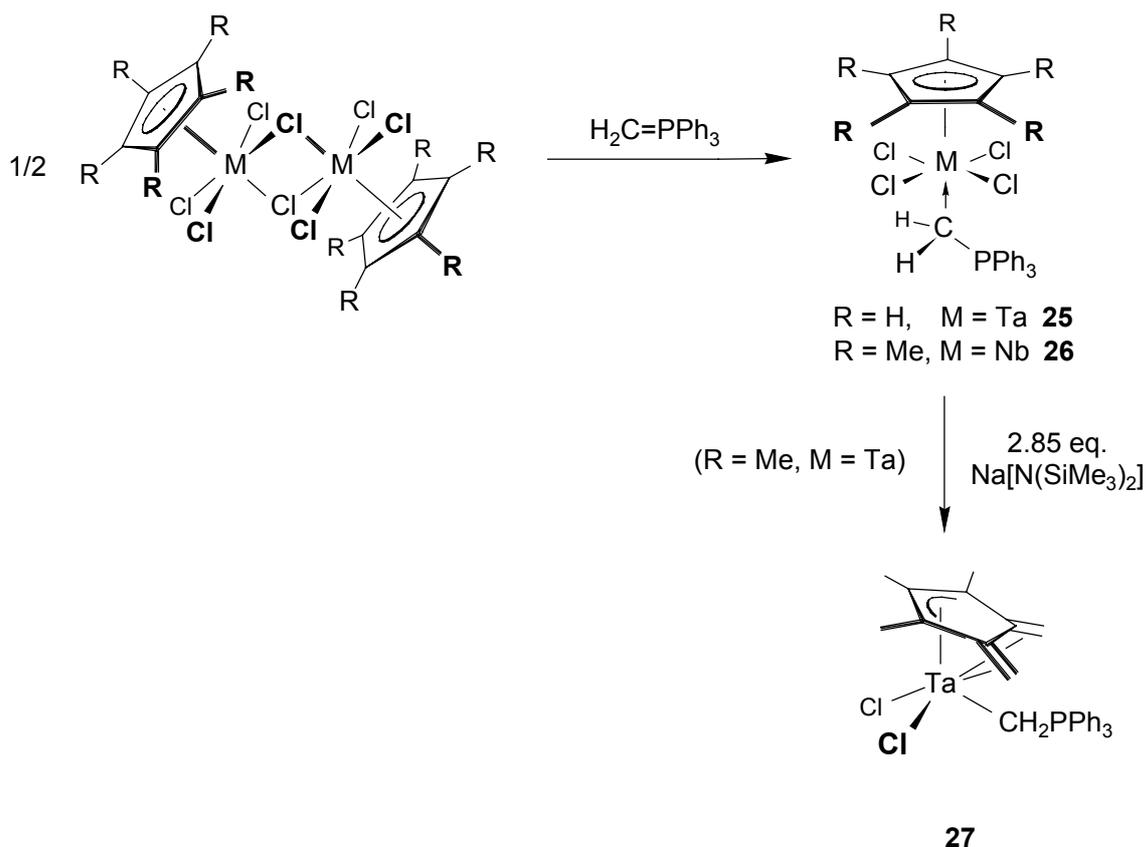


The crystal structure determination of **20** reveals, that the niobium atom possesses a pseudo tetrahedral geometry. The metal bonded ylide ligands are inequivalent. The niobium-carbon C(2) bond distance of 2.125(12) Å is significantly longer than the niobium-carbon C(1) bond distance of 2.086(12) Å.

By reacting one equivalent of MeLi the metal substituted ylides **17** and **18** can be converted into the methyl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ **23** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ **24**. The formation of α -phosphonio(*methylidyne*) complexes ($[\text{M}]\text{-CPh}_3$) via deprotonation of the ylide ligand cannot be observed.

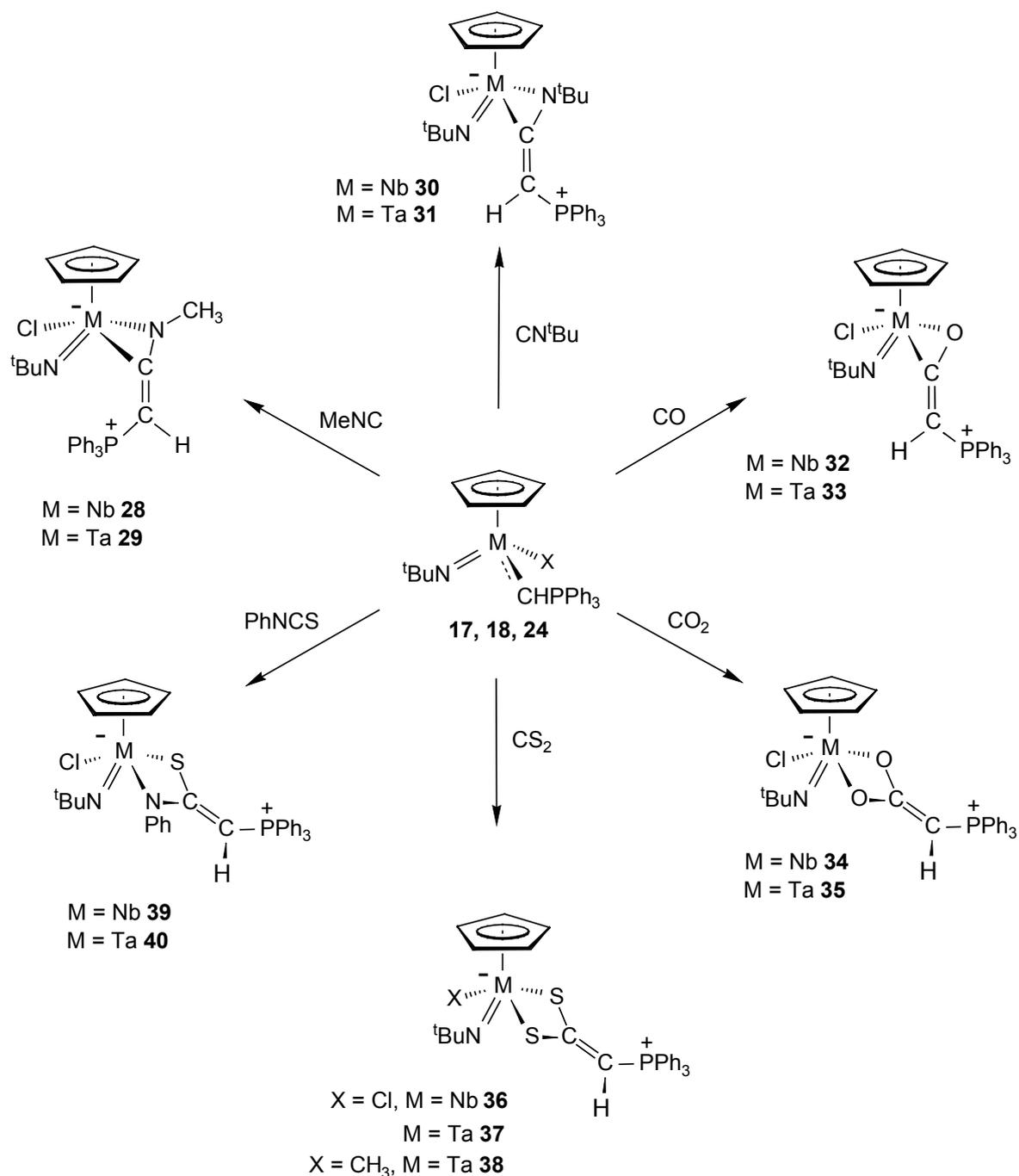


The reaction of the dimeric halfsandwich chloro complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]_2$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]_2$ with $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ yields the mononuclear **ylide adducts** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ (M = Ta **25**, Nb **26**). Even with strong bases it is neither possible to convert **25** into a phosphonio(*methylidene*)- ($[\text{M}]\text{-CHPPH}_3$) nor into a phosphonio(*methylidyne*) ($[\text{M}]\text{-CPh}_3$) complex. In contrast, the permethylated cyclopentadienyl ligand is deprotonated and the allyldiene complex **27** is built up.

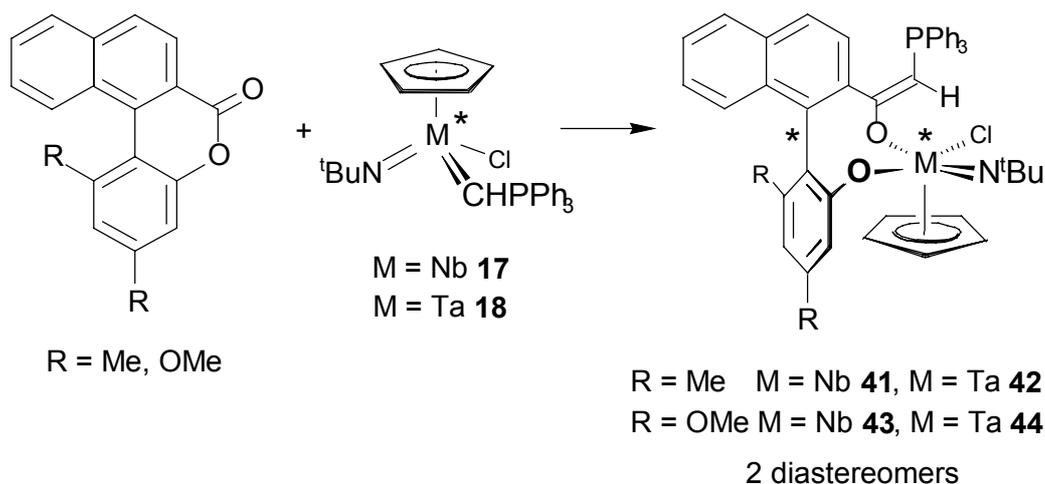


Insertion reactions on the metall substituted ylides **17** and **18** are very successful: The η^2 -**iminoacyl-** (**28** - **31**) respectively the η^2 -**acylcomplexes** (**32** and **33**) are obtained by inserting in isonitriles and carbon monoxide into the polar metal-carbon_{ylidic} bond. In all cases the insertion is stereoselective, the stereochemistry at the metal center is very likely fixed N- (or O-) *inside*. The corresponding N- (or O-) *outside* isomers could not be detected. While the CO insertion products are perfectly in *E*-configuration at the exocyclic C=C double bond, the RNC- insertion products are obtained as *Z/E*-mixtures.

The **carboxylato** (**34** and **35**) and **dithiocarboxylato complexes** (**36** - **38**) can be synthesized, if **17** and **18** were reacted with CO_2 and CS_2 or if $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ **24** is reacted with CS_2 . For **34** and **35** selectively one out of two possible isomers is built up. Contrastingly, the formation of the dithiocarboxylato complexes (**36** - **38**) is less stereoselective: The obtained isomer ratio is 2:1. Also $\text{Ph-N}=\text{C}=\text{S}$ can readily be inserted into the metal-carbon bond of **17** and **18**, the complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{N},\underline{S})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **39** and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{N},\underline{S})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ **40** are formed. In summary all insertion reactions generate a new C=C double bond without elimination of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{O}$.

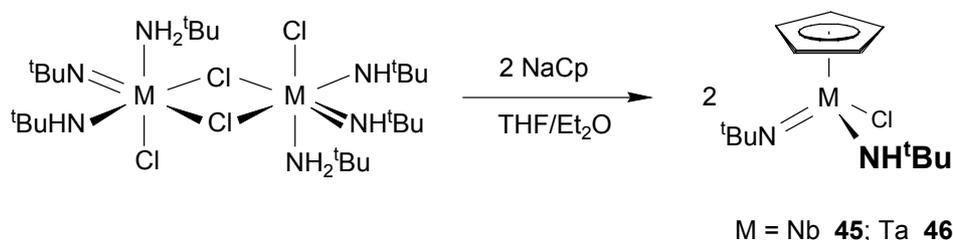


In collaboration with the group of *G. Bringmann* the use of α -metallated phosphorous ylides for selective cleavage of the endocyclic C-O bond of axially prostereogenic biaryl lactones has been studied. The reaction of a racemic mixture of chiral complexes **17** and **18** with various biaryl lactones leads to two products of diastereotopic lactone ring cleavage yielding **biaryl metallacycles 41 - 44**. The highest diastereoselectivity (91:9 by nmr integration) is observed for the reaction of niobium substituted ylide **17** and methyl substituted biaryl lactone.



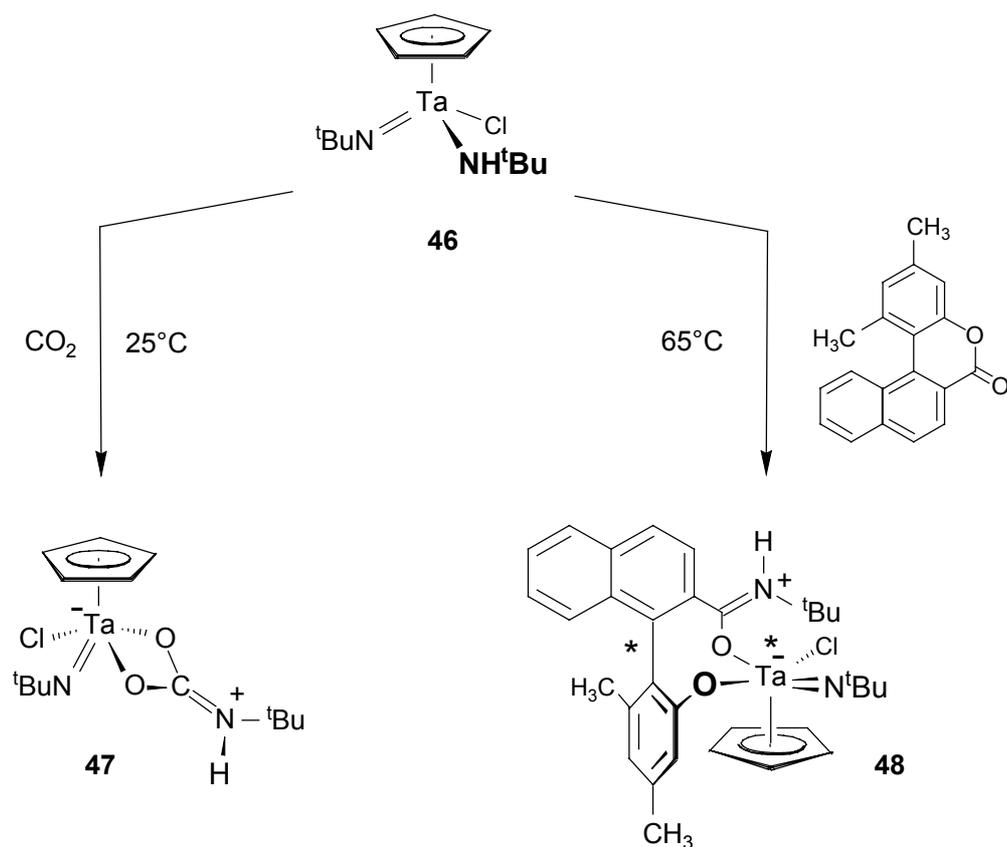
Amido ligands ($M\text{-NH-CR}_3$) are isolobal and isoelectronic with *ylide* ligands ($M\text{-CH-PR}_3$). After having synthesized various phosphonio(methylidene) complexes of niobium and tantalum and having studied their reactivity it has been investigated, if amido complexes follow a similar reactivity pattern.

With two equivalents of NaCp the dimeric complexes $[M(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ can easily be converted into the amido complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)M(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ ($M = \text{Nb } \mathbf{45}, \text{Ta } \mathbf{46}$).

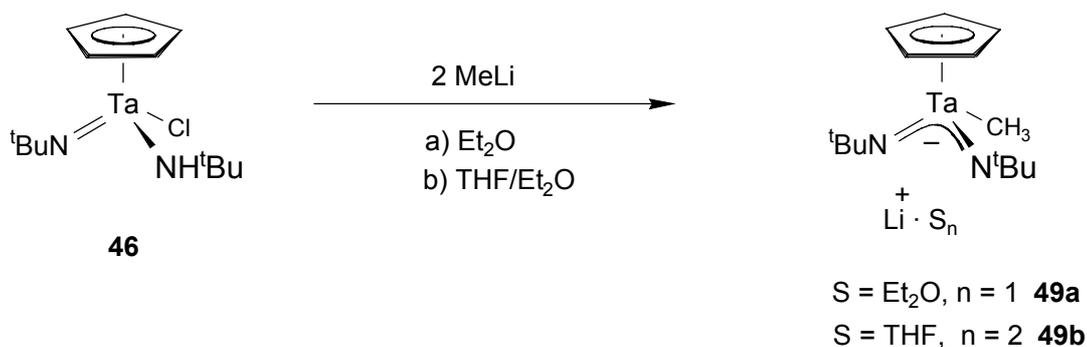


Indeed, with respect to electrophiles the amido complex **46** shows comparable reactivity as the metal substituted ylides $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)M(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ ($M = \text{Nb } \mathbf{17}, \text{Ta } \mathbf{18}$). Carbon dioxide easily inserts into the metal-nitrogen_{amido} bond by leading to the **carbamato complex 47**. Only one of the two possible isomers is formed.

Like **17** and **18** complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}]$ **46** can also cleave the exocyclic C-O bond in biaryl lactones yielding the metalla cycle **48**. In contrast to the treatment with phosphonio(methylidene) complexes selectively only one diastereomer is produced here.

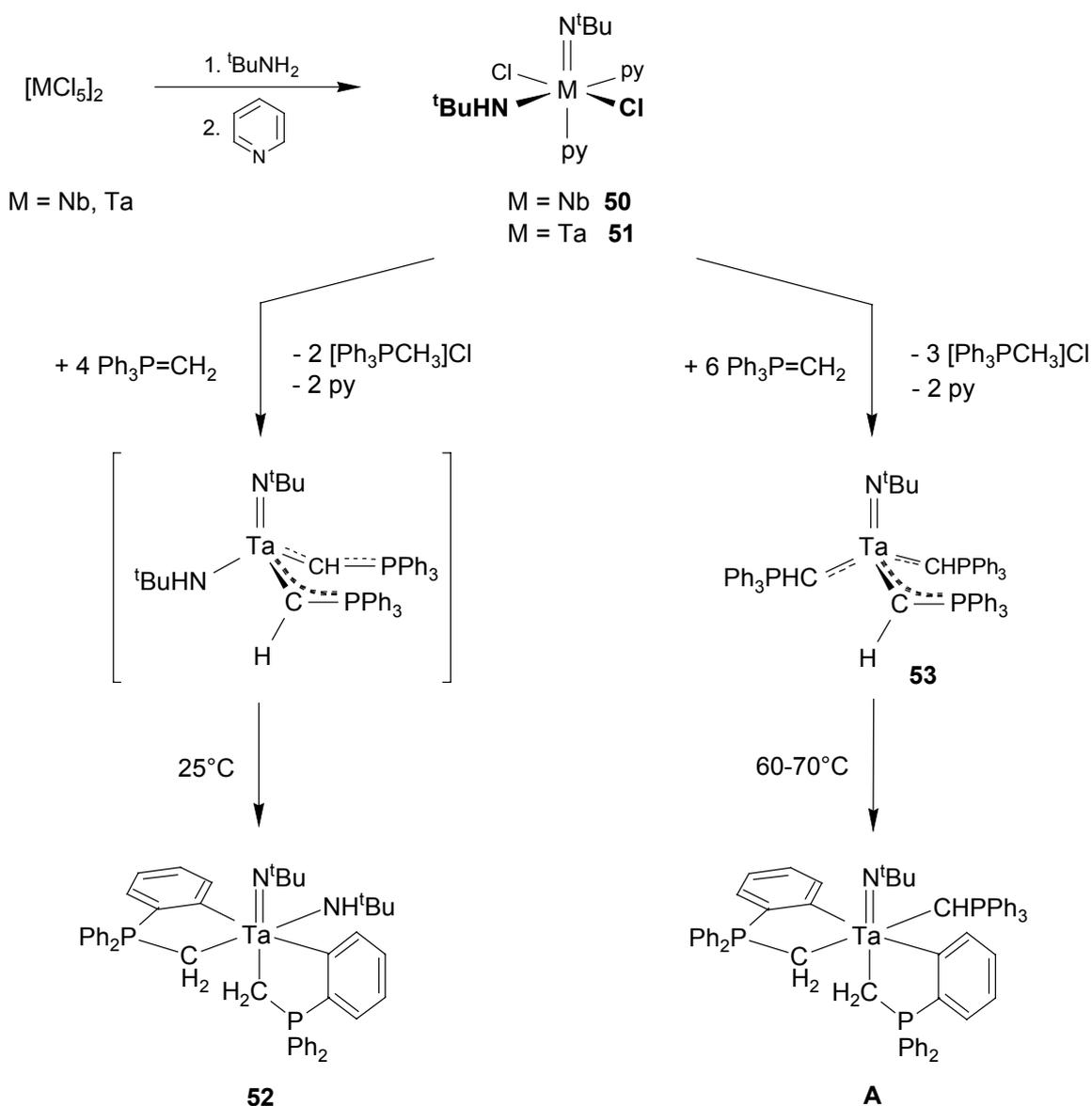


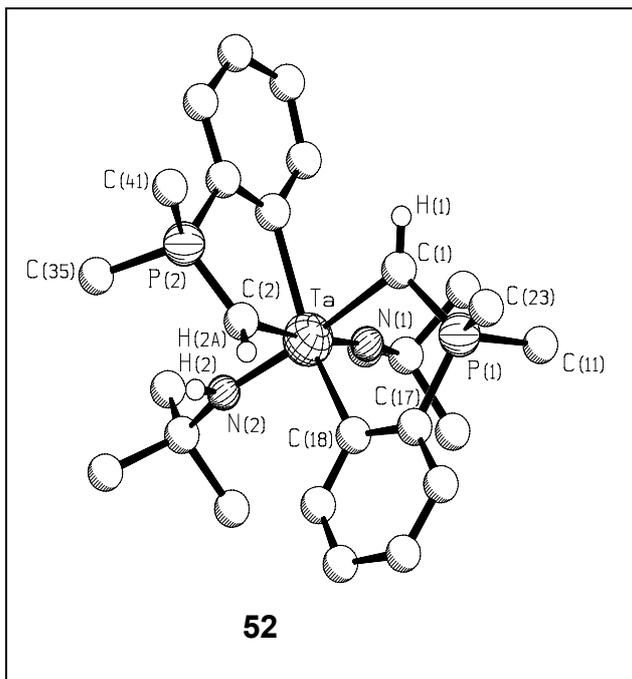
The tantalum metallates **49a,b** can be synthesized by reacting $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{NHtBu})\text{Cl})]$ **46** with two equivalents MeLi in Et₂O or THF, respectively. The first reaction step presumably is the substitution of a chloro by a methyl ligand - a pathway which was observed by *V.C. Gibson* who treated the analogous amido niobium complex with one equivalent of MeLi. In a second reaction step follows the dehydrohalogenation. With **49a** and **b** two promising complexes have been found which could be useful whether as N-nucleophiles in the organic chemistry or as chelating ligands in the transition metal chemistry.



Starting with $[\text{NbCl}_5]_2$ and $t\text{BuNH}_2$ and adding pyridine the **imido amido pyridin adducts** $[\text{M}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **50**, Ta **51**) can be obtained.

Surprisingly, the treatment of **51** with four equivalents of $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ leads to the cyclo metallated complex **52**. One may assume that the bis-phosponio(methyldene) complex $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{NH}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_2]$ is one of the intermediates. Contrastingly, the **tris-phosponio(methyldene) complex** $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)_3]$ **53** is produced due to transylidation reactions of $[\text{Ta}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ and six equivalents of $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$. Thermaly initiated cyclo metallation converts **53** into complex **A** which is analogous to complex **52**.





The crystal structure determination of **52** reveals the proposed structure for the cyclo metallated complex. It possesses a distorted octahedral structure with metallated aryl groups in trans position and amido and imido ligands in cis position. The tantalum-nitrogen_{amido} bond distance and the C(7)-N(2)-Ta bonding angle are consistent with the fact that the amido unit rather functions as a 4-electron donor than as a 2-electron donor.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Arbeitsvorgänge wurden mittels Schlenkrohrtechnik unter Schutzgasatmosphäre von nachgereinigtem Argon (Trocknung mit P_4O_{10} - Granulat) in heiß zusammengesetzten und im Ölpumpenvakuum abgekühlten Glasapparaturen durchgeführt.

Die Einwaage extrem luft- und hydrolyseempfindlicher Substanzen und deren längerfristige Aufbewahrung sowie die Probenvorbereitung für die Spektroskopie erfolgte in einer Glovebox (Typ MB 150B G-I, Fa. Braun) in nachgereinigter Argonatmosphäre.

Alle Lösungsmittel wurden nach bewährten Methoden unter Schutzgasatmosphäre gereinigt, getrocknet und über aktiviertem Molekularsieb (3 Å bzw. 4 Å) aufbewahrt.

Bestrahlungen in Lösung erfolgten mit einer Quecksilberdampfampe Osram HBO 500 W.

Spektroskopische Methoden

Die Aufnahme von **Kernresonanzspektren** erfolgte an folgenden Geräten:

- Varian EM 360 L: 1H (60.0 MHz, Kontrollspektren)
- Bruker AC 200: 1H (200.1 MHz), 7Li (77.8 MHz), ^{13}C (50.3 MHz), ^{31}P (81.0 MHz)
- Bruker AMX 400: 1H (400.1 MHz), ^{13}C (100.6 MHz), ^{31}P (162.0 MHz)

Alle im folgenden aufgeführten ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren sind, wenn nicht anders vermerkt, 1H -Breitband-entkoppelt. Methylen-Resonanzen sind in den ^{13}C -NMR-Spektren durch DEPT-Messungen nachgewiesen. Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur. Die chemische Verschiebung der Signale ist in Einheiten der δ -Skala angegeben. Als interner Standard dienten die Resonanzsignale der deuterierten Lösungsmittel bzw. deren Restprotonen:

- 1H -NMR: CD_2Cl_2 (5.32 ppm), $CDCl_3$ (7.24 ppm), C_6D_6 (7.15 ppm), C_7D_8 (2.03 ppm)
- 7Li -NMR: PhLi als externer Standard

- ^{13}C -NMR: CD_2Cl_2 (54.0 ppm), CDCl_3 (77.0 ppm), C_6D_6 (128.0 ppm), C_7D_8 (20.4 ppm)
- ^{31}P -NMR: 85%ige H_3PO_4 als externer Standard

Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = verbreitertes Signal.

Infrarotspektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen:

- Perkin-Elmer 283
- Bruker IFS 25, mit Software "Spectrafile IR plus" der Fa. Heyden & Son GmbH

Feststoffe wurden als Nujol-Verreibung zwischen KBr-Platten (unter 420 cm^{-1} erfolgte Gegenkompensation der KBr-Absorption im Vergleichsstrahl) und Flüssigkeiten als Film vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in cm^{-1} angegeben. Die Intensitäten der Banden sind folgendermaßen gekennzeichnet: w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong, br = broad, sh = shoulder.

Massenspektroskopische Untersuchungen (EI-MS und DCI-MS) wurden an einem Finnigan MAT 90 Spektrometer (Elektronenenergie 70 eV) am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg durchgeführt. Als Lösungsmittel für die FD-MS Probenvorbereitung wurde Benzol eingesetzt. Das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlicher Isotopenverteilung (Berechnung über das Simulationsprogramm PC 8086 von Finnigan).

Analytische Methoden

Elementaranalysen (C, H, N)

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte im Mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg durch Verbrennungsanalyse.

Schmelz- und Zersetzungspunkte

Sämtliche Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden mittels Differential-Thermoanalyse (DTA) mit dem Thermal-Analyser TA 9000 der Firma DuPont oder mittels einer Büchi-SMP 20 Schmelzpunktapparatur (Angaben ohne Thermometerkorrektur) bestimmt.

Die **Einkristall-Strukturanalysen** wurden von Herrn Frank Möller an folgendem Gerät durchgeführt:

- Enraf-Nonius CAD 4 Vierkreisdiffraktometer, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Es wurde jeweils mit monochromatischer Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung gemessen.

Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Reagenzien waren zum Teil Handelsprodukte, NbCl₅ und TaCl₅ eine Hochschulspende der Firma H.C. Starck, Berlin. Folgende Edukte wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert:

(C₅Me₅)SiMe₃ [1], *t*BuNH(SiMe₃) [2], [Nb(*Nt*Bu)Cl₃(py)₂] [3], [Ta(*Nt*Bu)Cl₃(py)₂] [3], Ph₃P=CH₂ [4], Ph₃P=C=PPh₃ [5] und [M(*Nt*Bu)(NH*t*Bu)(μ-Cl)Cl(NH₂ *t*Bu)]₂ (M= Nb, Ta) [6].

(C₅H₅)SiMe₃ wurde aus (C₅H₅)Na und Me₃SiCl in THF analog den Reaktionsbedingungen bei der Synthese von (C₅Me₅)SiMe₃ [1] dargestellt.

Die Lithiumamide **LiNH(*t*Bu)** und **LiN(*t*Bu)SiMe₃** wurden durch Metallierung der Amine mit *n*BuLi in *n*-Hexan gewonnen und als Feststoffe isoliert.

(C₅H₅)Na bzw. **(C₅Me₅)Na** wurde solvensfrei durch Deprotonierung von C₅H₆ bzw. C₅Me₅H mit NaNH₂ in flüssigem Ammoniak (ca. 250 ml auf 0.5 mol C₅R₅H) dargestellt. Dabei wurde die CH-acide Komponente langsam zu der unter Rückfluß siedenden Lösung von NaNH₂ in Ammoniak getropft. Nach Abdampfen des Ammoniaks, Digerieren mit Toluol, Filtration, Waschen des Filterkuchens mit Pentan und Trocknung bei 80 °C/6·10⁻³ mbar fiel das Produkt als farbloses bis schwach rosafarbenes Pulver an.

NaN(SiMe₃)₂ wurde durch Deprotonierung von NH(SiMe₃)₂ mit NaNH₂ in Toluol dargestellt. Dabei wurden 24.2 g (0.62 mol) fein zermörsertes NaNH₂ zusammen mit 300 - 400 ml Toluol vorgelegt, 120 g (0.74 mol) NH(SiMe₃)₂ zugetropft und die milchige Suspension 48 h refluxiert. Danach wurde diese auf 1/3 des Volumens eingengt, mit 200

ml Pentan versetzt, der anfallende Niederschlag abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet (Aufgrund der guten Löslichkeit des Produktes in Toluol sollte die Mutterlauge zweimal aufgearbeitet werden). Die Ausbeute lag zwischen 77 - 85% (102 - 113 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$).

Weitere Ausgangsmaterialien wurden freundlicherweise von Mitgliedern der eigenen Arbeitsgruppe bereitgestellt.

Eine Reihe von Biaryllactonen stellte dankenswerterweise der Arbeitskreis von Prof. G. Bringmann zur Verfügung.

Der Gehalt von Organolithium-Verbindungen in Lösungen wurde durch Doppeltitration nach *Gilman* [7] bestimmt. Die Gehaltsbestimmung einer Grignard-Verbindung erfolgte durch Hydrolyse eines definierten Volumens der Lösung und Titration mit 0.1 N HCl gegen Phenolphthalein.

Modifizierte Literaturvorschriften

Die Halbsandwichverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}_4$ (M = Nb, Ta) [8] und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}_4$ (M = Nb, Ta) [9, 10] können, verglichen mit der Literatur, in höheren Ausbeuten durch Veränderung des Lösungsmittels und der Reaktionsbedingungen dargestellt werden. Dazu erfolgte die Umsetzung bei tieferen Temperaturen (0 °C gegenüber 80 °C [10]) und in Methylenchlorid statt in Toluol, um eine erhöhte Löslichkeit der jeweiligen Produkte zu gewährleisten. Die Ausbeuten können dadurch um bis zu zehn Prozentpunkte verbessert werden.

Bei Ansätzen über 10 mmol Pentachlorid erfolgte die Umsetzung bei -50 bis -70 °C.

Beschreibung der Versuche

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

Methode a)

Eine rote Suspension bestehend aus 599 mg (2.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4]$ in 25 ml Toluol wird bei -20 °C mit 512 mg (7.00 mmol) $t\text{BuNH}_2$ versetzt. Nach langsamer Erwärmung wird 30 min bei Raumtemperatur und 1 h bei 60 °C gerührt, wobei eine gelbbraune Lösung entsteht. Anschließend werden bei -70 °C 158 mg (2.00 mmol) $\text{LiNH}(t\text{Bu})$

hinzugefügt und das Gemisch binnen 2 h auf 25 °C und schließlich 1 h auf 45 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und die Suspension über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand mit ca. 20 ml Acetonitril versetzt. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das klare Acetonitril-Extrakt vollständig vom Lösungsmittel befreit. Aus dem so erhaltenen wachsartigen Rückstand sublimiert das Produkt bei 70 °C maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen Kühlfinger (25 °C). Eine weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Pentan bei -20 °C.

Ausbeute: 276 mg (46%) gelb-orangefarbene Kristallnadeln

Methode b)

Eine Suspension bestehend aus 7.50 g (25.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{NbCl}_4]$ in 150 ml Dichlormethan wird bei -50 °C binnen 3-4 h mit einer Lösung aus 5.49 g (75.00 mmol) $t\text{BuNH}_2$ in 50 ml Dichlormethan versetzt. Danach wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der pulvrige Rückstand in 250 ml Pentan aufgenommen und die Suspension über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedampft und der gelbe Rückstand bei 65 °C maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen Kühlfinger (0 °C) sublimiert.

Ausbeute : 6.58 g (88%) mikrokristalliner, gelber Feststoff

Smp.: 92 °C

C₉H₁₄Cl₂NNb (300.03) gef.: C 36.21 H 4.86 N 4.69

ber.: C 36.03 H 4.70 N 4.67

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.02 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 5.90 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 30.32 (s, NC(CH₃)₃), 69.96 (s, NC(CH₃)₃), 112.12 (s, C₅H₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3088 w n(C-H_{ar}), 1376 m, 1360 m, 1244 vs n(Nb=N-C), 1216 s, 1140 m, 1020 m, 844 s, 808 s d(C-H_{ar})_{oop}, 548 m.

EI-MS: m/z = 299 (M⁺, 12%), 284 (M⁺ - CH₃, 100%), 269 (M⁺ - 2CH₃, 12%), 228 (M⁺ - NC(CH₃)₃, 54%).

2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ 2

Methode a)

1.16 g (3.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]$ suspendiert in 30 ml Toluol werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ mit 767 mg (10.50 mmol) $t\text{BuNH}_2$ versetzt, wobei ein Farbwechsel von Gelb nach Hellgelb eintritt. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur und 2 h bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine klare, hellgelbe Lösung entstanden, zu der bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 243 mg (3.00 mmol) $\text{LiNH}(t\text{Bu})$ gegeben werden. Das Gemisch wird innerhalb 1 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$, dann 2 h auf $65\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Schließlich wird die Lösung vollständig eingedampft und der feste Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen. Nach Abtrennung der unlöslichen Bestandteile durch Filtration über Celite wird das gelbe Filtrat erneut vom Solvens befreit. Die Reinigung des erhaltenen gelben wachsartigen Rückstandes erfolgt durch Sublimation bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen auf $10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Sublimationsfinger.

Ausbeute : 594 mg (51%) gelber, mikrokristalliner Feststoff

Methode b)

Zu einer Suspension von 1.94 g (5.00 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]$ in 40 ml Toluol werden bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 738 mg (10.10 mmol) $t\text{BuNH}_2$ gegeben, wobei eine Aufhellung erfolgt. Das Reaktionsgemisch wird 30 min bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ und 2 h bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt, wobei eine klare Lösung entsteht. Diese wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ binnen 30 min mit einer Suspension von 794 mg (5.25 mmol) $\text{LiN}(t\text{Bu})\text{SiMe}_3$ in 15 ml Toluol versetzt und innerhalb von 2 h auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgedampft und der beigefarbene Rückstand mit 30 ml Hexan versetzt. Aus dem Rückstand des gelben Hexanextrakts sublimiert das Produkt bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen Kühlfinger ($15\text{ }^\circ\text{C}$).

Ausbeute : 1.59 g (82%) gelber, mikrokristalliner Feststoff

Smp.: $74\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{NTa}$ (388.07) gef.: C 28.02 H 3.85 N 3.75

ber.: C 27.86 H 3.64 N 3.61

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 6.48 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.15$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 66.43 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 111.16 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$).

IR (Nujol) : $\tilde{\nu} = 3092$ w n(C-H_{ar}), 1272 vs n(Ta=N-C), 1220 s, 1012 m, 976 m, 844 s, 812 vs d(C-H_{ar})_{oop}, 544 m.

EI-MS: $m/z = 387$ (M^+ , 6%), 372 ($M^+ - CH_3$, 100%), 357 ($M^+ - 2CH_3$, 6%), 316 ($M^+ - NC(CH_3)_3$, 56%).

3. Darstellung von $[(\eta^5-C_5Me_5)Nb(NtBu)Cl_2]$ 3

Methode a)

Eine Suspension von 650 mg (1.70 mmol) $[(\eta^5-C_5Me_5)NbCl_4]$ in 30 ml Toluol wird bei -70 °C tropfenweise mit 621 mg (8.50 mmol) $tBuNH_2$ versetzt, wobei kurzzeitig eine Farbänderung von Dunkelrot nach Grün zu beobachten ist. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur binnen 1 h färbt sich die entstehende Lösung Dunkelbraun, nach weiteren 4 h bei $65-70$ °C fällt $[tBuNH_3]Cl$ als feiner Niederschlag aus. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und die Suspension über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand mit ca. 20 ml CH_3CN versetzt. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das klare Acetonitril-Extrakt vollständig vom Lösungsmittel befreit. Aus dem erhaltenen braunen Öl sublimiert bei 70 °C maximaler Ölbadtemperatur/ $6 \cdot 10^{-3}$ mbar das orangefarbene, mikrokristalline Produkt an den Kühlfinger (15 °C).

Ausbeute : 252 mg (40%) orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff

Methode b)

Zu einer dunkelroten Suspension von 1.00 g (2.70 mmol) $[(\eta^5-C_5Me_5)NbCl_4]$ in 25 ml Toluol werden bei 0 °C innerhalb von 30 min 0.69 g (9.46 mmol) $tBuNH_2$ zugetropft, wobei ein Farbumschlag nach Rotviolett zu beobachten ist. Vor vollendeter Aminzugabe tritt ein Farbwechsel nach Braun ein, und es entsteht eine klare Lösung, die 1 h bei Raumtemperatur 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 braune Reaktionsgemisch nach langsamer Erwärmung (90 min) schließlich noch 1 h bei 40 °C gerührt. Die weitere Aufarbeitung und Reinigung erfolgt unter den Bedingungen der Variante a).

Ausbeute : 429 mg (43%) orangefarbener Feststoff

Smp.: 73 °C

C₁₄H₂₄Cl₂NNb (370.16) gef.: C 45.26 H 6.38 N 3.76
ber.: C 45.43 H 6.54 N 3.78

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.20 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.89 (s, 15H, C₅(CH₃)₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 12.09 (s, C₅(C_HCH₃)₅), 31.19 (s, NC(C_HCH₃)₃), 69.61 (s, NC(CH₃)₃), 123.35 (s, C₅(CH₃)₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1236 vs n(Nb=N-C), 1212 vs, 1132 w, 1072 w, 1024 m, 804 m, 760 m, 724 w, 532 m, 436 m.

EI-MS: m/z = 369 (M⁺, 14%), 354 (M⁺ - CH₃, 100%), 297 (M⁺ - CH₃ - C₄H₉, 48%), 262 (M⁺ - CH₃ - C₄H₁₀ - Cl, 20%), 261 (M⁺ - CH₃ - C₄H₉ - Cl, 27%), 258 (M⁺ - C₃H₅ - 2Cl, 33%), 58 (C₄H₁₀⁺, 3%), 57 (C₄H₉⁺, 6%), 41 (C₃H₅⁺, 12%).

4. Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ta(NtBu)Cl₂] 4

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, wobei eine Farbänderung nach Gelborange eintritt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur (1 h) bildet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag, der sich nach 1 h Rühren bei 65-70 °C wieder löst. Zu der orangefarbenen Lösung werden bei -70 °C 413 mg (2.73 mmol) LiN(tBu)SiMe₃ hinzugefügt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht zunächst eine klare, gelbe Lösung, die sich nach 1 h unter Bildung von LiCl eintrübt. Nach weiteren 4 h Rühren bei 50 °C wird die Reaktionsmischung im Vakuum vollständig eingedampft, der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen und die Suspension über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum vollständig eingedampft und der Rückstand mit ca. 20 ml CH₃CN versetzt. Nach dem Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das klare Acetonitril-Extrakt vollständig vom Lösungsmittel befreit. Bei 60 °C maximaler Ölbadtemperatur/6·10⁻³ mbar sublimiert das Produkt an einen Kühlfinger (30 °C).

Ausbeute : 453 mg (76%) gelber, mikrokristalliner Feststoff

Smp.: 61 °C

C₁₄H₂₄Cl₂NTa (458.20) gef.: C 36.89 H 5.07 N 3.06
ber.: C 36.67 H 5.27 N 3.05

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.95 (s, 15H, C₅(CH₃)₅).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.74$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 32.83 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 66.07 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 121.46 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1272$ vs n(Ta=N-C), 1216 m, 1028 w, 810 m, 796 m, 692 m, 537 m.

EI-MS: m/z = 457 (M^+ , 8%), 442 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 385 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9$, 33%), 349 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{Cl}$, 16%), 57 (C_4H_9^+ , 2%).

5. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CH}_3)_2]$ **5**

Eine orangegelbe Lösung aus 104 mg (0.28 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **3** in 10 ml Et_2O wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 446 ml (0.61 mmol) MeMgI-Lösung (1.37 M in Diethylether) versetzt. Nach 1 h Rühren unter Erwärmung auf Raumtemperatur ist eine hellgelbe Suspension entstanden. Diese wird unter vermindertem Druck vollständig eingedampft und der gelbe wachsartige Rückstand durch Extraktion mit zweimal je 5 ml Pentan von entstandenem Magnesiumsalz befreit. Die vereinigten Extrakte werden unter vermindertem Druck vollständig eingedampft; das so erhaltene Öl ist spektroskopisch rein.

Bem.: Das Produkt ist äußerst licht- und hydrolyseempfindlich. Es kann lediglich einige Tage bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ ohne beginnende Zersetzung (Braunfärbung) gelagert werden. Eine kontrollierte Zersetzung zu definierten Produkten kann weder thermisch noch durch Bestrahlung mit UV-Licht induziert werden. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lassen sich auch unter Zusatz von PMe_3 oder Tolan bei diesen Bedingungen lediglich mehrere nicht näher charakterisierbare Zersetzungsprodukte beobachten.

Ausbeute : 70 mg (76%) gelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.34$ (s, 6H, NbCH_3), 1.39 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.78 (s, 15H, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.36$ (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 32.61 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.86 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 115.76 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ist das Signal $\text{Nb}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ aufgrund des hohen Quadrupolmoments von ^{93}Nb ($I = 9/2$) extrem verbreitert und bei einer Messung bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwartungsgemäß nicht beobachtbar.

6. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CH}_3)_2]$ **6**

Zu einer gelben Lösung aus 115 mg (0.25 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **4** in 20 ml Et_2O werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 610 ml (0.53 mmol) MeLi-Lösung (0.86 M in Et_2O) hinzugefügt. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird noch 2 h gerührt, bis eine hellgelbe Suspension entstanden ist. Anschließend wird das Solvens unter vermindertem Druck vollständig entfernt, ausgefallenes LiCl wird durch Extraktion des Produktes mit Hexan abgetrennt und die vereinigten Extrakte werden im Vakuum vollständig eingedampft. Das so erhaltene gelbe Öl ist spektroskopisch rein und identisch mit einer auf andere Weise dargestellten Probe [11].

Ausbeute: 89.0 mg (85%) gelbes, hydrolyseempfindliches Öl

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.13$ (s, 6H, TaCH_3), 1.43 (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.83 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.12$ (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 33.78 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 43.14 (s, TaCH_3), 64.12 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 115.69 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$).

7. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **7**

Methode a)

Ein Feststoffgemisch aus 195 mg (0.65 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** und 73 mg (0.65 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}\cdot n\text{THF}$ (titrierter Faktor $f = 1.27$) wird mit 30 ml auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gekühltem DME versetzt, wobei eine intensiv gelbe Suspension entsteht. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur (1 h) und anschließend auf $55\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ (2 h) wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgedampft. Der hellgelbe, feste Rückstand wird in 15 ml Hexan aufgenommen, NaCl durch Filtration über Celite abgetrennt und das gelbe Filtrat erneut vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wird durch Sublimation im Vakuum bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ maximaler Ölbadtemperatur/ $6\cdot 10^{-3}$ mbar gereinigt.

Ausbeute : 161 mg (75%) gelber, pulveriger Feststoff

Diese Ausbeute kann im größeren Maßstab (1-5 g) nur erreicht werden, wenn getrennt hergestellte Lösungen von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** in DME bzw. $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}$ in DME bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ zusammengegeben werden.

Methode b)

Zu einer gelben Suspension von 857 mg (2.00 mmol) $[\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ in 30 ml THF wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 30 min eine gekühlte Lösung aus 464 mg (4.15 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na} \cdot n\text{THF}$ in 10 ml THF getropft und das Reaktionsgemisch binnen 1.5 h auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Nach weiteren 2 h bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ wird die Suspension vom Solvens befreit und entsprechend der Variante a) aufgearbeitet.

Ausbeute: 495 mg (75%) gelber, mikrokristalliner Feststoff

Smp.: $105\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{ClNNb}$ (329.67) gef.: C 50.94 H 5.64 N 4.30

ber.: C 51.00 H 5.81 N 4.25

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.07$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 6.13 (s, 10H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 29.86$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 70.24 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 111.69 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3084$ sh, 3064 sh $n(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1240 vs $n(\text{Nb}=\text{N}-\text{C})$, 1212 s, 1024 w, 1004 w, 840 w, 804 s $d(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$, 720 w, 528 m, 460 m, 424 m.

EI-MS: $m/z = 329$ (M^+ , 10%), 314 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 71%), 258 ($\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 100%), 208 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_3\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_5$, 17%), 193 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 24%), 71 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3^+$, 3%), 65 (C_5H_5^+ , 5%), 41 (C_3H_5^+ , 9%).

8. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **8**

Methode a)

Ein Gemenge aus 194 mg (0.50 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **2** und 56 mg (0.50 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5\text{Na})\cdot n\text{THF}$ ($f = 1.27$) wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit 15 ml vorgekühltem DME versetzt. Die zunächst orangefarbene Lösung wird binnen 1 h auf Raumtemperatur und schließlich 2 h auf $55\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird vollständig eingedampft und mit 15 ml Hexan extrahiert. Aus dem Rückstand des Hexanextraktes sublimiert die Verbindung **8** bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ maximaler Ölbadtemperatur/ $8\cdot 10^{-3}$ mbar in Form eines mikrokristallinen Feststoffes.

Ausbeute : 130 mg (62%) zitronengelber, mikrokristalliner Feststoff

Methode b)

Eine Suspension von 117 mg (1.05 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na}\cdot n\text{THF}$ ($f = 1.27$) in THF/Et₂O (1:4) wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ binnen 30 min zu einer gelben Suspension von 258 mg (0.50 mmol) $[\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_3(\text{py})_2]$ in 15 ml Et₂O getropft. Nach langsamer Erwärmung (1 h) wird weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend vollständig eingedampft und der Rückstand mit 15 ml Hexan extrahiert. Das Produkt wird durch Sublimation unter den Bedingungen der Variante a) analysenrein gewonnen.

Ausbeute: 136 mg (65%) hellgelber, mikrokristalliner Feststoff

Smp.: 74-75 °C

C₁₄H₁₉ClNTa (417.71) gef.: C 40.52 H 4.59 N 3.40
 ber.: C 40.26 H 4.58 N 3.35

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.08$ (s, 9H, NC(CH₃)₃), 6.11 (s, 10H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): $\delta = 31.62$ (s, NC(CH₃)₃), 66.81 (s, NC(CH₃)₃), 110.58 (s, C₅H₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3083$ w n(C-H_{ar}), 1268 vs n(Ta=N-C), 1212 m, 1008 m, 1005 m, 844 w, 808 s d(C-H_{ar})_{oop}, 728 m, 556 w, 528 m, 492 m, 460 m, 424 m.

EI-MS: $m/z = 417$ (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%).

9. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **9**

Methode a)

Ein Gemenge aus 105 mg (0.35 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **1** und 66 mg (0.42 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Na}$ wird bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ mit 10 ml vorgekühltem DME versetzt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur (30 min) entsteht eine gelbe Lösung. Nach einer Reaktionszeit von 4 h bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ wird das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt, der feste Rückstand in 15 ml Hexan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile über Celite abfiltriert. Aus dem Abdampfrückstand des Filtrats sublimiert das Produkt bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar an einen Kühlfinger ($5\text{ }^\circ\text{C}$).

Ausbeute : 81 mg (58%) gelber Feststoff

Methode b)

Zu einer Lösung von 111 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **3** in 10 ml DME wird bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Suspension von 37 mg (0.33 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na} \cdot n\text{THF}$ ($f = 1.27$) in 5 ml DME hinzugefügt. Nach Erwärmung auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht eine dunkelgelbe Lösung, die nach 6 h Rühren bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ unter vermindertem Druck vollständig eingedampft und wie unter Variante a) sublimativ aufgearbeitet wird.

Ausbeute : 86 mg (72%) gelber Feststoff

Smp.: $123\text{ }^\circ\text{C}$

C₁₉H₂₉ClNNb (399.81) gef.: C 57.33 H 7.37 N 3.49

ber.: C 57.08 H 7.31 N 3.50

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.07$ (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.80 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 5.89 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 12.54$ (s, C₅(CH₃)₅), 31.27 (s, NC(CH₃)₃), 69.65 (s, NC(CH₃)₃), 109.97 (s, C₅H₅), 120.34 (s, C₅(CH₃)₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3085$ w n(C-H_{ar}), 1228 s n(Nb=N-C), 1200 m, 1123 w, 1025 w, 998 w, 845 m, 808 s d(C-H_{ar})_{oop}, 721 w, 578 w, 498 w, 460 w, 428 m.

EI-MS: $m/z = 399$ (M⁺, 4%), 384 (M⁺ - CH₃, 24%), 328 (M⁺ - NC(CH₃)₃, 11%), 327 (M⁺ - NHC(CH₃)₃, 27%), 135 (C₁₀H₁₅⁺, 26%), 105 (M⁺ - C₄H₉ - C₅H₅ - C₁₀H₁₅ - Cl, 100%), 71 (NC(CH₃)₃⁺, 28%), 57 (C₄H₉⁺, 47%), 41 (C₃H₅⁺, 38%).

10. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **10**Methode a)

Verbindung **10** wird analog zu **9** [Variante a)] durch Umsetzung von 116 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **2** mit 57 mg (0.36 mmol) $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Na}$ synthetisiert und bei 110 °C maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimativ gereinigt.

Ausbeute: 91 mg (62%) hellgelber Feststoff

Methode b)

Alternativ gelingt die Synthese analog zur Darstellung von **9** [Methode b)] durch Umsetzung von 504 mg (1.10 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **4** mit 129 mg (1.15 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Na} \cdot n\text{THF}$. Das Produkt wird bei 110 °C maximaler Ölbadtemperatur/ $8 \cdot 10^{-3}$ mbar sublimativ gereinigt.

Ausbeute: 456 mg (85%) hellgelber Feststoff

Smp.: 114 °C

C₁₉H₂₉ClNTa (487.85) gef.: C 47.06 H 5.97 N 2.98

ber.: C 46.78 H 5.99 N 2.87

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).

¹³C-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).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3092 w n(C-H_{ar}), 1252 vs n(Ta=N-C), 1204 m, 1028 m, 1004 w, 816 s d(C-H_{ar})_{oop}, 720 w, 524 w, 460 m, 424 m, 384 s, 340 s n(Tα-Cl), 256 s.

EI-MS: m/z = 487 (M⁺, 11%), 472 (M⁺ - CH₃, 100%), 416 (M⁺ - NC(CH₃)₃, 25%), 415 (M⁺ - NHC(CH₃)₃, 74%), 296 (M⁺ - CH₃ - C₃H₅ - C₁₀H₁₅, 10%), 135 (C₁₀H₁₅⁺, 4%), 72 (NHC(CH₃)₃⁺, 3%), 71 (NC(CH₃)₃⁺, 2%), 41 (C₃H₅⁺, 14%).

C₁₅H₂₂NTa (397.29) gef.: C 45.35 H 5.58 N 3.53
 ber.: C 45.76 H 5.71 N 3.61

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.59 (s, 3H, TaCH₃), 0.97 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 5.78 (s, 10H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 4.65 (s, TaCH₃), 31.76 (s, NC(CH₃)₃), 65.02 (s, NC(CH₃)₃), 107.02 (s, C₅H₅).

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3095 w n(C-H_{ar}), 1277 vs n(Ta=N-C), 1211 m, 1008 m, 802 vs, 777 m d(C-H_{ar})_{oop}, 715 w, 602 w, 526 m, 470 w.

EI-MS: m/z = 397 (M⁺, 13%), 382 (M⁺ - CH₃, 71%), 367 (M⁺ - 2CH₃, 100%), 326 (M⁺ - 2CH₃ - C₃H₅, 36%), 311 (M⁺ - CH³ - NC(CH₃)₃, 30%), 71 (NC(CH₃)₃⁺, 1%), 41 (C₃H₅⁺, 2%).

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

Ein Gemenge von 150 mg (0.50 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** und 1.94 g (0.68 mmol) Na/Hg (Faktor $f = 3.47 \cdot 10^{-4}$) wird bei Raumtemperatur mit 10 ml THF versetzt, wobei sich die Reaktionslösung Rot färbt. Diese wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die rote Lösung von metallischem Quecksilber abpipettiert und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die Umkristallisation aus einem Benzol/Pentan-Gemisch (Verhältnis 3:1) bei 8 °C liefert **13** in Form roter Kristallnadeln.

Bem.: Bei Darstellungsversuchen wie unter **14.**, konnte spektroskopisch, auch bei Variation der Reaktionsbedingungen, lediglich ein Verbindungsgemisch beobachtet werden. Dieses enthielt **13** jedoch nur in geringen Anteilen.

Ausbeute: 212 mg (80%) rote Kristallnadeln

Smp.: 151 °C

C₁₈H₂₈Cl₂N₂Nb₂ (529.15) gef.: C 40.91 H 5.20 N 5.25
 ber.: C 40.85 H 5.33 N 5.29

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.51 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 5.91 (s, 10H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 33.13 (s, NC(CH₃)₃), 68.64 (s, NC(CH₃)₃), 106.36 (s, C₅H₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3104 w n(C-H_{ar}), 1356 m, 1184 s, 840 m, 800 s d(C-H_{ar})_{oop}.

EI-MS: m/z = 528 (M⁺, 12%), 471 (M⁺ - C₄H₉, 14%), 415 (M⁺ - 2C₄H₉, 100%), 57 (C₄H₉⁺, 70%).

C₂₈H₃₈N₂Nb₂ (588.43) gef.: C 57.02 H 6.45 N 4.59
 ber.: C 57.15 H 6.51 N 4.76

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.11 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 5.63 (s, 20H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 32.79 (s, NC(CH₃)₃), 65.96 (s, NC(CH₃)₃), 100.89 (s, C₅H₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3096 w und 3080 w n(C-H_{ar}), 1348 m, 1244 s, 1208 m, 1124 w, 1064 w, 1012 m, 840 m, 792 s d(C-H_{ar})_{oop}.

EI-MS: m/z = 588 (M⁺, 5%), 279 (M⁺ - 3C₅H₅ - 2C₄H₉, 78%), 238 (M⁺ - 2C₅H₅ - NC(CH₃)₃ - C₄H₉ - Nb, 70%), 223 (M⁺ - 2C₅H₅ - 2NC(CH₃)₃ - Nb, 100%).

16. Darstellung von [(η⁵-C₅H₅)₂Ta(μ-NtBu)₂Ta(η⁵-C₅H₅)(h¹-C₅H₅)] **16**

Ein Gemenge aus 150 mg (0.36 mmol) [(η⁵-C₅H₅)₂Ta(NtBu)Cl] **8** und 75 mg (0.55 mmol) C₈K wird mit 10 ml Toluol versetzt und 12 h mit Ultraschall behandelt (maximale Ultraschallbadtemperatur: 45 °C). Dann wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das braun-gelbe Filtrat unter vermindertem Druck vollständig eingedampft. Der ölige Rückstand wird dreimal mit je 5 ml Hexan gewaschen und dabei unter Anwendung von Ultraschall digeriert (im hexanlöslichen Anteil befindet sich neben geringen Mengen Verunreinigung immer auch Edukt, das selbst bei Änderung des Reaktandenverhältnisses in kleinen Mengen enthalten ist). Nach Umkristallisation des Rohproduktes aus einem Benzol/Hexan-Lösungsmittelgemisch (Verhältnis 2:1) bei 5 °C lässt sich **16** in Form grauer Einkristalle gewinnen.

Ausbeute: 206 mg (75%) mikrokristalliner, grauer Feststoff

Smp.: 200 °C

C₂₈H₃₈N₂Ta₂ (764.52) gef.: C 43.65 H 4.74 N 3.38
 ber.: C 43.99 H 5.01 N 3.66

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.58 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 5.13 (s, 20H, C₅H₅).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 36.67 (s, NC(CH₃)₃), 64.86 (s, NC(CH₃)₃), 104.66 (s, C₅H₅).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3095 w n(C-H_{ar}), 1353 m, 1170 s, 1017 m, 1009 m, 977 m, 969 m, 908 w, 836 m, 811 s d(C-H_{ar})_{oop}, 787 m, 759 m, 707 s.

EI-MS: m/z = 764 (M^+ , 18%), 707 ($M^+ - C_4H_9$, 63%), 642 ($M^+ - C_5H_5 - C_4H_9$, 100%), 569 ($M^+ - 3C_5H_5$, 45%), 65 ($C_5H_5^+$, 40%), 57 ($C_4H_9^+$, 27%), 41 ($C_3H_5^+$, 58%).

17. Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Nb(NfBu)(CHPh_3)Cl]$ 17

Ein Gemenge aus 105 mg (0.35 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)Nb(NfBu)Cl_2]$ **1** und 198 mg (0.72 mmol) $H_2C=PPh_3$ wird bei 5 °C mit 10 ml kaltem Benzol versetzt. Während des Erwärmens auf Raumtemperatur entsteht eine orangefarbene Lösung, die sich nach 1 h Rühren bei 25 °C eintrübt. Die Ausfällung von $[Ph_3PMe]Cl$ wird bei 50-60 °C binnen 1 h vervollständigt und die so erhaltene gelbe Suspension im Vakuum vollständig eingedampft. Der feste Rückstand wird mit 10 ml frisch destilliertem Et_2O extrahiert, das gelbe Extrakt auf 1/10 des Volumens eingeeengt und mit 5 ml Hexan versetzt. Bei -30 °C fällt das Produkt als gelber, kristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, zweimal mit je 2 ml kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

Bem.: Bei größeren Ansätzen (ab ca. > 1.00 mmol **1**) werden von beiden Edukten jeweils Lösungen hergestellt, die bei 5 °C binnen 10-60 min vereinigt werden. Die Abtrennung von $[Ph_3PMe]Cl$ kann dann auch durch Filtration über ausgeheiztes Celite erfolgen.

Ausbeute : 159 mg (84%) gelber, feinkristalliner Feststoff

Smp.: 172 - 174 °C (Zers.)

$C_{28}H_{30}ClNnP$ (539.89) gef.: C 61.79 H 5.60 N 2.53
 ber.: C 62.29 H 5.60 N 2.59

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.83 (s, 9H, $NC(CH_3)_3$), 5.86 (d, $^2J(Ph) = 9.1$ Hz, 1H, $NbCHP$), 6.15 (s, 5H, C_5H_5), 7.00-7.06 und 7.62-7.70 (m, 15H, $P(C_6H_5)_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 31.78 (s, $NC(CH_3)_3$), 65.92 (s, $NC(CH_3)_3$), 106.66 (s, C_5H_5), 111.86 (d, $^1J(PC) = 33.3$ Hz, $NbCHP$), 128.47 (d, $^3J(PC) = 12.0$ Hz, $Ph-C_{meta}$), 131.41 (d, $^4J(PC) = 2.8$ Hz, $Ph-C_{para}$), 132.52 (d, $^1J(PC) = 85.1$ Hz, $Ph-C_{ipso}$), 133.94 (d, $^2J(PC) = 9.2$ Hz, $Ph-C_{ortho}$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 22.78 (s, $CHPPh_3$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3068 w, 3048 w $n(C-H_{ar})$, 1240 s $n(Nb=N-C)$, 1212 m, 1100 m, 1016 m, 920 s $n(P-C)$, 852 m, 792 m, 752 m $d(C-H_{ar})_{oop}$, 716 m, 692 m, 620 w, 592 w, 516 m, 428 m.

EI-MS: $m/z = 539$ (M^+ , 15%), 524 ($M^+ - CH_3$, 5%), 482 ($M^+ - C_4H_9$, 14%), 314 ($M^+ - 2C_6H_5 - NC(CH_3)_3$, 16%), 277 ($M^+ - P(C_6H_5)_3$, 61%), 275 ($M^+ - 2C_6H_6 - NHC(CH_3)_3 - Cl$, 100%), 262 ($P(C_6H_5)_3^+$, 46%), 221 ($M^+ - CH_3 - C_3H_5 - P(C_6H_5)_3$, 20%), 183 ($M^+ - CH_3 - C_5H_5 - H_2CP(C_6H_5)_3$, 60%), 77 ($C_6H_5^+$, 5%), 65 ($C_5H_5^+$, 8%), 57 ($C_4H_9^+$, 4%), 41 ($C_3H_5^+$, 5%).

18. Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NfBu)(CHPh)_3]Cl$ 18

Zu einer Lösung aus 97 mg (0.25 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NfBu)Cl_2]$ **2** in 5 ml Benzol werden bei 5 °C 145 mg (0.53 mmol) $H_2C=PPh_3$ in 5 ml Benzol gefügt, wobei eine gelbe Lösung entsteht. Dann wird 1 h bei Raumtemperatur und 4 h bei 50-60 °C gerührt, wobei die Ausfällung von $[Ph_3PMe]Cl$ zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum vollständig eingedampft, der feste Rückstand mit 15 ml Et_2O extrahiert und der Extrakt von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das als hellgelber, amorpher Feststoff anfallende Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Bem.: Bei größeren Ansätzen kann die Abtrennung von $[Ph_3PMe]Cl$ auch durch Filtration über ausgeheiztes Celite erfolgen. Ist das Produkt nach der Extraktion nicht rein genug, kann das Rohprodukt mit Pentan gewaschen werden.

Ausbeute: 95 mg (61%) hellgelber Feststoff

Smp.: 195-197 °C

$C_{28}H_{30}ClNPTa$ (627.93) gef.: C 54.01 H 4.80 N 2.21

ber.: C 53.56 H 4.82 N 2.23

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 9H, $NC(\underline{C}H_3)_3$), 5.36 (d, $^2J(PH) = 2.8$ Hz, 1H, $TaCH\underline{P}$), 6.23 (s, 5H, $C_5\underline{H}_5$), 7.12-7.20 und 7.76-7.90 (m, 15H, $P(C_6\underline{H}_5)_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.99$ (s, $NC(\underline{C}H_3)_3$), 64.48 (s, $NC\underline{C}(CH_3)_3$), 105.12 (d, $^1J(PC) = 49.9$ Hz, $Ta\underline{C}HP$), 106.57 (s, $C_5\underline{H}_5$), 128.36 (d, $^3J(PC) = 11.2$ Hz, $Ph-\underline{C}_{meta}$), 131.23 (d, $^4J(PC) = 2.8$ Hz, $Ph-\underline{C}_{para}$), 133.61 (d, $^1J(PC) = 85.1$ Hz, $Ph-\underline{C}_{ipso}$), 133.95 (d, $^2J(PC) = 9.3$ Hz, $Ph-\underline{C}_{ortho}$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.61$ (s, $CH\underline{P}Ph_3$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3045$ w n(C-H_{ar}), 1264 s n(Ta=N-C), 1116 m, 936 s n(P-C), 816 w, 796 w, 752 m d(C-H_{ar})_{oop}, 720 m, 692 m, 492 m, 460 m, 424 m.

19. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)_2]$ **19**

Ein Gemenge aus 135 mg (0.45 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **1** und 746 mg (2.70 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ wird bei 5 °C mit 15 ml Benzol versetzt. Die zunächst orangefarbene Lösung trübt sich während des Erwärmens auf Raumtemperatur ein. Nach 1 h Rühren bei 25 °C und 5 h bei 65 °C ist eine tiefrote Suspension mit ausgefälltem $[\text{Ph}_3\text{PMe}]\text{Cl}$ entstanden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der feste Rückstand mit 15 ml Et_2O extrahiert und der Extrakt unter vermindertem Druck vollständig eingedampft. Der dunkelrote Rückstand kann anhand spektroskopischer Daten als **19** identifiziert werden. Eine Abtrennung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17** und überschüssigem $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ gelang aufgrund ähnlicher Löslichkeitseigenschaften bisher nicht.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.08$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.15 (d, $^2J(\text{PH}) = 1.8$ Hz, 2H, NbCHP), 5.89 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 7.03-7.13 und 7.89-8.01 (m, 30H, $\text{P}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.45$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 64.48 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 75.09 (s, $\text{Nb}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 104.51 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 128.02 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.1$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 130.15 (d, $^4J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.72 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 136.32 (d, $^1J(\text{PC}) = 80.5$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.04$ (s, $\text{CH}\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

20. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_2\text{Me})_2]$ **20**

Aus 100 mg (0.27 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})\text{Cl}_2]$ **3** und 10 ml eines THF/ Et_2O -Gemisches (1:1) wird eine orangefarbene Lösung hergestellt und auf -78°C abgekühlt. Diese wird mittels Septumtechnik binnen 10 min mit einer Lösung von 119 mg (0.54 mmol) $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ in 10 ml eines THF/ Et_2O -Gemisches (1:1) versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung Rotorange. Nach 2 h Reaktionszeit bei 25 °C werden flüchtige Bestandteile entfernt und der erhaltene ölige Rückstand 1 h bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet. Der Rückstand wird mit 10 ml Hexan versetzt, unter Anwendung von Ultraschall digeriert und extrahiert. Der Extrakt wird auf 1/3 des Lösungsmittelvolumens eingeeengt. Das Produkt kristallisiert bei -30 °C binnen 2 d in Form roter Einkristalle aus. Diese werden von der Mutterlösung abgetrennt und für die Strukturanalyse in "Öl" aufgenommen.

Ausbeute : 67 mg (34%) rote Einkristalle

Smp.: >120 °C (Zers.)

C₄₂H₅₂NNbP₂ (725.74) gef.: C 69.51 H 7.22 N 1.93

ber.: C 69.19 H 7.03 N 1.88

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.23 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 2.17 (d, ²J(PH) = 12.8 Hz, 6H, PCH₃Ph₂), 2.21 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3.13 (d, ²J(PH) = 4.2 Hz, 2H, CHPPH₂Me), 7.02-7.11 und 7.65-7.71 (m, 20H, PMe(C₆H₅)₂).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 12.90 (s, C₅(CH₃)₃), 18.93 (d, ¹J(PC) = 70.3 Hz, PPh₂CH₃), 34.20 (s, NC(CH₃)₃), 64.39 (s br, NC(CH₃)₃), 82.73 (s br, CHPPH₂Me), 112.97 (s, C₅(CH₃)₅), 128.03 (d, ³J(PC) = 10.5 Hz, Ph-C_{meta}), 128.06 (d, ³J(PC) = 10.6 Hz, Ph-C_{meta}), 129.55 (d, ⁴J(PC) = 2.0 Hz, Ph-C_{para}), 129.64 (d, ⁴J(PC) = 2.0 Hz, Ph-C_{para}), 131.40 (d, ²J(PC) = 9.2 Hz, Ph-C_{ortho}), 131.86 (d, ²J(PC) = 9.1 Hz, Ph-C_{ortho}), 138.38 (d, ¹J(PC) = 71.1 Hz, Ph-C_{ipso}), 139.90 (d, ¹J(PC) = 72.3 Hz, Ph-C_{ipso}).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 6.04 (s, CHPPH₂Me).

21. Darstellung von [(η⁵-C₅Me₅)Ta(NtBu){(CH₂)₂PPh₂}Cl] **21**

Eine Lösung von 174 mg (0.78 mmol) Li[(CH₂)₂PPh₂] in 8 ml eines THF/Et₂O-Lösungsmittelgemisches (~1:1) wird bei -80 °C tropfenweise zu einer Lösung aus 344 mg (0.75 mmol) [(η⁵-C₅Me₅)Ta(NtBu)Cl₂] **4** in 8 ml THF/Et₂O (~1:1) gegeben. Die gelbe Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 2 h gerührt. Das Solvens der entstehenden hellen Suspension wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 10 ml Benzol extrahiert und der Extrakt auf 1/10 seines Volumens reduziert. Um die Ausfällung des Produktes zu vervollständigen, werden 5 ml Hexan hinzugefügt. Der Feststoff wird abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 310 mg (65%) hellgelber Feststoff

Smp.: 92 °C

C₂₈H₃₈CINPTa (635.99) gef.: C 52.56 H 5.97 N 1.99

ber.: C 52.88 H 6.02 N 2.20

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.09 (dd, ²J(^aH_{exo}^aH_{endo}) = 13.8 Hz, ²J(P^aH_{exo}) = 11.3 Hz, 1H, ^aH_{exo}), 0.37 (dd, ²J(^bH_{exo}^bH_{endo}) = 13.2 Hz, ²J(P^bH_{exo}) = 13.2 Hz, 1H, ^bH_{exo}), 0.92 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.15 (ddd, ²J(^bH_{endo}^bH_{exo}) = 13.2 Hz, ²J(P^bH_{endo}) = 22.7 Hz, ⁴J(^bH_{endo}^aH_{endo}) =

5.9 Hz, 1H, $^b\text{H}_{\text{endo}}$), 1.55 (m, $^2J(^a\text{H}_{\text{endo}}^a\text{H}_{\text{exo}}) = 13.7$ Hz, $^4J(^a\text{H}_{\text{endo}}^b\text{H}_{\text{endo}}) = 6.0$ Hz, 1H, $^a\text{H}_{\text{endo}}$), 2.03 (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 6.95-7.01 (m, 6H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.31-7.36 (m, 2H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 7.65-7.74 (m, 2H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$).

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.08$ (d, $^2J(^a\text{H}_{\text{exo}}^a\text{H}_{\text{endo}}) = 13.8$ Hz, 1H, $^a\text{H}_{\text{exo}}$), 0.37 (d, $^2J(^b\text{H}_{\text{exo}}^b\text{H}_{\text{endo}}) = 13.2$ Hz, 1H, $^b\text{H}_{\text{exo}}$), 1.16 (dd, $^2J(^b\text{H}_{\text{endo}}^b\text{H}_{\text{exo}}) = 13.2$ Hz, $^4J(^b\text{H}_{\text{endo}}^a\text{H}_{\text{endo}}) = 5.9$ Hz, 1H, $^b\text{H}_{\text{endo}}$), 1.55 (dd, $^2J(^a\text{H}_{\text{endo}}^a\text{H}_{\text{exo}}) = 13.7$ Hz, $^4J(^a\text{H}_{\text{endo}}^b\text{H}_{\text{endo}}) = 6.0$ Hz, 1H, $^a\text{H}_{\text{endo}}$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (d, $^1J(\text{PC}) = 41.6$ Hz, $\text{C}_{\text{CH}_2\text{P}}$), 8.61 (d, $^1J(\text{PC}) = 42.5$ Hz, $\text{C}_{\text{CH}_2\text{P}}$), 12.19 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 32.04 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 65.89 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 114.99 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 128.80 (d, $^3J(\text{PC}) = 10.2$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 128.89 (d, $^2J(\text{PC}) = 6.5$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 128.97 (d, $^2J(\text{PC}) = 7.4$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 130.52 (d, $^1J(\text{PC}) = 83.2$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 130.80 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 131.45 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 131.71 (d, $^3J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 19.57$ (s, $(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3030$ w n(C-H_{ar}), 1430 m, 1340 m, 1260 s n(Ta=N-C), 1110 m, 1100 m, 960 w, 890 m n(P-C), 830 m, 735 m, 680 m.

EI-MS: m/z = 635 (M^+ , 14%), 620 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 8%), 564 ($\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 14%), 442 ($\text{M}^+ - \text{C}_5(\text{CH}_3)_5 - \text{C}(\text{CH}_3)_3$, 82%), 213 ($(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$, 100%), 135 ($\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$, 2%), 71 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 2%), 57 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 3%).

22. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_2\text{Me})_2]$ 22

Zu einer Mischung aus 115 mg (0.25 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ **4** und 116 mg (0.50 mmol) $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ werden bei -78 °C 15 ml eines ca. -20 °C kalten 1:2-Gemisches aus THF und Et_2O gegeben. In der Kälte entsteht eine hellgelbe Suspension, aus der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur eine gelb-orangefarbene Lösung bildet. Nach 2 h Reaktionszeit bei 25 °C werden die flüchtigen Bestandteile entfernt, der feste Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und der orangefarbene Extrakt auf 1/3 des Volumens reduziert. Das Produkt kristallisiert bei -30 °C binnen 24 h in Form orange-roter Kristalle aus. Diese werden von der Mutterlösung abgetrennt, dreimal mit jeweils 1 ml kaltem Pentan bei -30 °C gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute : 41 mg (20%) orangerote Kristalle

Smp.: 94 °C

C₄₂H₅₂NP₂Ta (813.77) gef.: C 61.45 H 6.47 N 1.68
ber.: C 61.99 H 6.44 N 1.72

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.25 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 2.16 (d, ²J(PH) = 12.8 Hz, 6H, PCH₃Ph₂), 2.24 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 4.58 (d, ²J(PH) = 1.1 Hz, 2H, CHPPH₂Me), 7.00-7.12 und 7.63-7.76 (m, 20H, PMe(C₆H₅)₂).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 12.78 (s, C₅(CH₃)₃), 19.00 (d, ¹J(PC) = 69.4 Hz, PPh₂CH₃), 35.05 (s, NC(CH₃)₃), 64.31 (s, NC(CH₃)₃), 82.65 (d, ¹J(PC) = 51.8 Hz, CHPPH₂Me), 112.82 (s, C₅(CH₃)₅), 128.04 (d, ³J(PC) = 12.0 Hz, Ph-C_{meta}), 128.06 (d, ³J(PC) = 10.2 Hz, Ph-C_{meta}), 129.57 (d, ⁴J(PC) = 2.8 Hz, Ph-C_{para}), 129.68 (d, ⁴J(PC) = 2.8 Hz, Ph-C_{para}), 131.38 (d, ²J(PC) = 9.2 Hz, Ph-C_{ortho}), 131.91 (d, ²J(PC) = 9.2 Hz, Ph-C_{ortho}), 138.79 (d, ¹J(PC) = 72.1 Hz, Ph-C_{ipso}), 140.24 (d, ¹J(PC) = 74.0 Hz, Ph-C_{ipso}).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 12.32 (s, CHPPH₂Me).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3030 w n(C-H_{ar}), 1430 m, 1340 w, 1240 s n(Ta=N-C), 1205 w, 1098 m, 1042 m, 972 m, 882 w, 835 s n(P-C), 735 m, 690 m.

23. Darstellung von [(η⁵-C₅H₅)Nb(NtBu)(CHPPh₃)CH₃] 23

152 mg (0.28 mmol) [(η⁵-C₅H₅)Nb(NtBu)(CHPPh₃)Cl] **17** werden in 10 ml Et₂O gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.33 ml (0.28 mmol) MeLi (0.86 M in Et₂O) versetzt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von Gelb nach Gelborange. Die zunächst klare Lösung trübt sich nach 15 min Nach einer Gesamtreaktionszeit von 1 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der wachsartige Rückstand mit 10 ml Hexan unter Anwendung von Ultraschall digeriert. Nach Absitzen des beigefarbenen Niederschlags wird die orangegelbe Lösung mittels Septumtechnik im Argon-Überdruck in ein zweites Schlenkrohr überführt, das Lösungsmittel entfernt und der so erhaltene orangegelbe Feststoff bei 6*10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 97 mg (67%) äußerst hydrolyseempfindlicher, orangegelber Feststoff

Smp.: 110 °C

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.70 (s, 3H, NbCH₃), 0.94 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 6.04 (s, 5H, C₅H₅), 6.18 (s br, 1H, CHPPH₃), 7.03-7.06 und 7.70-7.76 (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.29$ (s, $\text{Nb-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 32.57 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 63.95 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 130.96 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 2.5$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.70 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 9.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 133.93 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 84.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$).

Das $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$ -Signal und das Signal des α - $\underline{\text{C}}$ -Atoms der ylidischen Funktion sind im Spektrum nicht eindeutig zu detektieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.06$ (s, CHPPh_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3062$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1242 m $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1095 m, 1009 m, 921 s $\nu(\text{P-C})$, 890 s, 837 w, 768 m, 744 m, 705 m, 688 m.

24. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{CH}_3]$ **24**

Analog zur Darstellung von Verbindung **23** werden 165 mg (0.26 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **18** in 10 ml Et_2O gelöst und bei Raumtemperatur mit 0.31 ml (0.26 mmol) MeLi (0.86 M in Et_2O) umgesetzt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 112 mg (71%) äußerst hydrolyseempfindlicher, gelber Feststoff

Smp.: 104 °C

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.59$ (s, 3H , TaCH_3), 0.96 (s, 9H , $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.71 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 3.3$ Hz, 1H , CHPPH_3), 6.00 (s, 5H , C_5H_5), 7.03 - 7.07 und 7.70 - 7.78 (m, 15H , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.63$ (s, TaCH_3), 33.52 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 63.60 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 105.04 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 113.06 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 45.6$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{HPPH}_3$), 130.91 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 2.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.76 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 9.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 134.56 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 64.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$). Das $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$ -Signal kann nicht eindeutig detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 27.53$ (s, CHPPh_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3060$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1265 s $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1211 w, 1096 w, 1039 w, 1009 w, 932 s $\nu(\text{P-C})$, 890 m, 838 w, 794 m, 743 m, 709 m, 688 m.

25. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)(t\text{Bu})]$

Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** in 6 ml eines Benzol/Hexan-Gemisches (1:2) wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 116 ml (0.19 mmol) $t\text{BuLi}$ -Lösung (1.6 M in Hexan) versetzt. Unter Erwärmen auf Raumtemperatur färbt sich die Reaktionslösung Rotorange. Nach 1/2 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der ölige, rote Rückstand wird zweimal mit jeweils 2 ml Hexan extrahiert und der Extrakt im Vakuum vollständig eingedampft.

Bem.: Die spektroskopischen Daten des wachsartigen Rückstandes lassen noch keine eindeutige Interpretation zu. Nach 1 d bei Raumtemperatur ist in benzolischer Lösung möglicherweise ein η -Buten-Komplex entstanden.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 0.95$ (s, 18H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ und $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6.03 (s, 5H, C_5H_5), 6.06 (d, $^2J(\text{PH}) = 1.9$ Hz, 1H, CHPPh_3), 6.99-7.08 und 7.62-7.76 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.17$ (s, CHPPh_3).

mögliches Umlagerungsprodukt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})\{\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.43$ (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 31.03 (d, $^1J(\text{PC}) = 86.0$ Hz, NbCH_2P), 32.73 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 38.76 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 64.12 (s br, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 104.55 (s, C_5H_5), 128.20 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.1$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 130.94 (d, $^4J(\text{PC}) = 1.9$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 133.62 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.2$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 133.93 (d, $^1J(\text{PC}) = 84.1$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$).

Das $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Signal ist nicht zu detektieren.

**26.1. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{NtBu})]$ (M= Nb, Ta)
bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)(\text{NtBu})\text{D}]$ (M= Nb, Ta; D = s-Donor)**

a) Ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M=Nb **17, Ta **18**)**

Es werden jeweils 0.10 mmol (54 mg bzw. 63 mg) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M= Nb **17** bzw. Ta **18**) in entsprechenden Lösungsmitteln bei 5 °C bzw. -70 °C mit unterschiedlichen Basen umgesetzt: $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (in C_6H_6), MeLi (in Et_2O), $t\text{BuLi}$ (im Benzol/Hexan-Gemisch) und $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ (im THF/ Et_2O -Gemisch). Die verwendete Menge an Base variiert dabei zwischen ein und fünf Äquivalenten bezüglich **17** bzw. **18**. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen sowohl der Reaktionskontrollen als auch nach der Aufarbeitung zeigen, daß es sich um ein Gemisch zahlreicher, nicht näher charakterisierbarer Produkte handelt. Daran ändert auch die Variation der Reaktionszeit oder -temperatur nichts. Auch der Zusatz von s-Donoren wie PMe_3 , Pyridin oder 2,2'-Bipyridin kann den Reaktionsverlauf nicht positiv beeinflussen.

Bem.: Lediglich die spektroskopischen Daten nach der Umsetzung von 54 mg (0.10 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ **17** mit 37 mg (0.20 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ lassen auf die Bildung eines einheitlichen Produktes schließen. Das Feststoffgemenge aus **17** und $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ wird bei 5 °C mit 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 d Rühren bei 25 °C wird die trübe, gelbe Reaktionslösung über Celite filtriert. Der Filterkuchen wird zweimal mit je 1 ml C_6H_6 gewaschen, das Filtrat im Vakuum vollständig eingedampft und der wachsartige Rückstand getrocknet.

Das ^1H -NMR-Spektrum dieses Rückstandes in C_6D_6 weist bei 1.48 und 1.54 ppm zwei gleich intensive Resonanzen auf. Die Multipletts im Phenylbereich erstrecken sich von 6.95 bis 7.10, 7.32 bis 7.48 und von 7.60 bis 7.80 ppm. Werden bei der Integration den beiden Singulett im Hochfeld jeweils neun Wasserstoffatome zugeordnet, verzeichnet der Phenylbereich eine Intensität von ca. 60 Wasserstoffatomen. Resonanzen, die auf einen η^5 -gebundenen C_5H_5 -Ring bzw. auf eine Methyliden-Einheit $[-\text{CHPPh}_3]$ hinweisen, konnten nicht detektiert werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist eine Hauptresonanz bei 25.24 ppm auf.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei gleich intensive Resonanzen bei 15.83 und 17.25 ppm und das typische Muster an Dubletts für die Aromaten-Kohlenstoffatome der $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ -Einheit: 128.39 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 15.3$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 130.75 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 9.7$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 131.17 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 2.8$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$) und 136.09 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 98.9$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{jps}}$) ppm. Eine

äußerst schwache Resonanz bei 64.95 ppm deutet auf ein $\text{N}\underline{\text{C}}\text{Me}_3$ -Kohlenstoffatom. Weitere Resonanzen, eventuell vorhandener quarternärer Kohlenstoffatome in α -Position zu einem Niob-Zentrum könnten durch das hohe Quadrupolmoment von ^{93}Nb ($I = 9/2$) stark verbreitert und deshalb bei 25 °C nicht beobachtbar sein. Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde gelang eine Charakterisierung bisher noch nicht.

b) Ausgehend von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ (M=Nb **23, Ta **24**)**

1. Zwecks NMR-Versuchen werden jeweils 0.03 mmol (15 mg bzw. 18 mg) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ (M=Nb **23** bzw. Ta **24**) in C_6D_6 gelöst. Die jeweiligen NMR-Proben werden zum einen 1 h - 2 d auf 60 °C/Ölbad erhitzt und zum anderen mittels einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Die Entstehung von Gas ist dabei nicht zu beobachten. Bei kurzer Reaktionszeit erfolgt keine Umsetzung; wird die Reaktionsdauer erhöht, färbt sich die gelbe Lösung zunehmend Braun. Es tritt langsam Zersetzung ein, die im ^{31}P -NMR-Spektrum durch das Resonanzsignal von freiem PPh_3 bei -4.9 ppm angezeigt wird. Der vorherige Zusatz von 1,1-Dimethylamino-pyridin beeinflusst das Versuchsergebnis nicht.

2. In präparativem Maßstab werden **23** bzw. **24** jeweils mit 1, 2 und 3 Äquivalenten an MeLi (Umsetzung in Et_2O) oder $t\text{BuLi}$ (Umsetzung in C_6H_6 /Hexan-Gemischen) bei -50 °C versetzt. Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten zeigen die Entstehung eines Produktgemisches an, dessen Bestimmung bzw. Auftrennung noch nicht gelungen ist. s-Donoren wie PMe_3 oder 1,1-Dimethylamino-pyridin verändern qualitativ nichts am Ergebnis.

26.2. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ (M= Nb, Ta; R= H, Me)

Ausgehend von den Edukten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]$ wurden Versuche zur Darstellung von Phosphonio-methylidin-Komplexen der allgemeinen Struktur $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ bzw. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(=\text{C}=\text{PPh}_3)\text{Cl}_2(\text{D})]$ (D= s-Donor) unternommen:

In präparativem Maßstab werden die Edukte mit einem Äquivalent $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ und dann mit auf ca. -50 °C vorgekühltem Toluol versetzt. Noch in der Kälte werden jeweils nach 15 min Rühren 2 - 4 Äquivalente an weiterer Base (meist gelöst bzw. in jeweiliger Lösung) zugefügt. Dabei kommen die folgenden Reagenzien zum Einsatz: $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$, $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, DBU, $\text{Li}[(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]$ (in THF/ Et_2O -Gemisch gelöst), MeLi , $n\text{BuLi}$, $t\text{BuLi}$. Die

spektroskopischen Daten zeigen, daß nicht näher charakterisierbare Verbindungsgemische entstanden sind. Auch bei Zusatz von s-Donoren wie PMe_3 , Pyridin oder 2,2'-Bipyridin führt die Umsetzung nicht zum gewünschten Produkt.

Bem.: Als Folge von Reduktion sind vermutlich auch Zersetzungsprodukte entstanden (häufig spontaner Farbwechsel der Reaktionslösung nach Grün-braun).

27. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 25

Ein Feststoffgemisch aus 210 mg (0.54 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TaCl}_4]$ und 149 mg (0.54 mmol) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 8 ml Toluol versetzt. Es entsteht eine gelbe Suspension, die unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt wird. Dabei färbt sich die Lösung Grün-gelb und ein brauner Niederschlag fällt aus. Die Suspension wird über ausgeheiztes Celite filtriert. Vom gelben Filtrat wird das Solvens im Vakuum entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff im Ölpumpenvakuum bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 270 mg (64%) gelber Feststoff

Smp.: $142\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Cl}_4\text{PTa}$ (664.17) gef.: C 45.25 H 3.48

ber.: C 45.21 H 3.34

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 4.05$ (d, $^2J(\text{PH}) = 16.2$ Hz, 2H, $\text{TaCH}_2\text{PPh}_3$), 6.35 (s, 5H, C_5H_5), 6.93-7.73 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 123.98$ (s, C_5H_5), 134.35 (d, $^1J(\text{PC}) = 9.6$ Hz, $\text{TaCH}_2\text{PPh}_3$), 128.53 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.0$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 132.11 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 134.35 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.6$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$).

Das $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$ -Signal wird von den Restprotonensignalen des Lösungsmittels überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.12$ (s, CH_2PPh_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3115$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1438 s $\nu(\text{P-C}_{\text{Phenyl}})$, 1261 w, 1104 m, 1025 w $\nu(\text{P-C})$, 847 m, 792 m, 752 m $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$, 722 m, 713 m, 691 m.

EI-MS: $m/z = 277$ ($\text{CH}_2=\text{PPh}_3^+$, 8%), 262 (PPh_3^+ , 92%), 215 (TaCl^+ , 12%), 183 (PPh_2^+ , 100%), 78 (C_6H_5^+ , 18%).

28. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 26

Ein Gemenge aus 200 mg (0.54 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{NbCl}_4]$ und 149.4 mg (0.54 mmol) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 8 ml Toluol versetzt. Es entsteht eine rote Suspension, die unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend über ausgeheiztes Celite filtriert wird. Das kirschrote Filtrat wird auf ca. 5 ml eingeeengt und mit 3 ml Hexan versetzt. Der so ausgefällte Niederschlag wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 270 mg (77%) violetter Feststoff

Smp.: $98\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{Cl}_4\text{NbP}$ (646.26) gef.: C 53.71 H 5.12

ber.: C 53.90 H 4.99

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.12$ (s, 15H, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 4.40 (d, $^2J(\text{PH}) = 13.9$ Hz, 2H, $\text{NbCH}_2\text{PPh}_3$), 6.88 - 7.82 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 35.18$ (s, CH_2PPh_3).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1436$ s $\nu(\text{P-C}_{\text{Phenyl}})$, 1106 m, 996 m $\nu(\text{P-C})$, 797 m, 767 w, 746 m $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})_{\text{oop}}$, 737 m, 721 m, 708 m, 695 m, 623 w, 539 m, 509 w.

29. Darstellung von $[(\text{C}_{10}\text{H}_{13})\text{TaCl}_2(\text{CH}_2\text{PPh}_3)]$ 27

Ein Gemenge aus 1.00 g (2.18 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ und 600 mg (2.18 mmol) $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ wird bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ mit 25 ml Toluol versetzt. Die entstehende gelb-orange Suspension wird 30 min gerührt. Anschließend werden bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ über ein Septum 1.14 g (6.22 mmol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, gelöst in 10 ml Toluol, langsam zugetropft. Nach der Zugabe wird die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein Farbwechsel von Braun nach Tiefrot erfolgt. Die Suspension wird über ausgeheiztes Celite filtriert und das rote Filtrat unter vermindertem Druck auf 5 ml eingeeengt. Es werden 15 ml Hexan hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und im Ölpumpenvakuum bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 782 mg (51%) rosafarbener Feststoff

Smp.: $147\text{ }^\circ\text{C}$

C₂₉H₃₀Cl₂PTa (661.38) gef.: C 52.48 H 4.73

ber.: C 52.67 H 4.57

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.74 (d, ²J(HH) = 5.5 Hz, 2H, H_{d/d'}), 0.86 (d, ²J(HH) = 5.5 Hz, 2H, H_{d/d'}), 1.85 (s, 3H, C_aCH₃), 2.16 (s, 6H, C_bCH₃, C_{b'}CH₃), 3.16 (d, ²J(PH) = 16.5 Hz, 2H, TaCH₂PPh₃), 6.85 - 7.62 (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 10.23 (s, C_aCH₃), 10.38 (s, C_bCH₃ und C_{b'}CH₃), 18.72 (d, ¹J(PC) = 25.0 Hz, TaCH₂PPh₃), 64.59 (s, C_{d/d'}), 64.65 (s, C_{d/d'}), 126.99 (s, C_{b/b'}, C_{c/c'}), 128.66 (d, ³J(PC) = 11.6 Hz, Ph-C_{meta}), 130.94 (s, C_{b/b'}, C_{c/c'}), 132.10 (d, ⁴J(PC) = 2.6 Hz, Ph-C_{para}), 133.75 (d, ²J(PC) = 9.7 Hz, Ph-C_{ortho}). Das Ph-C_{ipso}-Signal wird von den Restprotonensignalen des Lösungsmittels überlagert, das Signal C_a wird vermutlich durch die Signale C_{b/b'} bzw. C_{c/c'} überlagert.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 35.15 (s, CH₂PPh₃).

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 0.22 (d, ²J(HH) = 5.2 Hz, 2H, H_{d/d'}), 0.39 (d, ²J(HH) = 5.2 Hz, 2H, H_{d/d'}), 1.97 (s, 9H, C_aCH₃ und C_bCH₃ und C_{b'}CH₃), 2.87 (d, ²J(PH) = 16.8 Hz, 2H, TaCH₂PPh₃), 7.43 - 7.81 (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 9.95 (s, C_bCH₃, C_{b'}CH₃), 10.30 (s, C_aCH₃), 19.22 (d, ¹J(PC) = 26.1 Hz, TaCH₂PPh₃), 64.61 (s, C_{d/d'}), 64.63 (s, C_{d/d'}), 126.45, 131.24, 134.15 (jeweils s, C_a, C_{b/b'}, C_{c/c'}), 127.13 (d, ¹J(PC) = 83.60 Hz, Ph-C_{ipso}), 128.69 (d, ³J(PC) = 11.7 Hz, Ph-C_{meta}), 132.79 (d, ⁴J(PC) = 2.7 Hz, Ph-C_{para}), 133.42 (d, ²J(PC) = 9.5 Hz, Ph-C_{ortho}).

³¹P-NMR (81.0 MHz, CDCl₃): δ = 34.78 (s, CH₂PPh₃).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1433 s ν (P-C_{Phenyl}), 1107 s, 981 m ν (P-C), 864 m, 823 s, 747 s ν (C-H_{ar})_{oop}, 1584 w, 1166 w, 890 m, 714 s, 689 s, 580 m, 530 s, 505 m.

EI-MS: m/z = 277 (CH₂=PPh₃⁺, 38%), 262 (PPh₃⁺, 22%), 215 (TaCl⁺, 100%), 183 (PPh₂⁺, 52%), 136 (C₅Me₅⁺, 24%), 121 (CH₂PPh⁺, 84%), 77 (C₆H₅⁺, 72%).

**30. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-NMe}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$
(M= Nb 28, M= Ta 29)**

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Insertionsprodukten Niob- und Tantal-modifizierter Phosphorylide mit Isonitrilen:

Eine Lösung von 0.30 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ (M= Nb **17**, M= Ta **18**) in 20 ml Benzol wird bei 20 °C mit 1 bis 2 Äquivalenten des entsprechenden Isonitrils versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die gelblich trübe Lösung wird über wenig ausgeheiztes Celite filtriert, das Filtrat auf 2 ml eingeeengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

30.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-NMe}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **28**

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

162 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17**

33.6 μl (0.60 mmol) MeNC

Das Rohprodukt wird aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur umkristallisiert.

Das isolierte Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 30:1).

Ausbeute: 98 mg (56%) feinkristalliner, beigefarbener Feststoff

Smp.: 192-194 °C (Zers.)

C₃₀H₃₃ClN₂NbP (580.94) gef.: C 62.37 H 5.64 N 4.63

ber.: C 62.09 H 5.73 N 4.83

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.26 (A), 1.40 (B) (jeweils s, 9H, NC(CH₃)₃), 3.37 (B), 3.46 (A) (jeweils s, 3H, NCH₃), 3.87 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 32.0$ Hz, 1H, NbCCHP), 4.18 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 25.9$ Hz, 1H, NbCCHP), 5.75 (A), 6.31 (B) (jeweils s, 5H, C₅H₅), 7.00-7.09 und 7.52-7.63 (A und B) (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 32.05 (s, NCH₃), 32.11 (s, NC(CH₃)₃), 43.80 (d, $^1J(\text{PC}) = 136.7$ Hz, NbCCHP), 65.89 (s, NC(CH₃)₃), 106.56 (s, C₅H₅), 129.10 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.9$ Hz,

Ph- \underline{C}_{meta}), 132.43 (d, $^4J(PC) = 2.1$ Hz, Ph- \underline{C}_{para}), 133.74 (d, $^2J(PC) = 9.8$ Hz, Ph- \underline{C}_{ortho}), 193.33 (s br, Nb \underline{C} HP).

Das Signal Ph- \underline{C}_{ipso} wird vom Lösungsmittelsignal überlagert. Von Isomer B konnte kein Signal detektiert werden.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 16.96$ (s, C \underline{C} HP).

Von Isomer B konnte kein Signal detektiert werden.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3048$ w v(C-H $_{ar}$), 1544 s v(C-N), 1452 s, 1380 m, 1304 m, 1236 s v(Nb=N-C), 1104 m, 960 m v(P-C), 890 w, 810 w, 740 w, 700 w, 620 w, 536 w.

DCI-MS: m/z = 638 ($M^+ C_4H_9$, 2%), 581 ($M^+ H$, 100%), 545 ($M^+ Cl$, 18%), 316 (C(CHPPH $_3$)(NMe) $^+$, 26%), 263 ($M^+ C(CHPPH_3)(NMe)$, 4%).

30.2. Darstellung von $[(\eta^5-C_5H_5)Ta\{\eta^2-(\underline{C},\underline{N})-C(CH-PPH_3)-NMe\}(NtBu)Cl]$ 29

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

188 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NtBu)(CHPPH_3)Cl]$ 18

28.0 μ l (0.50 mmol) MeNC

Das Rohprodukt wird aus einer gesättigten Benzollösung bei Raumtemperatur umkristallisiert.

Das isolierte Produkt besteht laut 1H -NMR-Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 30:1).

Ausbeute: 126 mg (63%) mikrokristalliner, beigefarbener Feststoff

Smp.: 185-186 °C (Zers.)

$C_{30}H_{33}ClN_2PTa$ (668.98) gef.: C 54.12 H 4.77 N 4.09

ber.: C 53.86 H 4.97 N 4.19

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.31$ (A), 1.48 (B) (jeweils s, 9H, NC(CH \underline{H}_3) $_3$), 3.33 (B), 3.42 (A) (jeweils s, 3H, NCH \underline{H}_3), 4.21 (B) (d, $^2J(PH) = 28.5$ Hz, 1H, TaC \underline{C} HP), 4.47 (A) (d, $^2J(PH) = 25.6$ Hz, 1H, TaC \underline{C} HP), 5.72 (A), 6.29 (B) (jeweils s, 5H, C \underline{H}_5), 7.05-7.11 und 7.53-7.59 (A und B) (m, 15H, P(C \underline{H}_5) $_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.11$ (s, NCH \underline{H}_3), 33.38 (s, NC(C \underline{H}_3) $_3$), 46.06 (d, $^1J(PC) = 135.0$ Hz, TaC \underline{C} HP), 64.67 (s, NC(CH \underline{H}_3) $_3$), 106.15 (s, C \underline{H}_5), 128.86 (d, $^1J(PC) = 57.3$ Hz, Ph- \underline{C}_{ipso}), 129.11 (d, $^3J(PC) = 12.0$ Hz, Ph- \underline{C}_{meta}), 132.46 (d, $^4J(PC) = 2.8$ Hz, Ph- \underline{C}_{para}), 133.79 (d, $^2J(PC) = 9.2$ Hz, Ph- \underline{C}_{ortho}), 203.58 (d, $^2J(PC) = 31.5$ Hz, Ta \underline{C} HP).

Die Signale des Isomers B konnten nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.44$ (s, CCHP).

Das entsprechende Signal von Isomer B konnte nicht detektiert werden.

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3052$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1524 s $\nu(\text{C-N})$, 1460 s, 1436 s, 1384 s, 1304 m, 1244 s $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1104 m, 1000 w, 903 m $\nu(\text{P-C})$, 820 s, 760 m, 710 s, 690 s, 620 w, 544 s, 520 s.

EI-MS: $m/z = 668$ (M^+ , 3%), 653 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 15%), 316 ($\text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{NMe})^+$, 100%), 262 (PPh_3^+ , 10%), 78 (C_6H_6^+ , 41%).

30.3. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{M}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-NtBu}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ 30

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

162 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 17

33.9 μl (0.30 mmol) tBuNC

Das isolierte Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomerengemisch (A : B \approx 4:1).

Ausbeute: 121 mg (65%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 170-171 $^\circ\text{C}$ (Zers.)

$\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{NbP}$ (623.03) gef.: C 63.59 H 6.52 N 4.39

ber.: C 63.62 H 6.31 N 4.50

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.25$ (A), 1.49 (B) (jeweils s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.70 (B), 1.82 (A) (jeweils s, 9H, $\text{CNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.29 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 31.4$ Hz, 1H, $\text{NbC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 4.65 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 24.1$ Hz, 1H, $\text{NbC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 5.71 (A), 6.15 (B) (jeweils s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.96-7.00 und 7.55-7.77 (A und B) (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 28.65$ (B), 30.38 (A) (s, $\text{CNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.87 (A), 33.08 (B) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 44.98 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 135.5$ Hz, $\text{NbC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 45.03 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 134.1$ Hz, $\text{NbC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 57.48 (*) (s, $\text{CNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 61.00 (*) (s, $\text{CNC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 61.00 (*) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.88 (*) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 106.93 (A), 107.52 (B) (s, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 129.08 (A) (d, $^3J(\text{PC}) = 11.9$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{meta}}$), 129.10 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 87.9$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 129.84 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 89.5$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ipso}}$), 131.70 (B) (d, $^4J(\text{PC}) = 2.7$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 132.36 (A) (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{para}}$), 133.85 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 134.17 (B) (d, $^2J(\text{PC}) = 9.4$ Hz, $\text{Ph-C}_{\text{ortho}}$), 192.46 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 26.1$ Hz, $\text{NbC}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

Die Signale NbC \underline{C} HP und Ph-C \underline{C} _{meta} des Isomers B konnten nicht detektiert werden.

* Eine Zuordnung zu den Isomeren A und B konnte nicht getroffen werden.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 13.52 (B), 14.88 (A) (s, C \underline{C} HP).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3052 w ν (C-H_{ar}), 1540 s ν (C-N), 1466 m, 1436 s, 1376 w, 1360 w, 1256 s ν (Nb=N-C), 1212 m, 1184 m, 1100 s, 1024 s, 960 m ν (P-C), 796 s, 716 m, 692 m, 544 m.

DCI-MS: m/z = 623 (M⁺+ H, 37%), 587 (M⁺- Cl, 14%), 586 (M⁺- C₄H₉, 20%), 358 (C(CHPPH₃)(NtBu)⁺, 100%), 263 (M⁺- C(CHPPH₃)(NtBu), 19%).

30.4. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}, \underline{\text{N}})\text{-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-NtBu}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ 31

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

188 mg (0.30 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **18**

33.9 μ l (0.30 mmol) tBuNC

Das isolierte Produkt besteht laut ¹H-NMR-Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 5:1).

Ausbeute: 122 mg (47%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 175 °C (Zers.)

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.28 (A), 1.40 (B) (jeweils s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.49 (B), 1.78 (A) (jeweils s, 9H, CNC(CH₃)₃), 4.66 (B) (d, ²J(PH) = 31.4 Hz, 1H, TaC \underline{C} HP), 4.98 (A) (d, ²J(PH) = 24.5 Hz, 1H, TaC \underline{C} HP), 5.68 (A), 6.12 (B) (jeweils s, 5H, C₅H₅), 6.97-7.18 und 7.55-7.78 (A und B) (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 28.48 (B), 30.24 (A) (s, CNC(CH₃)₃), 33.08 (A), 33.33 (B) (s, NC(CH₃)₃), 47.45 (A) (d, ¹J(PC) = 134.0 Hz, TaC \underline{C} HP), 60.97 (*), 65.72 (*) (s, CNC(CH₃)₃), 65.77 (*), 66.42 (*) (s, NC(CH₃)₃), 106.48 (A), 107.07 (B) (s, C₅H₅), 129.02 (A) (d, ³J(PC) = 12.0 Hz, Ph-C \underline{C} _{meta}), 129.08 (A) (d, ¹J(PC) = 76.7 Hz, Ph-C \underline{C} _{ipso}), 132.33 (A) (d, ⁴J(PC) = 2.8 Hz, Ph-C \underline{C} _{para}), 133.84 (A) (d, ²J(PC) = 9.3 Hz, Ph-C \underline{C} _{ortho}), 202.50 (A) (d, ²J(PC) = 58.3 Hz, TaC \underline{C} HP).

Die Signale TaC \underline{C} HP, und TaC \underline{C} HP sowie sämtliche Signale der Ph-C \underline{C} -Atome des Isomers B konnten nicht detektiert werden.

* Eine Zuordnung zu den Isomeren A und B kann nicht getroffen werden.

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 14.03 (B), 15.59 (A) (s, C \underline{C} HP).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3052 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1520 s $\nu(\text{C-N})$, 1460 s, 1440 s, 1375 w, 1280 s $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1240 w, 1220 w, 1180 m, 1100 m, 948 w $\nu(\text{P-C})$, 800 m, 710 m, 692 m, 650 w, 530 m, 510 w.

EI-MS: m/z = 710 (M^+ , 1%), 695 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1%), 653 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, 100%), 358 ($\text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{NfBu})^+$, 47%), 302 ($\text{NC}(\text{CHPPh}_3)^+$, 30%).

31. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M= Nb 32, M= Ta 33)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Insertionsprodukten Niob- und Tantal-modifizierter Phosphorylide mit CO und CO₂:

In eine Lösung von 0.20 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M= Nb 17, M= Ta 18) in 8 ml Benzol wird bei 20 °C einige Minuten lang CO bzw. CO₂ eingeleitet. Die Lösung wird 1 bis 3 Tage unter CO bzw. CO₂ Atmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Die trübe Lösung wird mit 10 ml Benzol verdünnt und über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird auf 2 ml eingengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

31.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}},\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ 32

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

107 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 17

in Kohlenmonoxidatmosphäre

Ausbeute: 65 mg (57%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 115 °C (Zers.)

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 1.31 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 4.66 (d, ²J(PH) = 27.9 Hz, 1H, NbCCHP), 6.20 (s, 5H, C₅H₅), 6.94-7.06, 7.10-7.20 und 7.36-7.50 (m, 15H, P(C₆H₅)₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 32.14 (s, NC(CH₃)₃), 54.58 (d, ¹J(PC) = 75.4 Hz, NbCCHP), 66.12 (s, NC(CH₃)₃), 105.93 (s, C₅H₅), 125.63 (d, ¹J(PC) = 87.7 Hz, Ph-C_{ipso}), 129.36 (d, ³J(PC) = 12.4 Hz, Ph-C_{meta}), 133.04 (d, ⁴J(PC) = 2.8 Hz, Ph-C_{para}), 133.28 (d, ²J(PC) = 11.0 Hz, Ph-C_{ortho}), 230.99 (s br, NbCHP).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 11.18$ (s, CCHP).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1520$ m $\nu(\text{C-O})$, 1460 s, 1440 s, 1380 m, 1252 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1100 s, 820 m, 800 s $\nu(\text{P-C})$, 740 m, 720 m, 690 s, 560 w, 530 m, 510 s.

EI-MS: $m/z = 567$ (M^+ , 1%), 539 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 1%), 303 ($\text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{O})^+$, 100%), 264 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{O})$, 1%), 262 (PPh_3^+ , 22%), 229 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{O}) - \text{Cl}$, 5%).

31.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\eta^2\text{-}(\underline{\text{C}}_2\underline{\text{O}})\text{-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ 33

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

126 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ 18
in Kohlenmonoxidatmosphäre

Ausbeute: 86 mg (65%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 108 °C (Zers.)

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{ClINOPTa}$ (655.92) gef.: C 53.50 H 4.93 N 1.94
ber.: C 53.10 H 4.61 N 2.14

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.39$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 4.85 (d, $^2J(\text{PH}) = 29.6$ Hz, 1H, $\text{TaC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.17 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.45-7.60 und 7.35-7.50 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.42$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 58.05 (d, $^1J(\text{PC}) = 76.9$ Hz, $\text{TaC}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 64.73 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 105.51 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 125.69 (d, $^1J(\text{PC}) = 87.9$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 129.30 (d, $^3J(\text{PC}) = 13.4$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.91 (d, $^4J(\text{PC}) = 3.7$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.30 (d, $^2J(\text{PC}) = 11.0$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 242.47 (d, $^2J(\text{PC}) = 14.6$ Hz, $\text{Ta}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 12.97$ (s, CCHP).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3056$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1512 s $\nu(\text{C-O})$, 1480 s, 1464 s, 1440 s, 1376 m, 1280 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1108 s, 1050 w, 828 s, 808 s $\nu(\text{P-C})$, 744 m, 720 m, 692 s, 580 w, 540 m, 520 s.

EI-MS: $m/z = 655$ (M^+ , 4%), 627 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 6%), 303 ($\text{C}(\text{CHPPh}_3)(\text{O})^+$, 36%), 262 (PPh_3^+ , 100%).

**32. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M= Nb
34, M= Ta 35)**

32.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ 34

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

107 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$

17 in Kohlendioxidatmosphäre

Ausbeute: 50 mg (43%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 86-87 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.23 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.25 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 21.2$ Hz, 1H, $\text{NbO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.12 (s, 5H, C_5H_5), 6.92-7.03 und 7.48-7.59 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 30.90 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.14 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 122.0$ Hz, $\text{NbO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 68.22 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 111.06 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 127.92 (d, $^1\text{J}(\text{PC}) = 121.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 128.89 (d, $^3\text{J}(\text{PC}) = 12.4$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.15 (d, $^4\text{J}(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.32 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 10.4$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 185.99 (d, $^2\text{J}(\text{PC}) = 10.2$ Hz, $\text{NbO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 17.53 (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3052 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1492 s $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$, 1460 s, 1376 m, 1240 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1208 w, 1104 s, 1028 w, 880 m $\nu(\text{P-C})$, 820 m, 800 s, 760 m, 716 s, 696 s, 676 m, 560 s, 520 s.

EI-MS: m/z = 583 (M^+ , 2%), 303 ($\text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{O})^+$, 44%), 284 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{O})$, 33%), 165 ($\text{Nb}(\text{NfBu})$, 21%), 66 (C_5H_6^+ , 61%), 44 (CO_2 , 22%).

32.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C(CH-PPH}_3\text{)-O}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ 35

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

126 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ 18

in Kohlendioxidatmosphäre

Ausbeute: 54 mg (46%) beigefarbener Feststoff

Smp.: 94 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.33 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 3.21 (d, $^2\text{J}(\text{PH}) = 20.6$ Hz, 1H, $\text{TaO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.09 (s, 5H, C_5H_5), 6.91-7.05 und 7.42-7.58 (m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 32.61$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 36.42 (d, $^1J(\text{PC}) = 122.1$ Hz, $\text{TaO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 65.27 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 109.95 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 127.31 (d, $^1J(\text{PC}) = 91.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 128.87 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.0$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.20 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.21 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 184.53 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.6$ Hz, $\text{TaO}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 17.33$ (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3052$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1504 s $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$, 1464 s, 1376 m, 1280 s $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1108 s, 1010 m, 896 m $\nu(\text{P-C})$, 824 m, 804 m, 752 m, 720 s, 692 s, 568 s, 524 s.

33. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ (M= Nb 36, M= Ta 37)

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Insertionsprodukten Niob- und Tantal-modifizierter Phosphorylide mit CS_2 :

Eine Lösung von 0.20 mmol $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ (M= Nb 17, M= Ta 18) in 10 ml Benzol wird auf 5°C abgekühlt und mit 10 Äquivalenten Kohlenstoffdisulfid versetzt. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die bräunlich trübe Lösung über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird auf 1 ml eingengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

33.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPh}_3)\text{-S}\}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ 36

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

107 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$

17 118 μl (2.00 mmol) CS_2

Das isolierte Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomergemisch (A:B \approx 2:1).

Ausbeute: 52 mg (42%) rosafarbener Feststoff

Smp.: 136°C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.27$ (B), 1.36 (A) (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 5.22 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 24.5$ Hz, 1H, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 5.35 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 24.1$ Hz, 1H, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.13 (B), 6.23 (A) (s, 5H, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), $6.84\text{-}7.16$ und $7.33\text{-}7.46$ (A und B) (m, 15H, $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 30.71 (A), 31.06 (B) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 78.95 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 104.3$ Hz, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 79.82 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 105.7$ Hz, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 68.75 (A) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 109.97 (B), 110.14 (A) (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 124.26 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 90.5$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 124.41 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 90.2$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 129.23 (A) (d, $^3J(\text{PC}) = 13.0$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 130.18 (B) (d, $^3J(\text{PC}) = 12.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.88 (A und B) (d, $^4J(\text{PC}) = 2.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.59 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 10.4$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 133.66 (B) (d, $^2J(\text{PC}) = 10.4$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 203.20 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 5.7$ Hz, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 203.71 (B) (d, $^2J(\text{PC}) = 4.0$ Hz, $\text{NbS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

Das Signal $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ des Isomers B konnte nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 7.50 (A), 8.01 (B) (s, $\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 3056 w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1460 m, 1420 s $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$, 1376 m, 1248 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1224 w, 1108 s, 990 w, 920 s $\nu(\text{P-C})$, 848 m, 808 s, 752 m, 724 s, 692 s, 524 s.

EI-MS: m/z = 615 (M^+ , 2%), 550 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$, 4%), 319 ($\text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{S})^+$, 72%), 318 ($\text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{S})^+ - \text{H}$, 84%), 284 ($\text{C}(\text{CPPH}_3)^+$, 68%), 262 (PPh_3^+ , 43%).

33.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ 37

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

126 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ 18

118 μl (2.00 mmol) CS_2

Das Rohprodukt wird aus Benzol umkristallisiert.

Das isolierte Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 2:1).

Ausbeute: 60 mg (42%) rot-braune Kristalle

Smp.: 138 $^\circ\text{C}$ (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.35 (B), 1.44 (A) (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 5.10 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 24.1$ Hz, 1H, $\text{TaS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 5.22 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 23.8$ Hz, 1H, $\text{TaS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.12 (B), 6.21 (A) (s, 5H, C_5H_5), 6.80-7.10 und 7.30-7.45 (m, 15H, A und B, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 32.27 (A) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 66.50 (A) (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 80.32 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 104.6$ Hz, $\text{TaS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 81.24 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 106.3$ Hz, $\text{TaS}_2\text{C}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 109.09 (B), 109.24 (A) (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 124.12 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 90.8$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 124.23 (B) (d, $^1J(\text{PC}) = 90.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 129.23 (A) (d, $^3J(\text{PC}) = 12.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.90 (A und B) (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.59 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 10.3$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 133.65 (B) (d,

$^2J(\text{PC}) = 10.3 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$, 201.92 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 6.1 \text{ Hz}$, TaS $_{2\text{C}}\underline{\text{C}}\text{HP}$), 202.31 (B) (d, $^2J(\text{PC}) = 3.0 \text{ Hz}$, TaS $_{2\text{C}}\underline{\text{C}}\text{HP}$).

Die Signale NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$, $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$ und Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$ des Isomers B konnten nicht detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.23$ (B), 7.78 (A) (s, $\underline{\text{C}}\text{HP}$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ w } \nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1456 m, 1424 s $\nu_{\text{as}}(\text{C-S})$, 1376 m, 1312 w, 1276 s $\nu(\text{Ta=N-C})$, 1224 w, 1108 s, 1072 w, 1020 w, 924 s $\nu(\text{P-C})$, 848 s, 812 s, 752 s, 724 s, 692 s, 512 s, 492 m.

DCI-MS: $m/z = 704$ ($\text{M}^+ + \text{H}$, 19%), 668 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 18%), 388 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{S})$, 73%), 319 ($\text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{S})$, 100%).

34. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ (M=Nb 38, M= Ta 39)

34.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}},\underline{\text{S}})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{N}t\text{Bu})\text{Cl}]$ 38

Eine Lösung von 107 mg (0.20 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **17** in 8 ml Benzol wird auf 5 °C abgekühlt und mit 27 mg (0.20 mmol) Phenylthioisocyanat versetzt. Die hellgelbe Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt und über wenig ausgeheiztes Celite filtriert. Das Filtrat wird auf 2 ml eingeeengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Der entstehende beigefarbene Niederschlag wird abgetrennt, zweimal mit 5 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das isolierte Produkt besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 6:1).

Ausbeute: 78 mg (58%) beigefarbener, amorpher Feststoff

Smp.: 162 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.35$ (B), 1.46 (A) (s, 9H, NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$), 3.76 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 21.2 \text{ Hz}$, 1H, NbSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 4.03 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 20.5 \text{ Hz}$, 1H, NbSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.11 (A), 6.14 (B) (s, 5H, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 6.85-7.05, 7.22-7.35 und 7.46-7.68 (A und B) (m, 20 H, P($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$) $_3$ und N($\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.15$ (B), 31.27 (A) (s, NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$), 49.37 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 128.7 \text{ Hz}$, NbSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 68.63 (A) (s, $\underline{\text{N}}\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$), 109.73 (B), 110.63 (A) (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 124.96 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 124.85 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 126.99 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 128.29 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 128.89 (A) (d, $^3J(\text{PC}) = 12.0 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 129.07 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 132.20 (A) (d,

$^4J(\text{PC}) = 2.8 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$, 133.65 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 10.2 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 151.60 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 183.75 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 13.9 \text{ Hz}$, NbSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$).

Von Isomer B konnten nur die Signale NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$ und $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ detektiert werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 14.33$ (B), 15.23 (A) (s, C $\underline{\text{C}}\text{HP}$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3052 \text{ w } \nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1580 s, 1475 s $\nu(\text{C-N})$, 1452 s $\nu(\text{C-S})$, 1376 m, 1300 m, 1240 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1216 m, 1108 m, 968 w, 852 m $\nu(\text{P-C})$, 812 m, 784 m, 752 m, 720 m, 692 m, 512 m.

EI-MS: $m/z = 674$ (M^+ , 0.4%), 378 ($\text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{NPh})^+$, 30%), 352 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{S})$, 100%), 294 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{NPh})$, 29%), 284 ($\text{C}(\text{CPPH}_3)^+$, 70%), 262 (PPh_3^+ , 53%), 228 ($\text{M}^+ - \text{C}(\text{CHPPH}_3)(\text{NPh})(\text{S}) - \text{Cl}$, 28%), 65 (C_5H_5^+ , 26%).

34.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{N}}, \underline{\text{S}})\text{-NPh-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{NtBu})\text{Cl}]$ **39**

In Analogie zur Darstellung Verbindung **38** werden 100 mg (0.16 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NtBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ **18** mit 23 mg (0.17 mmol) $\text{PhN}=\text{C}=\text{S}$ zur Reaktion gebracht.

Der isolierte, beigefarbene Feststoff besteht laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus einem Isomerengemisch (A:B \approx 5:1).

Ausbeute: 73 mg (60%) beigefarbener, amorpher Feststoff

Smp.: 100 °C (Zers.)

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{PSTa}$ (761.12) gef.: C 54.94 H 4.74 N 3.66

ber.: C 55.23 H 4.63 N 3.68

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.43$ (B), 1.53 (A) (s, 9H, NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$), 3.69 (B) (d, $^2J(\text{PH}) = 20.8 \text{ Hz}$, 1H, TaSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 4.01 (A) (d, $^2J(\text{PH}) = 20.0 \text{ Hz}$, 1H, TaSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 6.08 (A), 6.12 (B) (s, 5H, C_5H_5), 6.90-7.04, 7.25-7.29 und 7.48-7.55 (A und B) (m, 20H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.16$ (B), 31.53 (A) (s, NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$), 48.88 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 128.3 \text{ Hz}$, TaSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 64.87 (A) (s, NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$), 107.55 (B), 108.26 (A) (s, C_5H_5), 125.99 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 126.50 (A) (d, $^1J(\text{PC}) = 121.4 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 127.59 (A) (d, $^3J(\text{PC}) = 12.1 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 128.08 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 128.83 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 130.94 (A) (d, $^4J(\text{PC}) = 2.9 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 132.24 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 9.6 \text{ Hz}$, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 149.19 (A) (s, N-Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 180.66 (A) (d, $^2J(\text{PC}) = 13.6 \text{ Hz}$, TaSC $\underline{\text{C}}\text{HP}$). Aufgrund der geringen Konzentration konnten von Isomer B nur die Signale NC($\underline{\text{C}}\text{H}_3$) $_3$ und $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$ detektiert werden.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 13.70$ (B), 14.70 (A) (s, CCHP).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3052$ w $\nu(\text{C-H}_{\text{ar}})$, 1580 s, 1475 s $\nu(\text{C-N})$, 1452 s $\nu(\text{C-S})$, 1376 m, 1300 m, 1240 s $\nu(\text{Nb=N-C})$, 1216 m, 1108 m, 968 w, 852 m $\nu(\text{P-C})$, 812 m, 784 m, 752 m, 720 m, 692 m, 512 m.

EI-MS: $m/z = 762$ (M^+ , 0.4%), 378 ($\text{C}(\text{NPh})(\text{CHPPh}_3)^+$, 24%), 353 (M^+ - $\text{C}(\text{NPh})(\text{CHPPh}_3)(\text{S})$, 16%), 262 (PPh_3^+ , 22%), 65 (C_5H_5^+ , 68%).

35. Versuche zur Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{NfBu})\text{CH}_3]$

Eine Lösung von 10 mg (0.02 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ **23** in C_6H_6 wird im NMR-Maßstab mit einem Überschuß an CS_2 versetzt. Nach 5 min bei Raumtemperatur zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum eine Hauptresonanz bei 22.06 ppm, welche **23** zuzuordnen ist. Nach 1/2 h bei 50 °C/ Ölbad hat sich ein Farbwechsel der Reaktionslösung von Orange-gelb nach Tiefrot vollzogen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist neben dem Signal des Eduktes ein Verbindungsgemisch auf. Die Hauptresonanzen bei 7.10 und 7.15 ppm lassen auf die Bildung zweier Isomere eines möglichen Insertionsproduktes schließen. Diese Vermutung muß durch nachfolgende Versuche noch bestätigt werden.

36. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{S}},\underline{\text{S}})\text{-S-C}(\text{CH-PPH}_3)\text{-S}\}(\text{NfBu})\text{CH}_3]$ **40**

Eine Lösung von 20 mg (0.03 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPh}_3)\text{CH}_3]$ **24** in 3 ml C_6H_6 wird mit 10 ml (0.45 mmol) CS_2 versetzt. Dann wird die Reaktionslösung 12 h bei 25 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel von Gelb-Orange nach Honigbraun zu beobachten ist. Die Lösung wird im Vakuum vollständig eingedampft und der wachsartige Rückstand bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet, um überschüssiges CS_2 zu entfernen. Der Rückstand wird mit 0.5 ml C_6H_6 und 2 ml Pentan versetzt und solange unter Anwendung von Ultraschall digeriert, bis sich ein flockiger, amorpher Feststoff gebildet hat. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Feststoff einmal mit 2 ml Pentan gewaschen und getrocknet.

Bem.: Laut ^1H -NMR Spektrum sind zwei Isomere im Verhältnis 1:1 gebildet worden.

Ausbeute: ca. 8 mg (39%) beigefarbener, amorpher Feststoff

Smp. >120 °C (Zers.)

C₃₀H₃₃NPS₂Ta (683.65) gef.: C 51.85 H 4.49 N 1.98
 ber.: C 52.71 H 4.87 N 2.05

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.70 (s, 3H, CH₃), 0.91 (s, 3H, CH₃), 1.31 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.38 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 4.84 (d, ²J(PH) = 25.6 Hz, 1H, CHPPH₃), 4.89 (d ²J(PH) = 25.2 Hz, 1H, CHPPH₃), 5.83 (s, 5H, C₅H₅), 5.93 (s, 5H, C₅H₅), 6.95 - 7.10 und 7.34 - 7.46 (m, 30H, P(C₆H₅)₃).

³¹P-NMR (81.0 MHz, C₆D₆): δ = 6.60, 6.64 (s, CCHP).

Bem.: Ein eindeutiges ¹³C-NMR-Spektrum konnte bisher noch nicht aufgenommen werden, da die Menge an gebildetem Produkt bisher zu gering war.

37. Umsetzungen von [(η⁵-C₅H₅)M(NfBu)(CHPPH₃)Cl] (M= Nb **17**, M= Ta **18**) mit Chalkogenen bzw. Chalkogenüberträgern

Ausgehend von den Edukten [(η⁵-C₅H₅)M(NfBu)(CHPPH₃)Cl] (M= Nb **17**, Ta **18**) wurden Versuche zur Darstellung von Komplexen der allgemeinen Struktur [(η⁵-C₅H₅)M(NfBu){h²-(C, E)-CH(PPh₃)-E}Cl] (M= Nb, Ta; E= O, S, Se) unternommen:

Im präparativen als auch im NMR-Maßstab werden die Edukte **17** bzw. **18** jeweils in Benzol gelöst und bei 5 °C mit Lösungen der jeweiligen Reagenzien (ein bis fünf Äquivalente) versetzt. Kommen gasförmige Substanzen zum Einsatz, werden diese für einige Minuten in die entsprechenden Eduktlösungen eingeleitet. Als Reagenzien werden folgende Substanzen eingesetzt: O₂, N₂O, 1/8 S₈, 1/8 Se₈.

a) Für die Übertragung von Sauerstoff auf **17** oder **18** durch O₂ bzw. N₂O lassen sich spektroskopisch keine Hinweise finden. Auch mehrmaliges Einleiten der Gase oder Verlängerung der Reaktionszeit beeinflussen dieses Ergebnis nicht. Wird die Reaktionstemperatur erhöht (max. 65 °C), tritt langsam Zersetzung der Edukte ein.

b) Bei den Umsetzungen mit Schwefel bzw. rotem Selen tritt nach 1 - 2 h eine Farbvertiefung der Reaktionslösung von Gelb nach Orangegelb bzw. Braun ein. Um die Löslichkeit von Selen zu erhöhen, werden die Suspensionen mehrfach kurz erhitzt (max. 60 °C). Überschüssiges Selen kann nach der Reaktion durch Filtration abgetrennt werden. Die Schwerlöslichkeit von Schwefel in z. B. CH₂Cl₂ kann genutzt werden, einen Überschuß an Schwefel nach der Reaktionsführung zu beseitigen. Bei den Umsetzungen mit S₈ oder Se₈ entstehen jeweils Produktgemische, die Hauptresonanzen im ³¹P-NMR-Spektrum im Bereich zwischen 26 und 45 ppm aufweisen. Je stärker die Suspensionen

erhitzt werden, desto größer ist der Anteil an $\text{Ph}_3\text{P}=\text{S}$ bzw. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Se}$. Bisher ist die Auftrennung und Charakterisierung der Verbindungsgemische noch nicht gelungen.

38. Darstellung der Komplexe 41 - 44

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe **41 - 44**:

Ein Feststoffgemenge aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$ ($\text{M} = \text{Nb}$ **17**, $\text{M} = \text{Ta}$ **18**) und dem entsprechenden Biaryllacton wird mit 10 ml auf 5 °C vorgekühltem Benzol versetzt. Nach 24 h bei 65 - 70 °C wird die abgekühlte Reaktionslösung über Celite filtriert und der Filterkuchen einmal mit 1 ml Benzol gewaschen. Das Filtrat wird auf 1/10 des Volumens eingengt und mit 4 ml Pentan versetzt. Nach kurzer Behandlung mit Ultraschall entsteht ein hellgelber Niederschlag, der abfiltriert, zweimal mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Kristallisationsversuche aus THF/Methylcyclohexan, Toluol/Pentan, Benzol/Hexan oder $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_2\text{O}$ sind nicht von Erfolg gekrönt.

38.1. Darstellung des Komplexes 41 M= Nb, R'= Me ds= 90%

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

79 mg (0.15 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NtBu})(\text{CHPPh}_3)\text{Cl}]$

17 und 35 mg (0.13 mmol) Biaryllacton ($\text{R}' = \text{Me}$)

Ausbeute: 75 mg (71%) gelber, amorpher Feststoff

Smp. >120 °C (Zers.)

C₄₇H₄₄CINNbO₂P (814.20) gef.: C 69.51 H 5.56 N 1.65

ber.: C 69.33 H 5.45 N 1.72

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): Hauptdiastereomer A: $\delta = 0.80$ (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.85 (s, 3H, CH_3), 2.49 (s, 3H, CH_3), 4.21 (d, $^2J(\text{PH}) = 23.4$ Hz, 1H, CHPPh_3), 6.02 (s, 5H, C_5H_5), 6.57 (s br, 1H, $\text{H}_{3'}$ oder $\text{H}_{5'}$), 6.93 (s br, 1H, $\text{H}_{5'}$ oder $\text{H}_{3'}$), 7.10 - 7.26, 7.35 - 7.48 und 7.65 - 7.83 (jeweils m, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 8.07 (d, $^3J(\text{H}_4\text{H}_3) = 8.4$ Hz, 1H, H_3).

Diastereomer B: $\delta = 1.07$ (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 1.87 (s, 3H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 4.15 (d, $^2J(\text{PH}) = 23.0$ Hz, 1H, CHPPh_3), 5.74 (s, 5H, C_5H_5), 6.69 (s br, 1H, $\text{H}_{3'}$ oder $\text{H}_{5'}$), 6.91 (s br,

1H, \underline{H}_5 oder \underline{H}_3), 7.10 - 7.26, 7.35 - 7.48 und 7.65 - 7.83 (jeweils m, $P(C_6\underline{H}_5)_3$), 8.07 (d, $^3J(H_4H_3) = 8.4$ Hz, 1H, \underline{H}_3).

Bem.: Die Aryl- \underline{CH} -Signale der beiden Diastereomere überlagern sich gegenseitig und fallen zudem in den Bereich der $P(C_6\underline{H}_5)_3$ -Signale.

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 20.63$ (s, \underline{CH}_3), 22.10 (s, \underline{CH}_3), 29.85 (s, $NC(\underline{CH}_3)_3$), 61.61 (d, $^1J(PC) = 100.8$ Hz, \underline{CHPPH}_3), 68.72 (s, $NC(\underline{CH}_3)_3$), 110.74 (s, \underline{C}_5H_5), 118.55, 119.33 (jeweils s, Aryl- \underline{CH} bzw. Aryl- \underline{C}), 124.67 (d, $^1J(PC) = 104.3$ Hz, Ph- \underline{C}_{ipso}), 125.65, 125.81, 126.02, 126.09, 126.62, 127.03, 128.24 (jeweils s, Aryl- \underline{CH} bzw. Aryl- \underline{C}), 129.46 (d, $^3J(PC) = 12.0$ Hz, Ph- \underline{C}_{meta}), 132.71 (d, $^4J(PC) = 2.8$ Hz, Ph- \underline{C}_{para}), 133.30 (s, Aryl- \underline{CH} bzw. Aryl- \underline{C}), 133.68 (d, $^2J(PC) = 11.1$ Hz, Ph- \underline{C}_{ortho}), 134.10, 135.83, 137.43, 139.96 (jeweils s, Aryl- \underline{CH} bzw. Aryl- \underline{C}), 141.04 (d, $^3J(PC) = 13.9$ Hz, \underline{C}_2), 167.82 (s, \underline{C}_2), 189.16 (s, $\underline{C}=\underline{CHP}$).

Bem.: **Diastereomer B** ist im ^{13}C -NMR nicht zu detektieren.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 13.33$ (s, \underline{PPh}_3).

Diastereomer B: $\delta = 13.36$ (s, \underline{PPh}_3).

38.2. Darstellung des Komplexes **42** M= Ta, R'= Me ds= 84%

Im NMR-Maßstab werden in C_6D_6 umgesetzt:

17 mg (27 μ mol) $[(\eta^5-C_5H_5)Ta(NfBu)(CHPPH_3)Cl]$ **18**

7 mg (26 μ mol) Biarylacton (R'= Me)

Die NMR-Probe wird 5 min mit Ultraschall behandelt und

24 h auf 65 - 70 °C erwärmt.

Bem.: Bisher wurde **42** noch nicht isoliert; die spektroskopischen Daten erlauben dennoch eine eindeutige Zuordnung.

1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 0.90$ (s, 9H, $NC(\underline{CH}_3)_3$), 1.88 (s, 3H, \underline{CH}_3), 2.52 (s, 3H, \underline{CH}_3), 4.27 (d, $^2J(PH) = 23.0$ Hz, 1H, \underline{CHPPH}_3), 6.06 (s, 5H, \underline{C}_5H_5), 6.60 (s br, 1H, \underline{H}_3 oder \underline{H}_5), 6.94 (s br, 1H, \underline{H}_5 oder \underline{H}_3), 7.12 - 7.16 und 7.35 - 7.44 (beides m, 15H, $P(C_6\underline{H}_5)_3$), 7.20 - 7.31, 7.45 - 7.55 und 7.69 - 7.79 (jeweils m, 4H, \underline{H}_5 , \underline{H}_6 , \underline{H}_7 , \underline{H}_8), 7.85 (d, $^3J(H_3H_4) = 8.4$ Hz, 1H, \underline{H}_4), 8.11 (d, $^3J(H_4H_3) = 8.4$ Hz, 1H, \underline{H}_3).

Diastereomer B: $\delta = 1.19$ (s, 9H, $NC(\underline{CH}_3)_3$), 1.94 (s, 3H, \underline{CH}_3), 2.40 (s, 3H, \underline{CH}_3), 4.20 (d, $^2J(PH) = 23.4$ Hz, 1H, \underline{CHPPH}_3), 5.73 (s, 5H, \underline{C}_5H_5), 8.13 (d, $^3J(H_4H_3) = 8.0$ Hz, 1H, \underline{H}_3).

Bem.: Die Signale \underline{H}_3 bzw. \underline{H}_5 liegen unter Signalgruppe A, gleiches gilt für $\underline{P}(\underline{C}_6\underline{H}_5)_3$ und $\underline{H}_4 - \underline{H}_8$.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 13.15$ (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

Diastereomer B: $\delta = 13.42$ (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

38.3. Darstellung des Komplexes 43 M= Nb, R'= OMe ds= 87%

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

77 mg (0.14 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{N}t\text{Bu})$

$(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$ 17

36 mg (0.12 mmol) Biaryllacton (R'= OMe)

Ausbeute: 74 mg (73%) hellgelber, amorpher

Feststoff

Smp. >120 °C (Zers.)

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{ClNNbO}_4\text{P}$ (846.20) gef.: C 66.35 H 5.17 N 1.69

ber.: C 66.71 H 5.24 N 1.66

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 0.81$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$), 3.06 (s, 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 3.69 (s, 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 4.32 (d, $^2J(\text{PH}) = 23.8$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{PPH}_3$), 6.06 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.22 (d, $^4J(\text{H}_3\underline{\text{H}}_5) = 2.2$ Hz, 1H, \underline{H}_3 oder \underline{H}_5), 6.57 (d, $^4J(\text{H}_5\underline{\text{H}}_3) = 2.2$ Hz, 1H, \underline{H}_5 oder \underline{H}_3), 7.12 - 7.17 und 7.36 - 7.48 (beides m, 15H, $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5)_3$), 7.19 - 7.26, 7.66 - 7.80 und 7.96 - 8.03 (jeweils m, 5H, Aryl- $\underline{\text{H}}$).

Diastereomer B: $\delta = 1.09$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$), 3.06 (s, 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 3.69 (s, 3H, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 4.26 (d, $^2J(\text{PH}) = 23.0$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{PPH}_3$), 5.83 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$).

Bem.: Die restlichen Signale sind von denen des Hauptdiastereomers A überlagert und daher nicht eindeutig detektierbar.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 29.85$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$), 54.93 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 55.20 (s, $\text{O}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3$), 62.36 (d, $^1J(\text{PC}) = 99.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}\text{PPH}_3$), 68.90 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3$), 88.60 und 98.87 (jeweils s, $\underline{\text{C}}_3$ und $\underline{\text{C}}_5$), 110.82 (s, $\underline{\text{C}}_5\underline{\text{H}}_5$), 124.84 (d, $^1J(\text{PC}) = 90.6$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$), 125.85, 125.98, 126.60, 127.67, 128.26 (jeweils s, Aryl- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ bzw. Aryl- $\underline{\text{C}}$), 129.44 (d, $^3J(\text{PC}) = 12.0$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 132.66 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.72 (d, $^2J(\text{PC}) = 11.1$ Hz, $\text{Ph-}\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 133.97, 134.12, 134.19 (jeweils s, Aryl- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}$ bzw. Aryl- $\underline{\text{C}}$), 141.53 (d, $^3J(\text{PC}) =$

13.9 Hz, \underline{C}_2), 159.81 und 161.67 (jeweils s, \underline{C}_4 und \underline{C}_6), 169.48 (s, \underline{C}_2), 189.69 (s, $\underline{C}=\text{CHP}$).

Bem.: Die restlichen Aryl- $\underline{C}\text{H}$ bzw. Aryl- \underline{C} -Signale sind nicht eindeutig zu detektieren.

Diastereomer B ist im ^{13}C -NMR nicht zu detektieren.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 13.26$ (s, $\underline{\text{PPh}}_3$).

Diastereomer B: $\delta = 13.81$ (s, $\underline{\text{PPh}}_3$).

38.4. Darstellung des Komplexes **44** M= Ta, R'= OMe ds= 83%

Im NMR-Maßstab werden in C_6D_6 umgesetzt:

20 mg (32 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)\text{Cl}]$

18 9 mg (30 mmol) Biaryllacton (R'= OMe)

Die NMR-Probe wird 5 min mit Ultraschall behandelt und 24 h auf 65 - 70 °C erwärmt.

Bem.: Bisher wurde **44** noch nicht isoliert; die spektroskopischen Daten erlauben dennoch eine eindeutige Zuordnung.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 0.88$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), 3.06 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (s, 3H, OCH_3), 4.35 (d, $^2J(\text{PH}) = 23.0$ Hz, 1H, $\underline{\text{CHPPH}}_3$), 6.03 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.22 (d, $^4J(\text{H}_3\underline{\text{H}}_5) = 2.2$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_3$ oder $\underline{\text{H}}_5$), 6.59 (d, $^4J(\text{H}_5\underline{\text{H}}_3) = 2.2$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_5$ oder $\underline{\text{H}}_3$), 7.10 - 7.17 und 7.30 - 7.47 (beides m, 15H, $\text{P}(\text{C}_6\underline{\text{H}}_5)_3$), 7.21 - 7.27, 7.67 - 7.75 und 7.91 - 7.96 (jeweils m, 4H, $\underline{\text{H}}_5$, $\underline{\text{H}}_6$, $\underline{\text{H}}_7$, $\underline{\text{H}}_8$), 7.78 (d, $^3J(\text{H}_3\underline{\text{H}}_4) = 8.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_4$), 8.00 (d, $^3J(\text{H}_4\underline{\text{H}}_3) = 8.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_3$).

Diastereomer B: $\delta = 1.18$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{CH}}_3)_3$), , 4.29 (d, $^2J(\text{PH}) = 22.7$ Hz, 1H, $\underline{\text{CHPPH}}_3$), 5.80 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$).

Bem.: Die Signale der beiden OCH_3 -Gruppe sind unter denen des Hauptdiastereomers A verborgen. Die restlichen Protonensignale sind von denen des Hauptdiastereomers A überlagert und daher nicht eindeutig detektierbar.

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): Hauptdiastereomer A: $\delta = 13.00$ (s, $\underline{\text{PPh}}_3$).

Diastereomer B: $\delta = 13.17$ (s, $\underline{\text{PPh}}_3$).

39. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ (M= Nb 45, Ta 46)**39.1. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ 45**

Ein Gemenge aus 250 mg (0.33 mmol) $[\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{fBu})_2]$ und 58 mg (0.66 mmol) NaCp wird auf ca. $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und mit 20 ml eines vorgekühlten Lösungsmittel-Gemisches THF/Et₂O (1:1) versetzt. Das hellgelbe Reaktionsgemisch wird 6 h bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und dann im Vakuum vollständig eingedampft. Der wachsartige Rückstand wird mit 10 ml Pentan versetzt und unter Anwendung von Ultraschall digeriert. Die überstehende Lösung wird vom ausgefallenen Niederschlag abpipettiert und vom Lösungsmittel befreit. Der anfallende weißlich-gelbe Feststoff wird bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet und ist spektroskopisch rein.

Ausbeute: 160 mg (72%) beigefarbener, feinkristalliner Feststoff

Smp.: $69\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

C₁₃H₂₄ClN₂Nb (336.71) gef.: C 45.44 H 6.89 N 8.13

ber.: C 46.37 H 7.18 N 8.32

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.17, 1.26$ (s, 9H, NHC(CH₃)₃ bzw. NC(CH₃)₃), 5.92 (s, 5H, C₅H₅), 7.71 (s br, 1H, NHC(CH₃)₃).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): $\delta = 31.74, 33.51$ (s, NHC(CH₃)₃ bzw. NC(CH₃)₃), 57.07 (s, NHC(CH₃)₃), 67.32 (s br, NC(CH₃)₃), 108.50 (s, C₅H₅).

39.2. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ 46

In Analogie zur Darstellung von **45** werden 250 mg (0.27 mmol) $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{fBu})_2]$ und 47 mg (0.54 mmol) NaCp zur Reaktion gebracht.

Ausbeute: 156 mg (68%) weißgelber, amorpher Feststoff

Smp.: $57\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.)

C₁₃H₂₄ClN₂Ta (424.75) gef.: C 35.57 H 6.09 N 6.50

ber.: C 36.76 H 5.70 N 6.60

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): $\delta = 1.23, 1.28$ (s, 9H, NHC(CH₃)₃ bzw. NC(CH₃)₃), 5.84 (s, 5H, C₅H₅), 6.23 (s br, 1H, NHC(CH₃)₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 33.18, 34.06$ (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ bzw. $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 56.06 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.15 (s br, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 108.06 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$).

EI-MS: $m/z = 424$ (M^+ , <1%), 409 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 6%), 353 ($\text{M}^+ - \text{NC}(\text{CH}_3)_3$, 4%), 71 ($\text{NC}(\text{CH}_3)_3^+$, 0.5%), 65 (C_5H_5^+ , 64%), 58 ($\text{C}_4\text{H}_{10}^+$, 100%), 41 (C_3H_5^+ , 100%).

40. Umsetzung von $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{fBu})_2]$ mit vier Äquivalenten NaCp

In Analogie zur Darstellung von **45** werden 125 mg (0.13 mmol) $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{NH}_2\text{fBu})_2]$ und 47 mg (0.54 mmol) NaCp zur Reaktion gebracht. Der aus dem Pentan-Extrakt gewonnene hellgelbe Feststoff erweist sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in C_6D_6) als ein 1:2-Gemisch von **46** und einer weiteren Komponente. Diese zeigt Resonanzen bei 1.28, 1.30, 3.94 und 5.76 ppm. Die Intensitäten verhalten sich dabei etwa wie 9:9:1:10. Eine Auftrennung des Gemisches gelang bisher noch nicht. Die entsprechende Umsetzung mit einem größeren Überschuß an NaCp steht noch aus.

Bem.: Möglicherweise handelt es sich dabei um eine Verbindung der Struktur $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})]$.

41. Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}\{\kappa^2\text{-}(\underline{\text{O}},\underline{\text{O}})\text{-O-C}(\text{NfBu})\text{-O}\}(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **47**

Durch eine Lösung von 20 mg (0.05 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **46** in 5 ml Benzol wird einige Minuten lang CO_2 (getrocknet durch conc. H_2SO_4) geleitet. Nach 20 min Rühren bei 25°C wird die Reaktionslösung im Vakuum vollständig eingedampft, der Rückstand mit 4 ml Pentan versetzt und extrahiert. Der Extrakt wird auf 1/4 des Volumens eingengt. Nach 2 d bei -30°C ist ein beigefarbener Feststoff ausgefallen, das abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und getrocknet wird.

Ausbeute: 11 mg (48%) beigefarbener, amorpher Feststoff

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Ta}$ (468.76) gef.: C 35.02 H 5.21 N 5.79

ber.: C 35.87 H 5.16 N 5.98

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.16, 1.26$ (s, 9H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ bzw. $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 6.05 (s, 5H, C_5H_5), 6.74 (s br, 1H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 29.06, 32.24$ (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ bzw. $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 51.04 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.69 (s br, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 110.46 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 166.41 (s, $\underline{\text{C}}\text{O}_2$).

42. Darstellung der Komplexe 48a und 48b**42.1. Darstellung von [Li(*Et₂O)] [(η⁵-C₅H₅)Ta(NfBu)₂CH₃] 48a**

Eine Lösung von 25 mg (58.9 μmol) [(η⁵-C₅H₅)Ta(NfBu)(NHfBu)Cl] **46** in 5 ml Et₂O wird bei 25 °C mit 137 ml (118 mmol) MeLi (0.86 M in Et₂O) versetzt. Nach 20 min Rühren trübt sich die zunächst blaßgelbe Lösung ein. Dann wird die Suspension vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 4 ml Hexan versetzt und die überstehende Lösung abgetrennt (Abpumptchnik mittels Kanüle). Der Extrakt wird im Vakuum vollständig eingedampft und bei 6*10⁻³ mbar getrocknet. Der so erhaltene ölig, hellgelbe Rückstand ist spektroskopisch rein.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.31 (s, 3H, CH₃), 0.99 (t, ³J(HH) = 7.1 Hz, 6H, O(CH₂CH₃)₂), 1.30 (s br, 18H, NC(CH₃)₃), 2.97 (q, ³J(HH) = 7.1 Hz, 4H, O(CH₂CH₃)₂), 6.03 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 4.97 (s, CH₃), 14.40 (s, O(CH₂CH₃)₂), 36.08 (s, NC(CH₃)₃), 61.62 (s, NC(CH₃)₃), 66.57 (s, O(CH₂CH₃)₂), 104.64 (s, C₅H₅).

⁷Li-NMR (77.8 MHz, C₆D₆): δ = 0.32 (s, Li⁺[Ta]⁻*Et₂O)

42.2. Darstellung von [Li(*2 THF)] [(η⁵-C₅H₅)Ta(NfBu)₂CH₃] 48b

In Analogie zur Darstellung von **48a** werden 25 mg (59 μmol) [(η⁵-C₅H₅)Ta(NfBu)(NHfBu)Cl] **46** mit 137 ml (118 mmol) MeLi (0.86 M in Et₂O) in 6 ml eines THF/Et₂O-Gemisches (1:1) zur Reaktion gebracht. Das aus dem Hexanextrakt nach 1 h Reaktionszeit erhaltene hellgelbe, wachsartige Produkt ist spektroskopisch rein.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.40 (s, 3H, CH₃), 1.27 (m, 8H, β-H THF), 1.32 (s, 18H, NC(CH₃)₃), 3.50 (m, 8H, α-H THF), 6.09 (s, 5H, C₅H₅).

¹³C-NMR (50.3 MHz, C₆D₆): δ = 4.91 (s, CH₃), 25.22 (s, β-C THF), 35.90 (s, NC(CH₃)₃), 61.66 (s, NC(CH₃)₃), 68.59 (s, α-C THF), 104.51 (s, C₅H₅).

⁷Li-NMR (77.8 MHz, C₆D₆): δ = -0.02 (s, Li⁺[Ta]⁻*2 THF)

Bem.: Von den extrem hydrolyseempfindlichen Produkten **48a** und **48b** konnten bisher lediglich spektroskopische Daten gewonnen werden.

42.3. Versuche zur Darstellung von $[\text{Li}(*2 \text{ THF})][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})_2\text{CH}_3]$

In Analogie zur Darstellung von **48a** werden 20 mg (59 μmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{-}(\text{NfBu})\text{Cl}]$ **45** mit 140 ml (120 μmol) MeLi (0.86 M in Et₂O) in 5 ml eines THF/Et₂O-Gemisches (1:1) zur Reaktion gebracht. Das aus dem Hexanextrakt nach 1 h Reaktionszeit erhaltene, hellgelbe und ölige Produkt ist spektroskopisch noch nicht sauber. Die Resonanzen des Hauptproduktes sind eindeutig zu erkennen. Sie lassen sich in Analogie zu **48b** interpretieren und deuten auf das Vorliegen einer möglichen Verbindung $[\text{Li}(*2 \text{ THF})][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})_2\text{CH}_3]$ hin.

¹H-NMR (200.1 MHz, C₆D₆): δ = 0.38 (s, 3H, CH₃), 1.25 (m, 8H, β -H THF), 1.31 (s br, 18H, NC(CH₃)₃), 3.46 (m, 8H, α -H THF), 6.12 (s, 5H, C₅H₅).

43. Umsetzung von $[\text{Li}(*\text{D})][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})_2\text{CH}_3]$ (D= Et₂O **48a**, 2 THF **48b**) mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ (M= Nb **1**, Ta **2**)

a) In einem NMR-Versuch wird eine Lösung aus $[\text{Li}(*\text{Et}_2\text{O})][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})_2\text{CH}_3]$ **48a** in C₆D₆ mit nicht stöchiometrischen Mengen (etwa zwei Äquivalente) an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **2** versetzt. Spontan tritt eine Farbänderung von Hellgelb nach Orange-Braun ein. Das ¹H-NMR-Spektrum belegt das Vorliegen der beiden Edukte neben mindestens vier weiteren Komponenten. Neben den Signalen für **2** zeigen sich Resonanzen für ein Hauptprodukt bei 0.45, 1.28, 1.29 und 5.67 ppm. Wird die Resonanz bei 0.45 ppm auf eine Intensität von drei Wasserstoffatomen kalibriert, weisen die Signale bei 0.45 ppm und 5.67 ppm ein Verhältnis von ca. 3:10 auf. Durch Veränderung der Parameter Reaktionszeit oder -temperatur kann das Komponentenverhältnis nur geringfügig beeinflusst werden.

Bem.: Die Auftrennung und Charakterisierung bzw. Versuchsreihen in präparativem Maßstab stehen noch aus.

b) In einem NMR-Versuch wird eine Lösung aus $[\text{Li}(*2 \text{ THF})][(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})_2\text{CH}_3]$ **48b** in C₆D₆ mit nicht stöchiometrischen Mengen (etwa zwei Äquivalente) an $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nb}(\text{NfBu})\text{Cl}_2]$ **1** versetzt. Ein Farbwechsel von Gelb nach Orange ist zu beobachten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl nicht näher charakterisierbarer Komponenten.

44. Darstellung des Komplexes 49 Me, Me-Lacton

Im NMR-Maßstab werden 40 mg (94 μmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}]$ **46** und 26 mg (94 μmol) Me, Me-Lacton mit C_6D_6 versetzt. Die NMR-Probe wird 10 min mit Ultraschall behandelt, um die Edukte zu lösen. Die Reaktionsmischung wird 9 d auf 60 - 70 °C erwärmt und der Fortgang der Reaktion regelmäßig ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Die vormals gelbe Lösung färbt sich Honigbraun. Die spektroskopischen Daten zeigen neben geringen Anteilen an Edukten ein eindeutig charakterisierbares Hauptprodukt.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.06 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.21 (s, 9H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.85 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 2.18 (s, 3H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 5.22 (s, 5H, $\text{C}_5\underline{\text{H}}_5$), 6.18 (s br, 1H, $\underline{\text{N}}\text{H}$), 6.63 (s br, 2H, $\underline{\text{H}}_3$ und $\underline{\text{H}}_5$), 7.12 - 7.71 (m, 5H, $\underline{\text{H}}_4$, $\underline{\text{H}}_5$, $\underline{\text{H}}_6$, $\underline{\text{H}}_7$, $\underline{\text{H}}_8$), 8.01 (d, $^3J(\text{H}_3\text{H}_4) = 8.4$ Hz, 1H, $\underline{\text{H}}_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): δ = 19.65 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 20.99 (s, $\underline{\text{C}}\text{H}_3$), 28.33 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.96 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 51.15 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.60 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 110.36 (s, $\underline{\text{C}}_5\text{H}_5$), 124.48, 125.62, 126.60, 126.76, 128.27, 128.76, 132.38, 133.01, 134.17, 136.57, 138.10, 139.14 (jeweils s, Aryl- $\underline{\text{C}}\text{H}$ bzw. Aryl- $\underline{\text{C}}$), 162.30 (s, $2'\text{-}\underline{\text{C}}$), 168.40 (s, $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-NHC}(\text{CH}_3)_3$).

45. Darstellung von $[\text{M}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ (M= Nb 50, Ta 51)

45.1. Darstellung von $[\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ 50

Eine Suspension aus 20.0 g (37.0 mmol) fein zermörsertem $[\text{NbCl}_5]_2$ in 150 ml Benzol wird bei 5 °C binnen 30 min mit einer Lösung aus 43.3 g (592.0 mmol) fBuNH_2 in 50 ml Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei 25 °C gerührt und dann bei 5 °C mit 23.4 g (296.0 mmol) Pyridin in 50 ml Benzol versetzt. Die entstehende blaßgelbe Suspension wird weitere 12 h bei 25 °C gerührt, dann über Celite filtriert und der Filterkuchen zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Das Filtrat wird auf 1/10 des Volumens eingeeengt, und zur Vervollständigung der Produkt-Ausfällung werden 30 ml Pentan hinzugefügt. Der blaßgelbe Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und bei $6 \cdot 10^{-3}$ mbar getrocknet.

Ausbeute: 26.8 g (78%) blaßgelber Feststoff

Smp.: >120 °C (Zers.)

C₁₈H₂₉Cl₂N₄Nb (465.27) gef.: C 47.95 H 6.03 N 12.38
 ber.: C 46.47 H 6.28 N 12.04

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.28 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.31 (s, 9H, NHC(CH₃)₃), 7.30-7.40 (m, 4H, py-H_b), 7.76-7.86 (m, 2H, py-H_g), 8.92 (s br, 1H, NHC(CH₃)₃), 9.19-9.23 (m, 4H, py-H_a).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 30.76 (s, NC(CH₃)₃), 32.97 (s, NHC(CH₃)₃), 58.68 (s, NHC(CH₃)₃), 67.85 (s, NC(CH₃)₃), 123.97 (s, py-C_b), 138.98 (s, py-C_g), 153.37 (s, py-C_a).

45.2. Darstellung von [Ta(N^tBu)(NH^tBu)Cl₂py₂] 51

Eine Lösung aus 20.0 g (27.9 mmol) [TaCl₅]₂ in 200 ml CH₂Cl₂ wird auf -40 °C gekühlt und binnen 30 min mit 40.8 g (558.0 mmol) ^tBuNH₂ in 50 ml CH₂Cl₂ versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird die blaßgelbe, leicht trübe Lösung 4 h bei 25 °C gerührt und dann bei -20 °C mit 22.1 g (279.0 mmol) Pyridin in 30 ml CH₂Cl₂ versetzt. Der nach 12 h bei 25 °C Rühren entstandene farblose Niederschlag wird, nach Einengen des Reaktionsgemisches auf die Hälfte des Volumens, durch Filtration über Celite abgetrennt. Der Filterkuchen wird zweimal mit je 20 ml CH₂Cl₂/Hexan (1:1) gewaschen. Das hellgelbe Filtrat wird ca. auf 1/10 des Volumens eingeeengt und zur vollständigen Fällung des Produktes mit 30 ml Pentan versetzt. Der mikrokristalline Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und bei 6·10⁻³ mbar getrocknet.

Ausbeute: 25.9 g (84%) hellgelber Feststoff

Smp.: >120 °C (Zers.)

C₁₈H₂₉Cl₂N₄Ta (553.31) gef.: C 40.15 H 5.17 N 10.02
 ber.: C 39.07 H 5.28 N 10.13

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.23 (s, 9H, NC(CH₃)₃), 1.27 (s, 9H, NHC(CH₃)₃), 7.32-7.42 (m, 4H, py-H_b), 7.79-7.88 (m, 2H, py-H_g), 8.56 (s br, 1H, NHC(CH₃)₃), 9.28-9.35 (m, 4H, py-H_a).

¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃): δ = 32.25 (s, NC(CH₃)₃), 33.87 (s, NHC(CH₃)₃), 56.43 (s, NHC(CH₃)₃), 64.76 (s, NC(CH₃)₃), 124.06 (s, py-C_b), 139.17 (s, py-C_g), 153.54 (s, py-C_a).

46. Versuche zur Darstellung von $[\text{M}(\text{NfBu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NHfBu})\text{Cl}_2]$ (M= Nb, Ta)**46.1. Versuche zur Darstellung von $[\text{Nb}(\text{NfBu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NHfBu})\text{Cl}_2]$**

Ein Gemenge aus 40 mg (86 μmol) $[\text{Nb}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **50** und 46 mg (86 μmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ wird mit 4 ml auf 5 °C vorgekühltem Benzol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 12 h bei 25 °C gerührt. Die entstandene gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck vollständig eingedampft. Der gelbe, pulverige Rückstand wird NMR-spektroskopisch untersucht: Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist neben dem Signal eines Hauptproduktes immer auch ein Resonanzsignal des freien $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ zu erkennen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten zeigen, daß ein Verbindungsgemisch entstanden ist, welches ein Hauptprodukt enthält. Das ^{13}C -NMR-Spektrum läßt keine eindeutige Zuordnung für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Signale, ebensowenig für ein $\text{Ph}_3\text{P}=\underline{\text{C}}=\text{PPh}_3$ -Signal zu. Die restlichen Daten des Hauptproduktes können jedoch für das Vorliegen einer Verbindung des Typs $[\text{Nb}(\text{NfBu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NHfBu})\text{Cl}_2]$ gedeutet werden.

^1H -NMR (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.67$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.85 (s, 9H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 7.27 - 7.41 (m, 30H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 8.88 (s br, 1H, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -NMR (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 31.50$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 32.02 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 57.20 (s, $\text{NHC}(\text{CH}_3)_3$), 66.62 (s, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$).

^{31}P -NMR (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 20.63$ (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

46.2. Versuche zur Darstellung von $[\text{Ta}(\text{NfBu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NHfBu})\text{Cl}_2]$

Analog zu **46.1.** wird ein Gemenge aus 50 mg (90 μmol) $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** und 49 mg (90 μmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{PPh}_3$ bei 5 °C in Benzol zur Reaktion gebracht. Das Versuchsergebnis entspricht dem Ergebnis von **46.1.**: Die zuordnungsfähigen Resonanzen lassen das Vorliegen einer Verbindung des Typs $[\text{Ta}(\text{NfBu})\{\text{C}(\text{PPh}_3)_2\}(\text{NHfBu})\text{Cl}_2]$ als Hauptprodukt plausibel erscheinen.

Bem.: Entsprechende Umsetzungen unter der Verwendung von $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{NHfBu})\text{Cl}_2(\text{NH}_2\text{fBu})_2]$ als Edukt führen zum gleichen Ergebnis.

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): δ = 1.32 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.40 (s, 9H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 6.64 - 6.71, 6.98 - 7.00, 7.24 - 7.27 und 7.38 - 7.43 (m, 30H, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 9.08 (s br, 1H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 33.38 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 34.21 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 56.25 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 64.60 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): δ = 20.65 (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

47. Darstellung des Komplexes 52

Eine Lösung aus 100 mg (0.18 mmol) $[\text{Ta}(\text{N}t\text{Bu})(\text{NH}t\text{Bu})\text{Cl}_2\text{py}_2]$ **51** in 5 ml Benzol wird bei 5 °C mit 200 mg (0.72 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ in 5 ml Benzol versetzt. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine gelbe Suspension, die 12 h bei 25 °C gerührt wird. Dann wird über Celite filtriert, der Filterkuchen einmal mit 2 ml Benzol gewaschen und das Filtrat unter vermindertem Druck vollständig eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 2 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Der hellgelbe Feststoff besteht laut ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum aus einem Verbindungsgemisch, wobei **52** das Hauptprodukt darstellt. Das Nebenprodukt, welches bisher noch nicht charakterisiert wurde, zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei 35.52 und 46.00 ppm mit einer Kopplung von jeweils 9.8 Hz. Verbindung **52** kristallisiert in konzentrierten Benzollösungen bei 25 °C in Form blaßgelber, fast farbloser Einkristalle aus und kann so vom Nebenprodukt abgetrennt werden. Die Einkristalle werden von der Mutterlösung abgetrennt und für die Strukturanalyse in "Öl" aufgenommen.

Ausbeute: 66 mg (42%) blaßgelbe Einkristalle

Smp.: 178 °C (Zers.)

$\text{C}_{46}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{P}_2\text{Ta}$ (874.82) gef.: C 61.89 H 5.59 N 3.12

ber.: C 63.16 H 5.88 N 3.20

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 0.45-0.64 (m, 4H, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), 1.38 (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 1.55 (s, 9H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 5.86 (s br, 1H, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 6.92-7.03, 7.31-7.40 und 7.55 (jeweils m, 26H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{aromat.}}$), 8.93 (d, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{aromat.}}$), 9.35 (d, $J(\text{HH}) = 6.9$ Hz, 1H, $\underline{\text{C}}\text{H}_{\text{aromat.}}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 10.19 (d, $^1J(\text{PC}) = 24.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), 12.57 (d, $^1J(\text{PC}) = 26.5$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{P}$), 34.75 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 35.52 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 53.90 (s, $\text{NHC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 63.48

(s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 128.47 (d, $^3J(\text{PC}) = 10.8$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 131.27 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.3$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 134.12 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.7$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 135.58 (d, $^1J(\text{PC}) = 85.7$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$).

Bem.: Die Aromaten $\underline{\text{C}}$ -Atome des cyclometallierten Ringes sind nicht eindeutig zu detektieren.

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 42.35$ (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$), 46.67 (s, $\underline{\text{P}}\text{Ph}_3$).

IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 3140$ sh $\nu(\text{N-H})$, 2911 vs, 1584 w, 1349 m, 1259 m $\nu(\text{M=N-R})$, 1207 m, 1105 s, 975 w, 929 s, 848 w, 808 m, $\nu(\text{P-C})$, 742 m, 714 m, 686 m, 504 m.

48. Darstellung von $[\text{Ta}(\text{NfBu})(\text{CHPPH}_3)_3]$ **53**

Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) $[\text{Ta}(\text{NfBu})\text{Cl}_3\text{py}_2]$ in 10 ml Benzol wird bei 5 °C binnen 30 min mit 321 mg (1.16 mmol) $\text{H}_2\text{C}=\text{PPh}_3$ in 5 ml Benzol versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur hat sich eine gelborangefarbene Suspension gebildet, die 12 h bei 25 °C gerührt wird. Dann wird über Celite filtriert, zweimal mit je 1.5 ml Benzol gewaschen und das Filtrat im Vakuum vollständig eingedampft. Der orangefarbene, ölige Rückstand wird mit 5 ml Et_2O extrahiert und der Extrakt von flüchtigen Anteilen befreit. Bei 25 °C kristallisiert **53** aus konzentrierten Benzollösungen in Form orangefarbener Einkristalle aus.

Ausbeute: 108 mg (53%) orangefarbene Einkristalle

Smp.: 60 °C (Zers.)

$\text{C}_{61}\text{H}_{57}\text{NP}_3\text{Ta}$ (1078.00) gef.: C 67.73 H 5.45 N 1.05

ber.: C 67.96 H 5.33 N 1.30

$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.06$ (s, 9H, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 2.76 (d, $^2J(\text{PH}) = 6.9$ Hz, 3H, $\underline{\text{C}}\text{HPPH}_3$), 6.98 - 7.17 und 7.94 - 8.05 (jeweils m, 45H, $\text{P}(\underline{\text{C}}_6\text{H}_5)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, C_6D_6): $\delta = 34.49$ (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 65.51 (s, $\text{NC}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 91.50 (d, $^1J(\text{PC}) = 48.8$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{HP}$), 127.98 (d, $^3J(\text{PC}) = 11.4$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{meta}}$), 130.10 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.8$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{para}}$), 133.60 (d, $^2J(\text{PC}) = 9.8$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ortho}}$), 136.84 (d, $^1J(\text{PC}) = 81.8$ Hz, Ph- $\underline{\text{C}}_{\text{ipso}}$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (81.0 MHz, C_6D_6): $\delta = 22.53$ (s).

Literatur

- [1] G. Wittig, G. Geissler, *Lieb. Ann. Chem.* **1953**, 580, 44-57.
- [2] A. Michaelis, H.V. Gimborn, *Ber.* **1894**, 27, 272-272.
- [3] H. Staudinger, J. Meyer, *J. Helv. Chim. Acta* **1919**, 2, 619-624.
- [4] H. Staudinger, B.H. Braunholtz, *Helv. Chim. Acta* **1921**, 4, 897-900.
- [5] [5a] J.I.G. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1979**; [5b] H.J. Bestmann, R. Zimmermann, *Organic Phosphorus Compounds* (Hrsg. G.M. Kosolapoff, L. Maier, Wiley-Interscience, New York, **1972**, 1-184; [5c] A.W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York, **1966**; [5d] H.J. Bestmann, R. Zimmermann, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), Bd. E1, Thieme, Stuttgart, **1982**, 616-782; [5e] A.W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**.
- [6] zum Mechanismus der Wittig-Reaktion vgl. z.B.: [6a] H.J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 771-788; [6b] E. Vedejs, C.F. Marth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3948-3958; [6c] B.E. Maryanoff, A.B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 863-927; [6d] E. Vedejs, E. Peterson, *Top. in Stereochem.* **1994**, 21, 1-157; [6e] F. Mari, M. Lahti, W.E. McEven, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 813-821.
- [7] für theoretische Untersuchungen der P=C-Bindung in Yliden vgl. z.B.: [7a] A. Streitwieser, A. Rajca, R.S. McDowell, R. Glaser, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4184-4188; [7b] D.A. Dixon, B.E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7172-7177; [7c] H. Bock, *Pure and Appl. Chem.* **1975**, 44, 343-371; [7d] G.G. Gilheany, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1339-1374.
- [8] [8a] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 437-443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 423-429; [8b] H. Pommer, P.C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 165-188; [8c] H.J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, 109, 85-163.
- [9] [9a] A. Mendel, *US Pat.* 2998416, 1960; *Chem Abst.* **1962**, 56, 587g; [9b] W. Keim, F.H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 493-493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 466-466; [9c] K.A.O. Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 861-862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 839-840.
- [10] E.J. Corey, K. Navasaka, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6417-6417.

- [11] [11a] O.I. Kolodiazhnyi, *Phosphorus Ylides*, Chemistry and Application in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 1. Aufl. und dort zitierte Literaturstellen; [11b] O.I. Kolodiazhnyi, V. Kukhar, *Rus. Chem. Rev.* **1983**, *52*, 1096-1112.
- [12] R.R. Schrock, *Acc. Chem. Rev.* **1979**, *12*, 98-112.
- [13] S.J. McLain, C.D. Wood, L.W. Messerle, R.R. Schrock, F.J. Hollander, W.J. Young, M.C. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5962-5964.
- [14] vgl. z.B.: [14a] R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, A. Uson, P.G. Jones, C.F. Erdbrugger, *Organometallics* **1987**, *6*, 1778-1780; [14b] A.K. Burrell, G.R. Clark, C.E.F. Rickard, W.R. Roper, A.H. Wright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 609-614.
- [15] vgl. z.B.: [15a] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 448-449; [15b] H. Schmidbaur, J. Eberlein, W. Richter, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 677-682.
- [16] [16a] K.A. Reynolds, M.G. Finn, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2574-2593; [16b] K.A. Hughes, P. G. Dopico, M. Sabat, M.G. Finn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 603-605; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 554-555.
- [17] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 91-108.
- [18] [18a] H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 353-366; [18b] G. Wittig, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 671-675; [18c] K.A.O. Starzewski, H. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8486-8494; [18d] M.M. Francl, R.C. Pellow, L.C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3723-3728; [18e] M.A. Vincent, H.F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3806-3811; [18f] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 980-1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 907-927.
- [19] [19a] J.C. Baldwin, N.C. Keder, C.E. Strouse, W.C. Kaska, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35B*, 1289-1297; [19b] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751-753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731-733; [19c] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C37-C40; [19d] J. Sundermeyer, K. Weber, O. Nürnberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1631-1633.
- [20] [20a] P.v. Ragué Schleyer, A.J. Kos, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1141-1150; [20b] H.J. Bestmann, A.J. Kos, K. Witzgall, P.v. Ragué Schleyer, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1331-1349.

- [21] [21a] L. Weber, *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond* (Hrsg.: F.R. Hartley, S. Patai), Vol. 1, Wiley, New York, **1982**, S. 91-179; [21b] W.C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* **1983**, *48*, 1-58.
- [22] [22a] A. F. Clifford, C.S. Kobayashi, *Abstracts 139th National ACS Meeting*, Atlantic City, Sept. **1956**, S. 50R; [22b] A.F. Clifford, C.S. Kobayashi, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 207-208.
- [23] vgl. allgemein: [23a] W.A. Nugent, B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123-173; [23b] W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**. MO-Berechnungen an Übergangsmetallimiden: [23c] T.R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7879-7888.
- Auswahl an Cyclopentadienyl-Imidokomplexen der V. Nebengruppe: [23d] D.E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *42*, 239-482; [23e] V.C. Gibson, A.D. Poole, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2261-2262; [23f] M.L.H. Green, J.T. James, J.F. Saunders, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1343-1344; [23g] M.L.H. Green, J.T. James, A.N. Chernega, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1719-1726; [23h] M.L.H. Green, J.T. James, J.F. Saunders, J. Souter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1281-1288; [23i] T.I. Gountcher, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831-12841; [23j] D.M. Antonelli, P.T. Gomes, M.L.H. Green, A.M. Martins, P. Mountford, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2435-2444; [23k] J.M. Mayer, C.J. Curtis, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2651-2660; [23l] H. Braunschweig, P. Paetzold, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 485-487; [23m] D.N. Williams, J.P. Mitchell, A.D. Poole, U. Siemeling, W. Clegg, D.C.R. Hockless, P.A. O'Neil, V.C. Gibson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 739-751; [23n] M.I. Alcalde, M.P. Gómez-Sal, P. Royo, *Organometallics* **1999**, *18*, 546-554; [23o] J. Sanchez-Nieves, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2000**, *19*, 3161-3169; [23p] A. Castro, M.V. Galakhov, M. Gómez, F. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 161-168; [23q] M.C.W. Chan, J.M. Cole, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, C. Lehmann, A.D. Poole, U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 103-111; [23r] A. Castro, M.V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martin, F. Sanchez, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *595*, 36-53; [23s] A. Antiñolo, M. Fajardo, C. Huertas, A. Otero, S. Prashar, A.M. Rodriguez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *585*, 154-161; [23t] S. Schmidt, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127-138.
- [24] A.O. Chong, K. Oshima, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3420-3426.

- [25] D.M.T. Chan, W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1424-1431.
- [26] [26a] E. Herranz, S.A. Biller, K.B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3596-3598; [26b] K.B. Sharpless, D.W. Patrick, L.K. Truesdale, S.A. Biller, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2305-2307; [26c] S.G. Hentges, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2257-2259.
- [27] G.W. Parshall, W.A. Nugent, D.M.T. Chan, W. Tam, *Pure and Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1809-1818.
- [28] P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8729-8731.
- [29] J. Sundermeyer, U. Radius, C. Burschka, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2379-2384.
- [30] [30a] A.K. Rappe, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448-456; [30b] J.S. Murdzek, R.R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373-1374; [30c] C.J. Schaverien, J.C. Dewan, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771-2773; [30d] M.C.W. Chan, K.C. Chew, C.I. Dalby, V.C. Gibson, A. Kohlmann, I.R. Little, W. Reed, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 1673-1674;
- für Beispiele zu ROMP (Ring opening metathese polymerisation) siehe: [30e] R.R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 249-262; [30f] K. Knoll, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989-8004; [30g] R.H. Grubbs, W. Tumas, *Science* **1989**, *243*, 907-915; [30h] H.H. Fox, J.-K. Lee, L.Y. Park, R.R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 759-768; [30i] W.J. Feast, V.C. Gibson, E.L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1992**, 1157-1158; [30j] G.C. Bazan, E. Khosravi, R.R. Schrock, W.J. Feast, V.C. Gibson, M.B. O'Regan, J. K. Thomas, W.M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387; [30k] R.R. Schrock in: D.J. Brunelle (Ed.), *Ring Opening Polymerisation*, C. Hanser Verlag, München, **1993**.
- [31] W.E. Crowe, D.R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162-5163.
- [32] [32a] C.C. Cummins, C.P. Schaller, G.D. Van Duyne, P.T. Wolczanski, A.W.E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985-2994; [32b] C.C. Cummins, S.M. Baxter, P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731-8733; [32c] C.P. Schaller, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 131-144;
- theoretische Untersuchungen über die C-H-Aktivierung mit Verbindungen der IV. Nebengruppe: T.R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10557-10563.
- [33] [33a] E.A. Maatta, Y. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8249-8250; [33b] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli, *J. Catal.* **1984**, *87*, 363-380.
- [34] [34a] J. Ni, P.F. Fanwick, C.P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2017-2020; [34b] S.H. Han, G.L. Geoffroy, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2331-2331.

- [35] D.E. Fjare, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1572-1574.
- [36] D.S Williams, M.H. Schofield, J.T. Anhaus, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6728-6729.
- [37] J.W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729-1742.
- [38] [38a] D. Runge, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1993**; [38b] J. Sundermeyer, D. Runge, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1328-1331; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1255-1257; [38c] D.S. Williams, M.H. Schofield, R.R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 4560-4571; [38d] A.D. Poole, V.C. Gibson, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 237-239; [38e] P.W. Dyer, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, B. Whittle, C. Wilson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1666-1668.
- [39] [39a] F.R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *99*, 305-308; [39b] F.R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3283-3293; [39c] F.R. Kreißl, W. Uedelhoven, A. Ruhs, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *113*, C55-C57; [39d] E.O. Fischer, A. Ruhs, F.R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 805-815; [39e] F.R. Kreißl, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 553-553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 543-543; [39f] Beispiel für einen Phosphoranylkomplex [(OC)₅Re-CH=PPh₃]: W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2847-2854.
- [40] K. Weber, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [41] M. Schopf, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1994**.
- [42] H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 62-70.
- [43] [43a] K.I. Gell, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3207-3211; [43b] R.E. Cramer, R.B. Maynard, J.W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2466-2470; [43c] R.E. Cramer, R.B. Maynard, J.C. Paw, J.W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3589-3590; [43d] H. Schmidbaur, R. Pichl, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 352-356.
- [44] [44a] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, Y.-H. Tsay, K. Krüger, *Organometallics* **1985**, *4*, 1310-1312; [44b] G. Erker, P. Czisch, C. Krüger, J.M. Wallis, *Organometallics* **1985**, *4*, 2059-2060; [44c] G. Erker, U. Korek, J.L. Petersen, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 121-138; [44d] G. Erker, U. Korek, R. Schlund, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, 133-147; [44e] G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40B*, 1177-1180; [44f] H.J.R. de Boer, O.S. Akkermann, F. Bickelhaupt, G. Erker, P. Czisch, R. Mynott, J.M. Wallis, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 641-643; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 639-641; [44g] G. Erker,

- Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 411-426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 397-412.
- [45] W. Hieber, E. Winter, E. Schubert, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 3070-3076.
- [46] L.E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2567-2569.
- [47] R. Fandos, M. Gómez, P. Royo, *Organometallics* **1989**, *8*, 1604-1606.
- [48] P. Belmonte, R.R. Schrock, M.R. Churchill, W.J. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2859-2860.
- [49] M.L.H. Green, P.C. Konidaris, P. Mountford, S.J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 256-269.
- [50] V.C. Gibson, D.N. Williams, W. Clegg, D.C.R. Hockless, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 1819-1820.
- [51] D.S. Glueck, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2719-2721.
- [52] [52a] P. Legzdins, E.C. Phillips, S.J. Rettig, J. Trotter, J.E. Veltheer, V.C. Yee, *Organometallics* **1992**, *11*, 3104-3110; [52b] S.F. Pedersen, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7483-7491; [52c] D.C. Bradley, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, A.J. Nielson, R.L. Short, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2651-2656.
- [53] S.M. Rocklage, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3077-3081.
- [54] I. Manners, P. Paetzold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 183-185.
- [55] [55a] S. Gambarotta, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C49-C52; [55b] J.H. Osborn, A.L. Rheingold, W.C. Trogler, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7945-7952; [55c] B.L. Haymore, E.A. Maatta, R.A.D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2063-2068; [55d] W. Wiberg, M.H. Häring, U. Schubert, *Z. Naturforsch. Teil B*, **1979**, *35B*, 599-603.
- [56] G. Parkin, A. van Asselt, D.J. Leahy, L. Whinnery, N.G. Hua, R.W. Quan, L.M. Henling, W.P. Schaefer, B.D. Santarsiero, J.E. Bercaw, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 82-85.
- [57] [57a] J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1977-1979; [57b] U. Radius, J. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2183-2186.
- [58] C.D. Wood, S.J. McLain, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3210-3222.
- [59] F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.*, **1987**, *42B*, 881-888.
- [60] D.D. Devore, J.D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E.A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7408-7416.
- [61] J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J.S. Field, N. Ramesar, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1201-1212.

- [62] Durch eine Röntgenstrukturanalyse ist die dimere Struktur für $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{TaF}_4]_2$ bewiesen: H.W. Roesky, F. Schruppf, M. Noltemeyer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 713-714.
- [63] Addukte mit 2-Elektronen-Donatoren wurden beschrieben: M.J. Bunker, A. De Cian, M.L.H. Green, J.J.E. Moreau, N. Sigantoria, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2155-2161.
- [64] P. Royo, J. Sanchez-Nieves, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 597, 61-68.
- [65] [65a] F.A. Cotton, S. A. Duraj, W.J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4749-4751; [65b] P.A. Finn, M.S. King, P.A. Kitty, R.E. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 220-221; [65c] L.S. Tan, G.V. Goeden, B.L. Haymore, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1744-1750.
- [66] [66a] J.W. Faller, Y. Ma, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 59-69; [66b] P. Diversi, G. Ingrosso, A. Lucherini, M. Landucci, *Polyhedron*, **1987**, 6, 281-283; [66c] D. Sellmann, W. Kern, M. Moll, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1733-1736.
- [67] U. Radius, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1991**.
- [68] [68a] H.J. Kraus, H. Werner, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 871-872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 866; [68b] C. McDade, J.C. Green, J.E. Bercaw, *Organometallics*, **1982**, 1, 1629-1634; [68c] V.C. Gibson, T.P. Kee, S.T. Carter, R.D. Sanner, W. Clegg, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 418, 197-217.
- [69] P.J. Walsh, A.M. Baranger, R.G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1708-1719.
- [70] P.J. Walsh, F.J. Hollander, R.G. Bergman, *Organometallics* **1993**, 12, 3705-3723.
- [71] A.N. Chernega, M.L.H. Green, A.G. Suárez, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3031-3034.
- [72] K.A. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 1521-1522.
- [73] M.L.H. Green, D.M. Michaelidou, P. Mountford, A.G. Suárez, L. Wong, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1593-1597.
- [74] Die symmetrische Valenzschwingung $\nu(\text{M}=\text{N}-\text{C})$ von tert.-Butyl-Imido(Niob) und - (Tantal)-Komplexen wird im IR-Spektrum durch Schwingungskopplung der $\nu(\text{M}=\text{N})$ und $\nu(\text{N}-\text{C})$ Schwingung als intensitätsstarke Bande im Bereich zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} beobachtet: [74a] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 451-464, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 413-426; [74b] W.A. Nugent, J.M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**, S. 122 ff; [74c] W.P. Griffith, A.J. Nielson, M.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 647-649.

- [75] W.A. Nugent, R.J. McKinney, R.V. Kasowski, F.A. Van-Catledge, *Inorg. Chem. Acta.* **1982**, *65*, L91-L93.
- [76] U. Siemeling, V.C. Gibson, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C25-C27.
- [77] F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 1195-2000.
- [78] M.C.W. Chan, J. M. Cole, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 2345-2346.
- [79] U. Radius, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [80] [80a] N. Wiberg, H.W. Häring, O. Schieda, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 383-384; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 386-387; [80b] M. Veith, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 384-385; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 387-388.
- [81] U. Radius, A. Schorm, D. Kairies, S. Schmidt, F. Möller, H. Pritzkow, J. Sundermeyer, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *655*, 96-104.
- [82] D.M. Antonelli, P. Mountford, M.L.H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *438*, C4-C8.
- [83] J.K. Cockcroft, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, A.D. Poole, U. Siemeling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1668-1670.
- [84] [84a] Zur Reaktivität von $[\text{CpV}(\text{N}t\text{o}l\text{u}y)\text{Cl}_2]$ in Verbindung mit Methylalumoxan (MAO) oder Diethyl-Aluminiumchlorid: M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polym. Bull.*, **1994**, *33*, 529-533, eine analoge Niob-Verbindung zeigt lediglich marginale Aktivität; [84b] Zur Reaktivität von Hydridotris(pyrazolyl)borato-Imidokomplexe des Vanadiums: S. Scheuer, J. Fischer, J. Kress, *J. Organometallics* **1995**, *14*, 2627-2629; [84c] Bis(imido)Komplexe des Chroms sind ebenfalls aktiv: [23e].
- [85] P.M. Coles, C.I. Dalby, V.C. Gibson, W. Clegg, M.R.J. Elsegood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1709-1711.
- [86] D.M. Antonelli, A. Leins, J.M. Stryker, *Organometallics* **1997**, *16*, 2500-2502.
- [87] J. Sundermeyer, K. Weber, H. Werner, N. Mahr, G. Bringmann, O. Schupp, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, C37-C40.
- [88] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 39-44.
- [89] [89a] R. Fandos, M. Gómez, P. Royo, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1581-1583; [89b] M. Gómez, G. Jimenez, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *439*, 309-318.
- [90] G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J.L. Petersen, *Organometallics*, **1986**, *5*, 668-676.
- [91] J.C.J. Bart, *J. Chem. Soc. (B)* **1969**, 350-365.

- [92] [92a] M.R. Churchill, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1357-1359; [92b] J.J. Bryan, J.M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7213-7214; [92c] R.R. Schrock, W.E. Crowe, G.C. Bazan, M. DiMare, M.B. O'Regan, M.H. Schofield, *Organometallics*, **1991**, *10*, 1832-1843; [92d] J.P. Le Ny, M.-T. Youinou, J.A. Osborn, *Organometallics* **1992**, *11*, 2413-2418.
- [93] [93a] M. Schopf, *Bericht zum Fortgeschrittenen-Praktikum*, Universität Würzburg, **1991**; [93b] H. Harrer, *Bericht zum Fortgeschrittenen-Praktikum*, Universität Würzburg, **1991**.
- [94] C.M. Garner, N. Quirós Méndez, J.J. Kowalczyk, J.M. Fernandez, K. Emerson, R.D. Larsen, J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5146-5160.
- [95] [95a] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., VCH-Verlag, Weinheim, **1985**, S. 1140-1141; [95b] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 239-243; [95c] J.M. Whitesides, F. Gaasch, E.R. Stedronsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5258-5270; [95d] J.X. McDermott, J.F. White, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6521-6528; [95e] R.R. Schrock, G. Parshall, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 258-259 und darin zitierte Literatur; [95f] D.L. Reger, E.C. Culbertson, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2789-2794.
- [96] H.-O. Kalinowski, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, **1984**, 115.
- [97] [97a] C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2780-2789; [97b] H. Lehmkuhl, J. Grundke, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 159-175; [97c] H. Lehmkuhl, C. Naydowski, F. Danowski, M. Bellenbaum, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, R. Mynott, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3231-3254; [97d] H. Lehmkuhl, F. Danowski, R. Benn, R. Mynott, G. Schroth, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 2542-2552.
- [98] A.E. Bruce, A.S. Gamble, T.L. Tonker, J.L. Templeton, *Organometallics* **1987**, *6*, 1350-1352.
- [99] A.K. List, G.L. Hillhouse, A.L. Rheingold, *Organometallics* **1989**, *8*, 2010-2016.
- [100] J.S. Holmes, R.R. Schrock, M.R. Churchill, H.J. Wasserman, *Organometallics* **1989**, *98*, 572-573.
- [101] H. Schmidbaur, R. Pichl, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 572-573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 574-575.
- [102] D.H. Williams, I. Fleming, *Strukturaufklärung in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **1991**, 71.
- [103] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, 1992, 103ff.

- [104] J.W. Pattiasina, C.E. Hissink, J.L. de Boer, A. Meetsma, J.H. Teuben, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7758-7759.
- [105] X. Li, Marburg, persönliche Mitteilung.
- [106] F.G.N. Cloke, J.C. Green, M.L.H. Green, C.P. Morley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 945-946.
- [107] Eine Auswahl an Fulven-Übergangsmetallkomplexen: [107a] J.E. Bercaw, R.H. Marvich, L.G. Bell, H.H. Brintzinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1219-1238; [107b] H. Werner, G.T. Crisp, P.W. Jolly, H.J. Kraus, C. Krueger, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1369-1377; [107c] L.E. Schock, C.P. Brock, T.J. Marks, *Organometallics*, **1987**, *6*, 232-241; [107d] F.D. Miller, R.D. Sanner, *Organometallics*, **1988**, *7*, 818-825; [107e] A.R. Bulls, W.P. Schaefer, M. Serfas, J.E. Bercaw, *Organometallics*, **1987**, *6*, 1219-1226; [107f] F.G.N. Cloke, J.P. Day, J.C. Green, C.P. Morley, A.C. Swain, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 789-796.
- [108] M.E. Thompson, J.E. Bercaw, *Pure App. Chem.* **1984**, *56*, 1-11.
- [109] P.L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491-6493.
- [110] K. Mach, V. Varga, V. Hanus, P. Sedmera, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, 87-95.
- [111] [111a] L.D. Durfee, I.P. Rothwell, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1059-1079; [111b] R.D. Adams, D.F. Chodos, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 41-48.
- [112] [112a] F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 305-317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 299-311; [112b] J.P. Collman, L.S. Hege, J.R. Norton, R.G. Fink, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley (CA), **1980**, S. 355-376; [112c] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 501ff; [112d] D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 846-848.
- [113] [113a] G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, C5-C7; [113b] G. Fachinetti, G. Fochi, C. Floriani, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1946-1950; [113c] G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, S. Merlino, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 522-523; [113d] G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2297-2302.
- [114] [114a] G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 103-109; [114b] G. Erker, F. Rosenfeld, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *188*, C1-C4; [114c] G. Erker, F. Rosenfeld, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 640-641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 605-606.
- [115] [115a] P.T. Wolczanski, J.E. Bercaw, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 121-127; [115b] J.M. Manriquez, D.R. Mc Alister, R.D. Sanner, J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1978**, 100, 2716-2724; [115c] G. Erker, R. Noe, M. Albrecht, A.L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 450, 137-143; [115d] B.K. Campion, J. Falk, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2049-2056; [115e] A. Martin, M. Mena, M.A. Pellinghelli, P. Royo, R. Serrano, A. Tiripicchio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2117-2122.
- [116] R.E. Cramer R.B. Maynard, J.C. Paw, J.W. Gilje, *Organometallics* **1982**, 1, 869-871.
- [117] K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4440-4451.
- [118] M.F. Lappert, N.T. Luong-Thi, C.R.C. Milne, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 174, C35-C37.
- [119] [119a] A.M. Carrier, J.G. Davison, E.K. Barefield, D.G. Van Derveer, *Organometallics* **1987**, 6, 454-458; [119b] A. Antinolo, M. Fajardo, R. Gil-Sanz, C. López-Mardomingo, P. Martín-Villa, A. Otero, M.M. Kubicki, Y. Mugnier, S. El Krami, *Organometallics* **1993**, 12, 381-388.
- [120] M. Foth, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1993**.
- [121] J.A. McCleverty, G.J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4096-4099.
- [122] [122a] H.-J. Bestmann, T. Denzel, H. Salbaum, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 14, 1275-1276; [122b] H.-J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, K. Roth, *Chem. Ber.* **1979**, 112, 28-41; [122c] H.-J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 1100-1101; *Angew. Chem., Int. Ed Engl.* **1966**, 5, 1040-1041; [122d] T. Denzel, Dissertation, Universität Erlangen, **1968**; [122e] H. Salbaum, Dissertation, Universität Erlangen, **1971**; [122f] N. Fiederling, Dissertation, Universität Würzburg, **1983**; [122g] U. Kunze, R. Merkel, W. Winter, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3653-3662; [122h] C.N. Matthews, J.S. Driscoll, G.H. Birum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1966**, 736-737; [122i] C.N. Matthews, G.H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 373-379.
- [123] S.D. Robinson, M.F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* 1973, 1913-1920.
- [124] [124a] S. Trippett, D.M. Walker, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3874-3876; [124b] H.-J. Bestmann, S. Pfohl, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 750-751; *Angew. Chem., Int. Ed Engl.* **1969**, 8, 762-763; [124c] H.-J. Bestmann, R.W. Saalfrank, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2661-2664.
- [125] [125a] J.J. Alexander, *The Chemistry of Metal-Carbon Bond* (Hrsg.: F.R. Hartley, S. Patai), Wiley, New York, **1985**, S. 339-400; [125b] H. Werner, W. Bertleff, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 267-273; [125c] J.D. Wilkins, *J. Organomet. Chem.* **1974**,

- 67, 269-275; [125d] P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1927-1945; [125e] S. Gambarotta, S. Strologo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 654-660.
- [126] vgl. z.B.: [126a] K. Weiss, U. Schubert, R.R. Schrock, *Organometallics*, **1986**, 5, 397-398; [126b] E.O. Fischer, A.C. Filipou, H.G. Alt, U. Thewalt, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 215-217; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 203-205.
- [127] R.E. Cramer, J.H. Jeong, J.W. Gilje, *Organometallics*, **1987**, 6, 2010-2012.
- [128] K.R. Birdwhistell, T. Boucher, M. Ensminger, S. Harris, M. Johnson, S. Toporek, *Organometallics* **1993**, 12, 1023-1025.
- [129] H. Brunner, M.M. Kubicki, J.C. Leblanc, C. Moise, F. Volpato, J. Wachter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 851-852.
- [130] G. Erker, R. Hock, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 181-182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 179-180.
- [131] [131a] H. Schmidbauer, C. Zybill, D. Neugebauer, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40B, 1293-1300; [131b] H. Schmidbauer, C. Zybill, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 156.
- [132] [132a] G. Bringmann, J.R. Jansen, *Heterocycles* **1989**, 28, 137-142; [132b] G. Bringmann, J.R. Jansen, *Synthesis* **1991**, 825-827; [132c] G. Bringmann, R. Weirich, D. Lisch, L. Ake' Assi, *Planta Med.* **1992**, 58 (Suppl. 1), 703-704; [132d] G. Bringmann, *The Naphthyl Isoquinoline Alkaloids in The Alkaloids* (Hrsg.: A. Brossi), Bd. 29, S. 141-184, Academic Press, New York, **1986**.
- [133] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1006-1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 977-991.
- [134] G. Bringmann, L. Göbel, O. Schupp, *GIT Fachz. Lab.* **1993**, 3, 189-200.
- [135] [135a] G. Bringmann, Ch. Ewers, L. Göbel, T. Hartung, L. Kinzinger, M. Schäffer, B. Schöner, O. Schupp, *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules* (Hrsg.: H. Werner, A.G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann, W. Kiefer) **1992**, Vieweg, Braunschweig, S. 175-178; [135b] G. Bringmann, H. Busse, S. Güssregen, B. Schöner, R. Zagst, Ch. Burschka: *ibid.*, S. 179-192; [135c] G. Bringmann, Ch. Ewers, L. Göbel, T. Hartung, B. Schöner, O. Schupp, R. Walter: *ibid.*, S. 183-186.
- [136] [136a] G. Bringmann, R. Walter, Ch. Ewers, *Synlett* **1991**, 581-583; [136b] G. Bringmann, T. Hartung, *Synthesis* **1992**, 433-435; [136c] G. Bringmann, T. Hartung, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 782-783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 761-762; [136d] G. Bringmann, T. Hartung, *Tetrahedron* **1993**, 49, 7891-7902.
- [137] O. Kröcher, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1993**.

- [138] [138a] W.A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 965-969; [138b] A.J. Nielson, *Polyhedron* **1987**, 6, 1657-1667.
- [139] Einige ausgewählte Beispiele: [139a] W.A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 357-361; [139b] W.A. Herrmann, W. Baratta, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2098-2100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1951-1953; [139c] M.I. Alcalde, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *Organometallics*, **1998**, 17, 1144-1150; [139d] W.A. Nugent, R.L. Harlow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 579-580; [139e] M.J. Humphries, M.L.H. Green, R.E. Douthwaite, L.H. Rees, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4555-4562; [139f] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45b, 191-198; [139g] H.-T. Chiu, S.-H. Chuang, C.-E. Tsai, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Polyhedron*, **1998**, 17, 2187-2190; [139h] W.A. Herrmann, N. W. Huber, P. Härter, M. Denk, F. Dyckhoff, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 117-118; [139i] L. Djakovitch, W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 545-546, 399-405.
- [140] S.G. Bott, D.M. Hoffman, S.P. Rangarajan, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4305-4310.
- [141] Y.W. Chao, P.A. Wexler, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 4592-4594.
- [142] M.J. Humphries, M.L.H. Green, M.A. Leech, V.C. Gibson, M. Jolly, D.N. Williams, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4044-4051.
- [143] [143a] D.J. Brauer, H. Burger, G.R. Liewald, J. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 317-332; [143b] A.A. Danopoulos, R.S. Hay-Motherwell, G. Wilkinson, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, **1997**, 16, 1081-1088; [143c] M. Polamo, M. Leskela, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1996**, 4345-4349; [143d] D.M. Hoffman, S.P. Rangarajan, *Acta Crystallograf., Sect. C*, **1996**, 52, 1616-1618.
- [144] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, **1984**, Thieme, Stuttgart, S. 262-263.
- [145] [145a] A.A. Danopoulos, D.M. Hankin, G. Wilkinson, S.M. Cafferkey, T.K.N. Sweet, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1997**, 16, 3879-3892; [145b] D.L. Morrison, P.M. Rodgers, Y.-W. Chao, M.A. Bruck, C. Grittini, T.L. Tajima, S.J. Alexander, A.L. Rheingold, D.E. Wigley, *Organometallics* **1995**, 14, 2435-2446.
- [146] [146a] A.A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 869-89; [146b] D.L. Morrison, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2610-2616; [146c] D.L. Morrison, D.E. Wigley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 79-80.
- [147] A.A. Danopoulos, C.J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M.B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, 8, 2657-2670.

- [148] A. Schorm, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [149] T.C. Baldwin, S.R. Huber, M.A. Bruck, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5682-5686.
- [150] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 31ff.
- [151] H. Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, *27*, 620-622.
- [152] [152a] E.A.V. Ebsworth, T.E. Fraser, D.W.H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3508-3516; [152b] H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kappenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 437-438; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 408-409.
- [153] [153a] H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 321-322; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 310-311; [153b] H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1293-1300.
- [154] [154a] H. Schmidbaur, C.E. Zybilla, D. Neugebauer, G. Müller, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 753-755; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 729-731; [154b] W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *47*, 391-402.
- [155] A.A. Danopoulos, W.H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. Hursthouse, *Polyhedron*, **1990**, *9*, 2625-2634.
- [156] [156a] N. Meijboom, C.J. Schaverian, *Organometallics*, **1990**, *9*, 774-782; [156b] Y.W. Chao, P.A. Wexler, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3860-3868; [156c] A. Antinolo, I. Lopez-Solera, I. Orive, A. Otero, S. Prashar, A.M. Rodriguez, E. Villasenor, *Organometallics*, **2001**, *20*, 71-78; [156d] I. Dorado, A. Garces, C. Lopez-Mardomingo, M. Fajardo, A. Rodriguez, A. Antinolo, A. Otero, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2375-2382; [156e] N.J. Bailey, J.A. Cooper, H. Gailus, M.L.H. Green, J.T. James, M.A. Leech, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3579-3584; [156f] P.E. Collier, S.M. Pugh, H.S.C. Clark, J.B. Love, A.J. Blake, F.G.N. Cloke, P. Mountford, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2001-2005.
- [157] [157a] D.C. Bradley, R.J. Errington, M.B. Hursthouse, R.L. Short, B.R. Ashcroft, G.R. Clark, A.J. Nielson, C.E.F. Rickard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2067-2075; [157b] C.Y. Chou, J.C. Huffman, E.A. Maatta, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 822-826.
- [158] K. Korth, *Dissertation*, Universität Marburg, **1999**.
- [159] [159a] M.R. Churchill, F.J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2614-2621; [159b] M. Steiner, H. Grützmaker, H. Pritzkow, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*

- 1998**, 285-286; [159c] A.J. Deeming, D. Nuel, N.I. Powell, C. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 757-764; [159d] G. Facchin, L. Zanotto, R. Bertani, G. Nardin, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 245, 157-166; [159e] M. Booi, B.J. Deelman, R. Duchateau, D.S. Postma, A. Meetsma, J.H. Teuben, *Organometallics* **1993**, 12, 3531-3540; [159f] J. Vicente, M.T. Chicote, M.C. Lagunas, P.G. Jones, E. Bembenek, *Organometallics*, **1994**, 13, 1243-1250; [159g] C. Caballero, J.A. Chavez, O. Goknur, I. Lochel, B. Nuber, H. Pfisterer, M.L. Ziegler, P. Albuquerque, L. Eguren, R.P. Korswagen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 371, 329-354; [159h] G.R. Clark, W.R. Roper, A.H. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 273, C17-C19; [159i] M. Veith, V. Huch, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 263-279; [159j] H. Schumann, F.W. Reier, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 95, 43-48; [159k] M.L. Illingsworth, J.L. Burmeister, W.C. Fultz, A.L. Rheingold, J.A. Teagle, *Organometallics* **1983**, 2, 1364-1369.
- [160] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennega, G. Oehme, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 913; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 854-855.
- [161] [161a] G.H. Llinas, M. Mena, F. Palacios, P. Royo, R. Serrano, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 37-40; [161b] H. Yamamoto, H. Yasuda, K. Tatsumi, K. Lee, A. Nakamura, J. Chen, Y. Kai, N. Kasai, *Organometallics*, **1989**, 8, 105-119.
- [162] [160a] R.M. Pike, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 232-236; [160b] R. Sauer, R. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 241-244.
- [163] R. Hock, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.
- [164] R. Appel, F. Knoll, H. Schöller, H.-D. Wihler, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 769-770; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 701-702.
- [165] T.C. Jones, A.J. Nielson, C.E.F. Rickard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 205-206.
- [166] [166a] H. Gilman, A.H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1515-1516; [166b] H. Gilman, F.K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 447-454.
- [167] A.M. Cardoso, R.J.H. Clark, S. Moorhouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1156-1160.
- [168] J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martínez-Carrera, P. Royo, *Organometallics* **1990**, 9, 2846-2850.
- [169] T. Okamoto, H. Yasuda, A. Nakamura, *Organometallics* **1988**, 7, 2266-2273.

Lebenslauf

Name: Schmidt
Vorname: Simone Claudia
Geburtsdatum: 20.12.1965
Geburtsort: Grünstadt
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung:

1972 - 76 Dekan-Ernst Grundschule, Grünstadt /
Rheinland-Pfalz
1976 - 85 Leininger Gymnasium Grünstadt mit Abschluss der
Allgemeinen Hochschulreife

Studium:

WS 1986 - WS 1992 Studium der Chemie an der
Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg
SS 1989 Vordiplom
WS 1992 Abschluss als Diplom-Chemikerin; Thema der
Diplom- arbeit: "Imidokomplexe des Niobs und Tantalns vom
Halbsandwich- und Metallocentyp"
WS 1992 - WS 2002 Anfertigung der vorliegenden Dissertation am
Lehrstuhl II des Instituts für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg, Prof. Dr. H. Werner, unter
wissenschaftlicher Betreuung von Prof. Dr. J.
Sundermeyer

Studienbegleitende Tätigkeit:

1/1993 - 6/95 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für
Anorganische Chemie (Studentenausbildung)

Beruflicher Werdegang:

5/1996 - 7/96 Praktikum in der Agentur Rubikon für technische und
wissenschaftliche Fachinformation,
Weinheim/Gaiberg
8/1997 - 10/98 Volontariat bei der Tageszeitung "Die Rheinpfalz" in
Ludwigshafen (Ausbildung zur Redakteurin)
11/1998 - 7/00 Redakteurin der "Rheinpfalz" in Kaiserslautern
8/2000 - 8/01 Geburt meiner Tochter Johanna mit anschließendem
Erziehungsurlaub
seit 9/2001 Redakteurin der "Rheinpfalz" in Bad Dürkheim

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, dass ich die Dissertation

"Phosphorylid-Chemie an Niob(V) und Tantal(V)-N-Organimidien

Neue Wege zu Verbindungen mit Metall-Stickstoff- und Metall-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen"

selbstständig angefertigt habe und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher - außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden - keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

.....
Simone Schmidt