

# Synthese und Charakterisierung neuer Pentamethylcyclopentadienyl- Halbsandwichkomplexe des Tantal mit N-haltigen Liganden

## Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.  
der Fakultät für  
Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Achim Goller**

(Diplom-Chemiker)

aus Schönwald/Oberfr.

---

Bayreuth 2002

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

**Tag der Einreichung der Arbeit:** 04.12.2002

**Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums:** 14.05.2003

<b>Prüfungsausschuss:</b>	Prof. Dr. Georg Krausch	Vorsitzender
	Prof. Dr. Max Herberhold	Erstgutachter
	Prof. Dr. Rhett Kempe	Zweitgutachter
	Prof. Dr. Hans-Werner Schmidt	
	Prof. Dr. Carlo Unverzagt	

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Oktober 1998 bis Februar 2002 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Max Herberhold am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth durchgeführt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Professor Dr. Max Herberhold

für die Überlassung des Themas, sein stetiges Interesse am Fortgang der Arbeit, seine Diskussionsbereitschaft und seinen Rat bei auftretenden Problemen. Die freundliche Betreuung und die persönliche Unterstützung haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Wolfgang Milius für seine niemals endende Geduld bei der Auswahl geeigneter Einkristalle und der Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Für zahlreiche hilfreiche Hinweise bezüglich der Chemie der Elemente der Vanadiumgruppe bedanke ich mich bei Frau Anna Maria Dietel, Frau Dr. Silke Gerstmann und Herrn Dr. Jürgen Peukert.

In dieser Arbeit wurden einige, zum Teil noch unveröffentlichte Ergebnisse von Frau Anna Maria Dietel mit einbezogen. Bei ihr möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir die entsprechenden Daten zugänglich gemacht und der Erwähnung der entsprechenden Verbindungen zugestimmt hat.

Bei auftretenden organisatorischen Problemen am Lehrstuhl war Herr Walter Kremnitz stets eine große Hilfe, wofür ihm herzlich gedankt sei.

Nicht zuletzt möchte ich mich für die große Hilfsbereitschaft, die freundliche Zusammenarbeit und die stets heitere Laboratmosphäre bei meinen Laborkolleginnen und Laborkollegen Frau Jinnan Liu, Frau Dr. Hong Yan, Herrn Halil Düzgün, Herrn Dr. Andreas Pfeifer und Herrn Dr. Thomas Schmalz bedanken.

Ferner danke ich meinen Hauptpraktikanten Thomas Baumann, Markus Drechsel, Alexander Gmeiner und Stefan Lösel, die im Rahmen ihres Studiums an meinem Projekt mitgewirkt und bei der Darstellung diverser Verbindungen beteiligt waren.

Mein herzlicher Dank gilt weiterhin allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Lehrstuhl für die hilfreiche Zusammenarbeit während der Erstellung dieser Arbeit.

**Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.**

## Verwendete Abkürzungen und Symbole

Abb.	Abbildung
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
<i>sec</i> Bu	<i>sec</i> -Butyl, $-(\text{CH}_2)(\text{CH})(\text{CH}_3)_2$
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$
°C	Grad Celsius
Cp	Cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_5$
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{Me}_5$
Et	Ethyl, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
EI-MS	Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektrometrie
FD-MS	Felddesorptions-Massenspektrometrie
h	Stunde
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite
IR	Infrarot
$I_{\text{REL}}$	relative Intensität
L	Ligand
M	Metall
$\text{M}^+$	Molekülion
Me	Methyl
mg	Miligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl, $-\text{C}_6\text{H}_5$
pm	Picometer, $10^{-9}$ m
ppm	parts per million, $10^{-6}$
R	Organylsubstituent (Alkyl- oder Arylgruppe)
RT	Raumtemperatur
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
X	Halogen
Zers.	Zersetzung

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Literaturübersicht und Aufgabenstellung</b>	<b>6</b>
2.1	<i>Allgemeines zu Übergangsmetallkomplexen</i>	6
2.2	<i>Halbsandwichkomplexe des Tantal</i>	7
2.3	<i>Azidometallate und Metallazide</i>	11
2.4	<i>Phosphoraniminato-Komplexe der Nebengruppenelemente</i>	18
2.5	<i>[2+3]-Cycloadditionsreaktionen koordinierter Azidoliganden</i>	25
2.6	<i>Amido- und Imido-Komplexe des Niobs und des Tantal</i>	29
2.7	<i>Aufgabenstellung</i>	32
<b>3</b>	<b>Synthese und Charakterisierung von Halbsandwich-Azidokomplexen</b>	<b>33</b>
3.1	<i>Azidoderivate von Sandwich- und Halbsandwichkomplexen</i>	33
3.2	<i>Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums</i>	34
3.2.1	Synthese der Vanadiumkomplexe	34
3.2.2	IR- und Massenspektroskopische Charakterisierung der Vanadiumkomplexe	37
3.2.3	Röntgenstrukturanalysen der beiden Komplexe $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>6</b> ) und $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>7</b> )	40
3.3	<i>Halbsandwich-Azidokomplexe des Tantal und des Niobs</i>	44
3.3.1	Synthese sauerstoffhaltiger Azidokomplexe des Tantal	44
3.3.2	Synthese von Halbsandwich-Azidokomplexen des Niobs	51
3.3.3	Synthese sauerstofffreier Halbsandwichkomplexe des Tantal	52
3.3.4	Spektroskopische Charakterisierung der Tantal- und Niobkomplexe	57
3.3.5	Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>21</b> ), $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ ( <b>12</b> ), $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ ( <b>13</b> ) und $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ ( <b>17</b> )	61
3.4	<i>Substitutionsreaktionen an den Halbsandwich-Azidokomplexen</i>	72
3.4.1	Reaktionen mit Thiolato-Liganden	72
3.4.2	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit Lithium-diphenylphosphid	76
3.4.3	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>19</b> ) mit dem Dilithium-Derivat von 1,2-Di( <i>tert</i> -Butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan	78

<b>4</b>	<b>Tetrazolato- und Triazoloto-Halbsandwichkomplexe des Tantal</b>	<b>81</b>
4.1	<i>Bekannte Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit 1,2,4-Triazoloto- und 1,2,3,4-Tetrazolato-Liganden</i>	81
4.2	<i>Darstellung von Halbsandwichkomplexen des Tantal mit Tetrazolato-Liganden</i>	84
4.2.1	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit Acetonitril	85
4.2.2	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit Benzonitril, Acrylnitril und cis-Propenylnitril	87
4.2.3	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$ ( <b>22</b> ) mit Benzonitril	89
4.2.4	Reaktionen von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit o-Amino-benzonitril,	91
4.2.5	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit Furfuryl-malonsäure-dinitril	97
4.2.6	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit 2-Cyano-thiophen	100
4.2.7	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$ ( <b>22</b> ) mit 2-Cyano-thiophen	103
4.3	<i>Darstellung von Halbsandwichkomplexen des Tantal mit 1,2,3-Triazoloto-Liganden</i>	107
4.3.1	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester	107
4.3.2	Synthese von Triazoloto-Halbsandwichkomplexen des Tantal durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ ( <b>1</b> ) mit silylierten Triazolen	110
4.4	<i>Darstellung weiterer Triazoloto-Halbsandwichkomplexe</i>	121
4.4.1	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ ( <b>1</b> ) mit 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol ( <b>44</b> )	121
4.4.2	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol ( <b>40</b> )	124
4.4.3	Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$ ( <b>11</b> ) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol ( <b>40</b> )	126
4.4.4	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$ ( <b>23</b> ) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester	128
4.4.5	Reaktion von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2)(\text{CO}_2\text{Me})\text{N}_2(\text{NMe})]$ ( <b>42</b> ) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazol ( <b>50</b> )	130
<b>5</b>	<b>Halbsandwichkomplexe des Tantal mit Nitridobrücken zu Hauptgruppenelementen</b>	<b>132</b>
5.1	<i>Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe des Tantal</i>	132



5.1.1	Darstellung von Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexen ausgehend von [Cp*TaCl(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-N <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	134
5.1.2	Darstellung von Phosphoraniminato- Halbsandwichkomplexen des Tantal aus Cp*TaCl <sub>4</sub> ( <b>1</b> ) und Iminophosphoranen	148
5.2	<i>Reaktionen mit dem zweizähniigen Di(amino)-Chelatliganden 1,2-Di(n-butyl)-amino- 1,1,2,2-tetramethyl-disilan</i> ( <b>84</b> )	186
5.2.1	Darstellung der Bis(amido)-Chelatkomplexe {[Si <sub>2</sub> Me <sub>4</sub> (Nn-Bu) <sub>2</sub> ]MCl <sub>2</sub> (μ-Cl)} <sub>2</sub> , M = Nb ( <b>85</b> ), M = Ta ( <b>86</b> )	188
5.2.2	Darstellung eines phosphoraniminato-verbrückten Bis-amidochelatkompleses <b>87</b>	192
5.3	<i>Reaktionen mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Bis(trimethylsilyl)amin</i>	196
5.3.1	Darstellung des Tantal-Halbsandwichkomplexes Cp*TaCl[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NSiMe <sub>3</sub> ) ( <b>88</b> )	196
5.3.2	Darstellung des Vanadium-Halbsandwichkomplexes [Cp*V(NSiMe <sub>3</sub> )(μ-NSiMe <sub>3</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>90</b> )	198
5.3.3	Synthese der beiden Bis(trimethylsilylimido)-Komplexe [MCl(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (M = Nb ( <b>92</b> ) und M = Ta ( <b>93</b> ))	201
5.3.4	Reaktivität des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes Cp*TaCl[N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](N=SiMe <sub>3</sub> ) ( <b>88</b> )	203
5.3.5	Umsetzung von [Cp*TaCl <sub>2</sub> (μ-OH)] <sub>2</sub> (μ-O) ( <b>11</b> ) mit Bis(trimethylsilyl)amin	209
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>214</b>
6.1	<i>Allgemeine Arbeitstechnik</i>	214
6.1.1	Lösungsmittel und Reagenzien	214
6.1.2	Bestrahlungen und Säulenchromatographie	215
6.1.3	Physikalisch-chemische Messungen	215
6.2	<i>Synthese der Ausgangsverbindungen</i>	217
6.3	<i>Synthese der Halbsandwich-Azidokomplexe</i>	218
6.3.1	Darstellung der Vanadiumkomplexe <b>5</b> bis <b>9</b>	218
6.3.2	Darstellung der Niob- und Tantalokomplexe <b>10</b> bis <b>23</b>	218
6.3.3	Synthese der Tantalokomplexe <b>24</b> bis <b>27</b>	223
6.4	<i>Synthese der Tetrazolato und Triazolato-Komplexe</i> <b>28 - 51</b>	224

6.4.1	Darstellungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) und $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$ ( <b>22</b> )	224
6.4.2	Synthesen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ ( <b>1</b> ) und $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$ ( <b>11</b> )	228
6.5	<i>Synthesen der Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe</i>	230
6.5.1	Darstellung der Komplexe <b>52</b> bis <b>54</b> aus $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>20</b> ) mittels der Staudinger-Reaktion	230
6.5.2	Darstellung der Komplexe <b>59</b> bis <b>64</b> durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ ( <b>1</b> ) mit den N-silylierten Phosphaniminen <b>55</b> , <b>57</b> , <b>58</b> und <b>62</b>	231
6.5.3	Darstellung der Komplexe <b>70</b> bis <b>78</b> durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ ( <b>1</b> ) mit den Phosphaniminen <b>65</b> bis <b>69</b>	233
6.5.4	Synthese der Komplexe <b>79</b> bis <b>83</b>	236
6.6	<i>Synthese der Komplexe 85 bis 97</i>	239
6.6.1	Darstellung der Verbindungen <b>85</b> bis <b>87</b> mit Diamido-Chelatliganden	239
6.6.2	Synthese der Komplexe <b>88</b> bis <b>93</b> mit Amido- und Imido-Liganden	240
6.6.3	Synthese der Komplexe <b>94</b> bis <b>97</b>	241
6.7	<i>Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von 12, 13, 17, 21 und 42</i>	243
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>246</b>
<b>8</b>	<b>Summary</b>	<b>255</b>
<b>9</b>	<b>Literatur</b>	<b>264</b>

---

## 1 Einleitung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden hauptsächlich Halbsandwichkomplexe des Tantals synthetisiert und charakterisiert. Die Ergebnisse werden mit bereits bekannten Vanadiumverbindungen verglichen, welche in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert worden sind. Daneben wurden auch einige analoge Verbindungen des Niobs dargestellt. Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag aber stets beim Tantal, weshalb die Tantalverbindungen bei der Diskussion der Ergebnisse auch im Vordergrund stehen. Eigentlich ist es üblich, die Elemente entsprechend ihrer Reihenfolge in einer Gruppe des Periodensystems der Elemente nacheinander zu erwähnen; in dieser Arbeit wird jedoch das Tantal vorgezogen und auch ausführlicher diskutiert als seine beiden leichteren Homologen Vanadium und Niob.

Das Nebengruppenelement Tantal ist ein seltenes Metall, die relative Häufigkeit in der Erdkruste beträgt nur  $2.1 \cdot 10^{-4}$  %. Somit ist es in der Häufigkeitsliste der chemischen Elemente an Platz 49 zu finden. Eine enge Verwandtschaft besteht zu seinem leichteren Homologen Niob, welches in der Natur rund zehnmal häufiger vorkommt und in der erwähnten Häufigkeitsliste der chemischen Elemente an 22. Stelle steht. Die erste Tantalverbindung war ein Oxid, welches 1802 von dem schwedischen Forscher Anders Gustaf Ekeberg erhalten wurde. Ein Jahr zuvor erst hatte man das Niob entdeckt. Das Metall des äußerst beständigen Oxids, es handelte sich um  $Ta_2O_5$ , wurde von A. G. Ekeberg nach einer bekannten Sagengestalt aus der griechischen Mythologie, Tantalus, benannt. Es hat die Eigenschaft, mit Säuren keine Salze zu bilden; es muss also unter der Säure schmachten und kann seinen Durst gewissermaßen nicht löschen, genau wie Tantalus in der Unterwelt. Tatsächlich sind etwa das Chlorid, das Nitrat und das Sulfat des Tantals nicht durch Auflösen des Oxids in der entsprechenden Säure erhältlich.

1815 wurde dann erstmals von Jöns Jacob Freiherr von Berzelius das Metall Tantal rein erhalten.

Der Beweis, dass es sich bei Niob und Tantal um zwei verschiedene Metalle handelt, wurde erst 1844 von Heinrich Rose erbracht. Er gab dem leichteren der beiden Metalle den Namen Niob nach der Tantalus-Tochter Niobe. Das Niob ist in seinen Eigenschaften dem Tantal sehr ähnlich.

---

In der Natur kommen Niob und Tantal meist in Form von Niobaten und Tantalaten vor. Vorkommen von metallischem Niob sind äußerst selten, Lagerstätten metallischen Tantals sind überhaupt nicht bekannt.

Tantal findet sich unter anderem in Silikaten sowie in Form von TaC, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und (Ta,Nb)BO<sub>4</sub>. In den Jahren von 1953 bis 1965 wurden Tantalminerale in Norwegen (Söve-Lagerstätte) in nennenswertem Umfang abgebaut. Die Produktion in der westlichen Welt beläuft sich auf ca. 1270 t/a (Stand 1990) [1].

Tantal liegt zu 99,988 % in Form des Isotops <sup>181</sup>Ta vor, der restliche Anteil von lediglich 0,012 % ist das radioaktive Isotop <sup>180</sup>Ta. Bisher konnten weitere 28 künstlich erzeugte Tantal-Isotope nachgewiesen werden, ihre Halbwertszeiten liegen im Bereich von Sekunden bis hin zu Jahren. Der Schmelzpunkt von reinem Tantal ist mit 2996 °C außerordentlich hoch; es sind lediglich drei Metalle bekannt, die einen noch höheren Schmelzpunkt aufweisen (W: 3410 °C, Re: 3180 °C, Os: 3045 °C). Tantal wurde früher in Leuchtfäden verwendet, bevor sich die Verwendung von Wolfram für Glühfäden durchsetzte [2]. <sup>181</sup>Ta hat einen Kernspin von 7/2 und darüber hinaus ein großes Quadrupolmoment ( $Q = 3 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ ). <sup>181</sup>Ta-NMR-Signale sollten daher eine hohe Halbwertsbreite besitzen. <sup>181</sup>Ta-Resonanzen konnten bisher auch nur für hoch symmetrische Verbindungen wie z.B. [TaCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> gemessen werden. ( $h_{1/2}$  im Bereich von 4,3 bis 29 kHz). Festkörper- sowie Lösungs-NMR-Daten sind von D. Rehder [3] zusammengestellt worden.

Tantal wird sowohl als reines Metall als auch als Legierung eingesetzt. Reines Tantal hat eine hohe Korrosionsbeständigkeit. Deshalb wird es u.a. für Laborgeräte, Rührer, Spinddüsen, aber auch in der Raumfahrt verwendet. Ferner findet es in der Chirurgie (z.B. Kieferschrauben, Knochennägel und -ersatzstücke) Anwendung, da es im menschlichen Organismus gut verträglich ist. Auch bei ungünstigen Bedingungen ist Tantal immer noch besser geeignet als die sonst üblichen Chrom-Nickel-Stähle. In Form von Legierungen wird Tantal beim Bau von Chemie-Apparaturen (z.B. zur Auskleidung von Reaktionskesseln) verwendet. Da der Materialpreis sehr hoch ist, werden die Tantallegierungen häufig als Blech oder Folie auf Stahl aufgebracht [1].

---

Auch bei katalytischen Prozessen gibt es einige Anwendungen für Tantalverbindungen. So wird das Oxid  $Ta_2O_5$  direkt als heterogener Katalysator eingesetzt, zum Beispiel bei Alkylierungsreaktionen [4], Beckmann-Umlagerungen [5] oder Veresterungen. Es gibt aber auch Prozesse, in denen  $Ta_2O_5$  als Trägermaterial dient. Dabei werden Edelmetalle wie Palladium [7], Rhodium oder Platin [8] auf die Oberfläche aufgebracht. Des Weiteren wurden auch Mischoxide der Art  $SiO_2-Ta_2O_3$  [9] getestet, und Tantal wurde auch bei der Entwicklung von Katalysatoren zur Rauchgasentstickung eingesetzt [10]. Ferner katalysieren Tantalkomplexe die homogene Hydrierung von Arenen [11].

Komplexe des Typs  $Cp^*TaCl_2(dien)$  [12] bzw.  $Cp^*Ta(CH_3)_2(dien)$  [13] sind in Kombination mit Methylaluminoxan (MAO) als Vorstufe für die Polymerisation von Ethylen verwendet worden. Bei einer Reaktionstemperatur von  $-20^\circ C$  wurden Polyethylene erhalten, die zwar eine enge, aber auch niedrige Molekulargewichtsverteilung aufwiesen, so dass eine kommerzielle Anwendung nicht möglich war. Auch die analogen Niob-Komplexe wurden untersucht. Im Bezug auf Polydispersität und Aktivität schneiden sie besser ab als die Tantalverbindungen, aber für eine großtechnische Anwendung sind die Aktivitäten auch hier viel zu niedrig. Auch Komplexe des Typs  $Cp^*Ta(dien)_2$  katalysieren bei Anwendung eines großen Überschusses an MAO die Ethylenpolymerisation. [12]. Niob-Komplexe mit unterschiedlich substituierten  $Tp^*$ -Liganden wurden ebenfalls getestet. Ethylen lässt sich hier in Gegenwart von Perfluortriphenylphosphan polymerisieren [14].

Vanadium kommt sehr viel häufiger vor als seine schwereren Homologen Niob und Tantal. Der Anteil in der Erdkruste beträgt 0.014 %, in der Liste der Häufigkeit der Elemente entspricht das Platz 19. Es findet sich zum Beispiel im Patronit  $VS_4$  oder im Vanadit  $Pb_5(VO_4)_3Cl$ . Vanadium wurde ungefähr zur gleichen Zeit – Anfang des 19. Jahrhunderts - entdeckt wie das Niob und das Tantal. Erste Hinweise gehen auf den spanischen Mineralogen Andres Manuel del Rio zurück, der im Jahre 1801 während seiner Arbeiten in Mexico glaubte, er habe ein neues Element entdeckt. Er gab diesem neuen Element den Namen Erythronium, aber zu dieser Zeit glaubte ihm niemand. Man nahm an, er habe es mit Chrom verwechselt. Erst 1830 wurden die mexikanischen Erze von F. Wöhler erneut untersucht, er stellte fest, dass del Rio recht gehabt hatte. Da sich Wöhler aber im Labor eine Vergiftung zugezogen hatte, verzögerte sich sein Bericht. Im gleichen Jahr beschäftigte sich auch der Schwede Nils Gabriel Selfström mit diesem Element. Da er seine Arbeiten als erster

---

veröffentlichte, gilt er als offizieller “Wiederentdecker” des Vanadiums. Der Name Vanadium leitet sich von dem Beinamen Vanadis der nordischen Göttin Freyja, der Göttin der Schönheit, ab. Viele der Verbindungen des Vanadiums sind in der Tat sehr schön gefärbt [2]. In der Natur kommt Vanadium zu 99.75 % in Form des Isotops  $^{51}\text{V}$  und zu 0.25 % in Form des radioaktiven Isotops  $^{50}\text{V}$  vor.

$^{51}\text{V}$  hat einen hohen Kernspin von  $7/2$ , aber ein kleines Quadrupolmoment ( $Q = -0.052 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ ). Daher können auch für Verbindungen mit geringer Symmetrie NMR-Signale mit relativ kleiner Halbwertsbreite gemessen werden. Da die natürliche Häufigkeit von  $^{51}\text{V}$  sehr groß ist, lassen sich aussagekräftige NMR-Spektren auch mit kleinen Substanzmengen innerhalb relativ kurzer Zeit erhalten.

Tantal verhält sich im menschlichen Organismus völlig inert und kommt dort von Natur aus auch nicht vor, Niob gilt als giftig. Im Gegensatz dazu ist Vanadium für den Menschen essentiell, in größeren Mengen wirkt es allerdings toxisch. Vanadium ist für Pflanzen ein wichtiges Spurenelement, diese Tatsache wurde schon relativ früh festgestellt [15]. Es wurden Grünalgen (Chlorella) mit und ohne Vanadiumzusatz gezüchtet. Dabei ließ sich beobachten, dass das Vanadium bei hoher Lichteinwirkung auf das Wachstumsverhalten keinerlei Einfluss hat, dass aber bei wenig Licht der Zusatz von fünfwertigem Vanadium das Wachstum der Grünalgen deutlich fördert. Aus diesen Untersuchungen wurde abgeleitet, dass Vanadium innerhalb der Photosynthese bei der Reduktion von  $\text{CO}_2$  maßgeblich beteiligt ist [16]. Mit der Zucht von Algenkulturen unter Zusatz von Vanadium haben sich seither viele Forschungsgruppen intensiv beschäftigt [17]. In den letzten 20 Jahren wurden zahlreiche Biomoleküle entdeckt und untersucht, welche Vanadium enthalten [18]. Es existieren Organismen, deren Vanadiumgehalt um das  $10^7$ -fache höher sein kann als der ihrer Umgebung. So kann eine Art der Seescheiden (Ascidiella aspersa), die zur Gattung der Manteltiere (Tunicaten) gehören [19], das Vanadium in speziellen Blutzellen, den sogenannten Vanadocyten, anreichern [20]. Daher findet sich Vanadium im Erdöl und zwar in Form von Vanadylporphyrinen [21]. Auch Fliegenpilze (Amantia muscaria) vermögen Vanadium in Form von Amavadin anzureichern [19, 22]. Es sind heute viele Enzyme bekannt, welche im aktiven Zentrum Vanadium enthalten [23]. Vom Menschen müssen 1-2 mg Vanadium pro Tag aufgenommen werden. Sicher ist, dass Vanadium Karies vermindert, ferner hat es auch eine Steuerungsfunktion im Herzmuskel, und es aktiviert das Enzym Adenylat-Cyclase [2].

---

Ferrovanadium ist eine Legierung mit einem Vanadiumanteil von etwa 50 %. Sie wird bei der Herstellung von Spezialstählen verwendet, der Vanadiumanteil im Endprodukt liegt zwischen 0.5 und 5 %. Vanadiumstähle sind feinkörnig und verschleißfest, sie eignen sich daher sehr gut zur Herstellung von Federn oder Werkzeugen [1c]. Vanadiumoxide dienen bei Oxidationsvorgängen als Katalysatoren [24], sie werden unter anderem bei der Herstellung von Schwefelsäure sowie bei der Rauchgasentstickung als heterogene Katalysatoren eingesetzt [1c]. Polyoxovanadium-organophosphat-Cluster kommen in vielen unterschiedlichen Schichtstrukturen vor. Es handelt sich dabei um Verbindungen, die aufgrund ihrer Fähigkeit, Gastmoleküle einzulagern, auf ihre Verwendbarkeit als Katalysatorträger getestet wurden. [25]. Lösliche Vanadiumkomplexe eignen sich als homogene Katalysatoren bei verschiedenen organischen Prozessen, z.B. bei der Polymerisation von Methylmethacrylat [26].

Vom Vanadium gibt es eine weitaus größere Anzahl metallorganischer Verbindungen als von den beiden schwereren Homologen Niob und Tantal. Das anschließende Kapitel gibt einen Überblick über die metallorganische Chemie des Tantals. Die vorliegende Arbeit enthält einen bescheidenen Beitrag zur metallorganischen Chemie dieses Elements, mit dessen Hilfe die noch vorhandenen großen Lücken verkleinert werden sollen.

---

## 2 Literaturübersicht und Aufgabenstellung

### 2.1 Allgemeines zu Übergangsmetallkomplexen

Verbindungen von Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen stellen im Grunde nichts Außergewöhnliches dar, denn die meisten Übergangsmetalle kommen in der Natur in Form von Oxiden, Carbonaten oder Sulfiden vor. Struktur und Zusammensetzung von Übergangsmetallkomplexen können jedoch erst seit Mitte der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts genauer untersucht werden. Erst zu diesem Zeitpunkt waren spektroskopische und röntgenographische Methoden soweit entwickelt, dass systematische Studien möglich wurden.

Übergangsmetall-Schwefel-Verbindungen sind seit etwa 30 Jahren interessant, denn derartige Verbindungen stellen einerseits aktive Zentren in verschiedenen Proteinen dar, andererseits sind sie für eine wachsende Anzahl katalytischer Prozesse von Bedeutung [27]. Als Beispiel sei hier die Entschwefelung fossiler Brennstoffe genannt, bei der Metallsulfide eine große Rolle spielen. Die entscheidenden Reaktionen laufen dabei an der heterogenen Metallsulfidoberfläche ab. Grundlagenforschung an löslichen Modellverbindungen vergleichbarer Struktur ist daher essentiell für das Verständnis dieser Vorgänge [28]. Auch das Interesse an Polychalkogenid-Liganden hat in den letzten 30 Jahren deutlich zugenommen.

Dazu gibt es eine beachtliche Anzahl von Übersichtsartikeln [29]. Ein neueres Anwendungsgebiet für metallorganische Verbindungen ist die sogenannte Hydrodenitrierung (HDN), bei der stickstoffhaltige organische Verbindungen aus Rohölprodukten katalytisch beseitigt werden. Dafür werden stickstoffhaltige Verbindungen wie z. B. Metallapyridin-komplexe benötigt [30]. Von wachsendem Interesse war in den vergangenen 10-15 Jahren ferner auch die Darstellung von metallorganischen Verbindungen, welche Nitridobrücken zwischen Übergangsmetallen und Hauptgruppenelementen enthalten. Im Vordergrund stehen dabei Phosphor und Silizium. Bei der Synthese neuartiger Phosphoraniminato- und Silylimido-Komplexe haben sich besonders die Arbeitsgruppen um K. Dehnicke und J. Strähle [31, 32, 33] verdient gemacht.

Die räumliche Situation, in der sich ein Metallatom auf einer heterogenen Katalysatoroberfläche befindet, kann simuliert werden. Es muss also nicht jedes Mal eine entsprechende Modellverbindung auf eine Feststoffoberfläche aufgetragen werden. Eine Seite



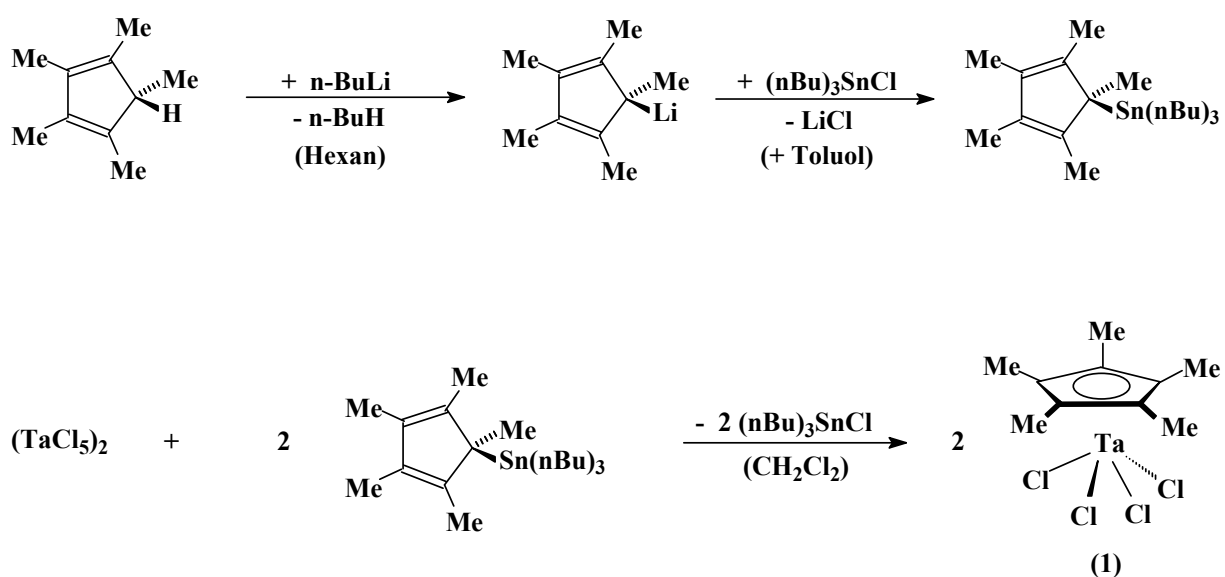
des Metallatoms kann abgeschirmt werden, und zwar mittels eines möglichst fest koordinierten Hilfsliganden. Solche Verbindungen werden als Halbsandwichkomplexe bezeichnet. Eine ausreichende Abschirmung wird dabei durch räumlich anspruchsvolle Ringsysteme wie Cyclopentadienyl (Cp) oder Hydrido-tris(N-pyrazolyl)borat (Tp) erreicht. Das Metallatom ist durch die Bindung an einen solchen Liganden zweidimensional fixiert. Bei einem einzelnen Metallatom auf einer Festkörperoberfläche ist die Situation ähnlich, und alle Reaktionen, die an einem Halbsandwichkomplex durchgeführt werden, finden nun in einem räumlich begrenzten und abgeschirmten Bereich der Koordinationssphäre des Zentralmetalls statt.

Die vom  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Ring (Cp) abgeleiteten Liganden können verschiedene organische Reste (z.B. Me, Et, *t*Bu) als Substituenten enthalten. Die höchstsubstituierte Verbindung in dieser Reihe ist  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl (Cp\*). Dieser Ligand ist durch die fünf Methylgruppen am Ringsystem raumerfüllender als die unsubstituierte Stammverbindung Cp. Deshalb sind Cp\*-Metallkomplexe im Vergleich zu den analogen Cp-Metallkomplexen beständiger, in organischen Solvenzien besser löslich, und sie lassen sich besser kristallisieren.

## 2.2 Halbsandwichkomplexe des Tantals

Halbsandwichkomplexe mit Tantal als Zentralatom sind in weitaus geringerer Anzahl bekannt als die entsprechenden Niob- und vor allem die Vanadiumkomplexe. Ein Grund dafür ist sicherlich die Verfügbarkeit der für die Synthese neuartiger Metallkomplexe notwendigen Ausgangsverbindungen. In der Regel werden als Edukte die Halbsandwich-Metallhalogenide, -oxohalogenide und -carbonyle eingesetzt. Bereits 1954 synthetisierte E.O. Fischer und W. Hafner die Verbindung  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  aus  $\text{Cp}_2\text{V}$  und Kohlenmonoxid [34]. Die Zahl der bekannten Komplexe, die das CpV-Fragment enthalten, ist deutlich größer als die der übrigen Halbsandwichkomplexe der 5. Gruppe. Auch  $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$  kann relativ einfach hergestellt werden [35], dagegen ist die Darstellung der analogen Tantalverbindung  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$  aufwendiger. Sie gelingt durch reduzierende Hochdruckcarbonylierung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) bei 400 bar [36]. Es sind also spezielle Hochdruckapparaturen erforderlich, die ein Arbeiten bei mehr als 400 bar ermöglichen.

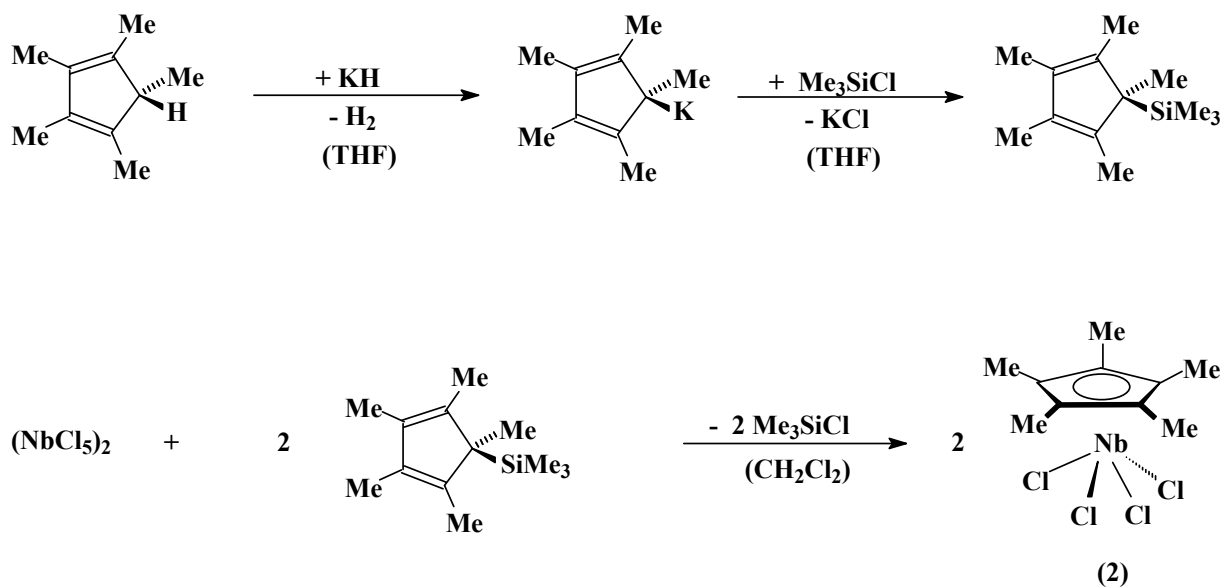
Die wichtigste Ausgangsverbindung für die Synthese neuer Tantal-Halbsandwichkomplexe ist das oben bereits erwähnte Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**). Es wurde erstmals von R.R. Schrock im Jahre 1979 erwähnt [37]. In unserer Arbeitsgruppe wurde diese Ausgangsverbindung nach einem Verfahren dargestellt, welches von R. D. Sanner im Jahre 1982 erstmals durchgeführt worden war [38]. Es verläuft über Pentamethylcyclopentadienyl-tributylstannan als Zwischenstufe nach folgendem Schema:



**Abb. 1:** Synthese der Ausgangsverbindung Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) [38]

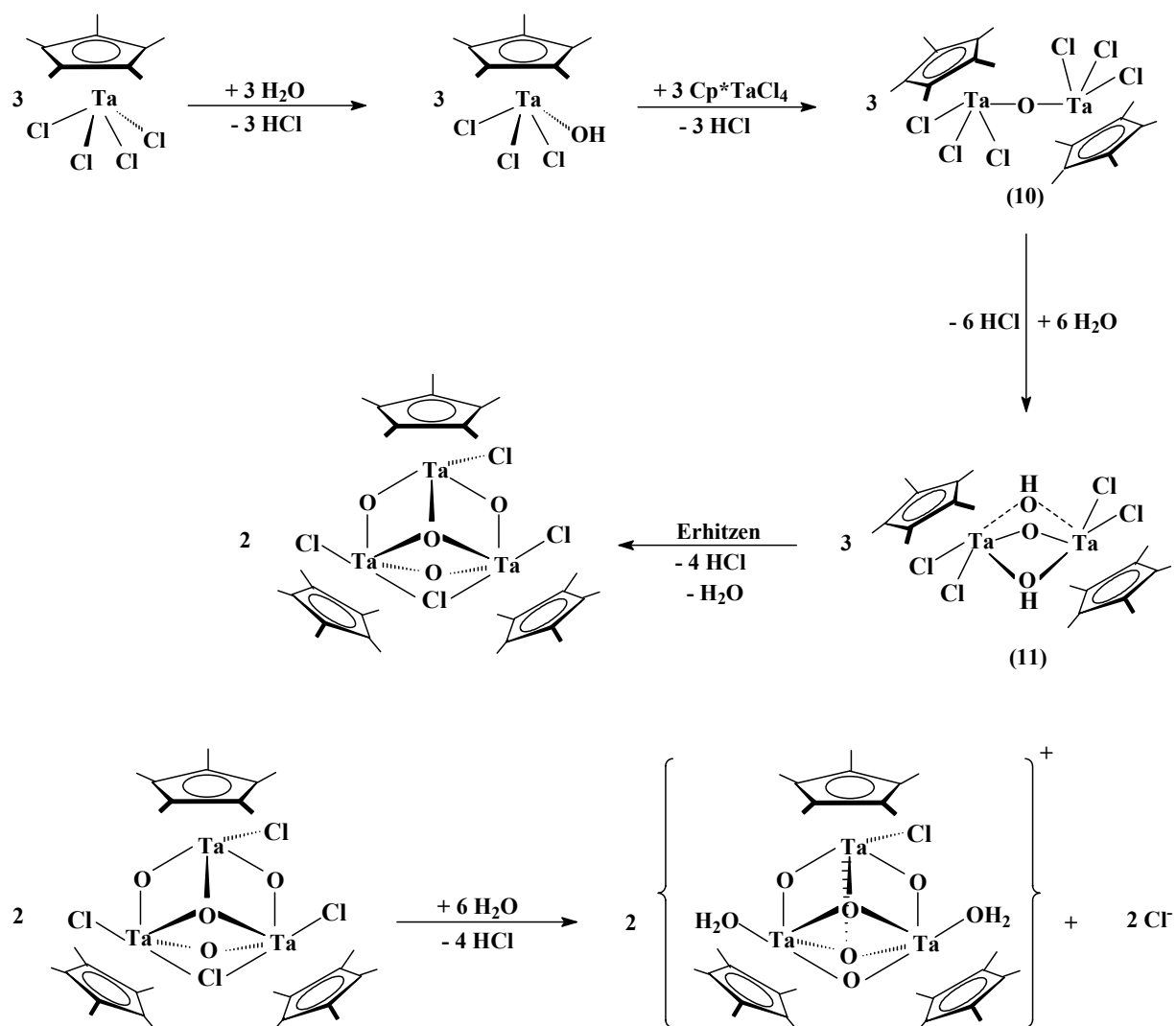
Die Abkürzung Me steht für die Methylgruppen des Cp\*-Ringliganden. Zur besseren Übersicht werden diese Methylgruppen häufig nur durch Valenzstriche symbolisiert.

Die Synthese der analogen Niobverbindung Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**) verläuft ähnlich [39]. Anstelle von Cp\*Sn(*n*Bu)<sub>3</sub> kann hier das weniger reaktive Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylsilan als Zwischenstufe verwendet werden.



**Abb. 2:** Synthese der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) [39]

Neben den reinen Halbsandwich-Metallhalogeniden des Niobs und des Tantal sind auch Oxohalogenide bekannt. Sie bilden sich durch partielle Hydrolyse der beiden luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Ausgangskomplexe  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) [40, 41, 42, 43]. Dabei entstehen zwei- oder dreikernige Halbsandwichkomplexe, die stets Sauerstoffbrücken enthalten. G. L. Geoffroy und A. L. Rheingold untersuchten die Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  systematisch [40, 41] und konnten mehrere Produkte isolieren. An einigen dieser Komplexe konnten Röntgenstrukturanalysen durchgeführt werden. Es handelt sich um zwei- und dreikernige Tantal-Oxid-Cluster-Verbindungen der Zusammensetzungen  $[(\text{Cp}^*\text{TaCl}_2)(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**11**),  $\text{Cp}^*_3\text{Ta}_3\text{O}_4\text{Cl}_4$  und  $[\text{Cp}^*_3\text{Ta}_3\text{O}_5\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ . Die stufenweise partielle Hydrolyse lässt sich nach folgendem Schema formulieren [40, 41] :



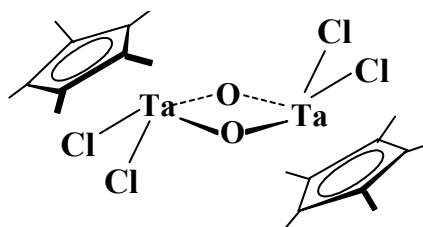
**Abb. 3:** Stufenweise Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) [40, 41]

Der zweikernige Komplex  $(\text{Cp}^*\text{TaCl}_3)_2(\mu\text{-O})$  (**10**) selbst konnte nicht kristallisiert werden. Er ließ sich jedoch in das Hexamethylderivat  $(\text{Cp}^*\text{TaMe}_3)_2(\mu\text{-O})$  (**10a**) überführen, für das auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte [40].

Diese Hydrolysereaktionen verlaufen bei  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) nahezu analog. Sie wurden von P. Royo und H.W. Roesky unabhängig voneinander untersucht [42, 43]. Es wurden Kristallstrukturen der beiden dreikernigen Niob-Oxid-Clusterverbindungen der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*_3\text{Nb}_3(\mu_2\text{-O})_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-Cl})\text{Cl}_3$  und  $[\text{Cp}^*_3\text{Nb}_3(\text{OH}_2)_2(\mu_2\text{-O})(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O})_2(\mu_3\text{-O})\text{Cl}]\text{Cl}$  erhalten. Die zweitgenannte Verbindung ist mit der homologen Tantalverbindung isomorph.

Bei der erstgenannten Verbindung kann diese Aussage nicht zweifelsfrei getroffen werden, da die Struktur der entsprechenden Tantalverbindung aufgrund von Fehlern im Kristall nur teilweise gelöst werden konnte.

Eine weiteres Halbsandwich-Oxohalogenid soll an dieser Stelle Erwähnung finden. Im Arbeitskreis von V.C. Gibson wurde erstmals  $\text{Cp}^*\text{TaOCl}_2$  (**11a**) dargestellt [44]. Als Edukt wurde dabei  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  eingesetzt, und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $\text{CO}_2$  zur Reaktion gebracht. Aufgrund der spektroskopischen Daten wurde in diesem Fall eine dimere Struktur mit Sauerstoffbrücken angenommen.



**Abb. 4:** Strukturvorschlag für  $\text{Cp}^*\text{TaOCl}_2$  (**11a**) [44]

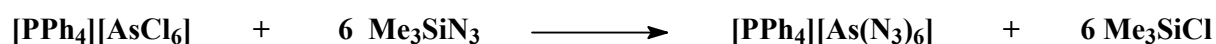
### 2.3 Azidometallate und Metallazide

In der vorliegenden Arbeit waren Halbsandwich-Azido-Komplexe von besonderem Interesse. Azide wurden vor über 100 Jahren von Curtius entdeckt [45]. Das Interesse an diesen Verbindungen ist bis heute ungebrochen, obwohl es sich um eine Verbindungsklasse handelt, die äußerst reaktive, auch explosive Verbindungen umfasst. Nun ist allgemein bekannt, dass ionogen aufgebaute Azide wie die der Alkali- und Erdalkalimetalle nicht zu Explosionen neigen. Kovalent gebundene Azide sind dagegen häufig schlag- und stoßempfindlich. Dieses Verhalten kann durch die unterschiedliche Bindungssituation erklärt werden. Im symmetrisch gebauten Azidion sind die beiden terminalen Stickstoffatome gleichmäßig stark mit einer Bindungsordnung von ca. 2 an das zentrale Stickstoffatom gebunden. Bei kovalenten Verbindungen ist die endständige N-N-Bindung dagegen stärker, und somit ist die exotherme Bildung von elementarem Distickstoff vorprogrammiert. Treibende Kraft hierfür ist die hohe Bildungsenthalpie des  $\text{N}_2$ -Moleküls. Die Bindungsenthalpie nimmt überproportional mit dem Bindungsgrad zu (NN-Einfachbindung:

159 kJmol<sup>-1</sup>; NN-Doppelbindung: 466 kJmol<sup>-1</sup>; NN-Dreifachbindung: 946 kJmol<sup>-1</sup>). Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu allen anderen Elementen mit Ausnahme von Sauerstoff.

Unter diesen Umständen ist es schon erstaunlich, dass in jüngster Zeit neue, sehr stickstoffreiche kovalente Verbindungen von verhältnismäßig hoher Stabilität dargestellt werden konnten. Dazu zählen einerseits Halbsandwich-Azidokomplexe, über die in dieser Arbeit noch ausführlicher berichtet werden wird, andererseits Azidometallate [46-48] und Pentaazoniumsalze wie [N<sub>5</sub>]<sup>+</sup>[AsF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> [49].

Azidometallate sind schon seit längerer Zeit bekannt, die Zahl röntgenographisch charakterisierter Verbindungen ist jedoch vergleichsweise gering. Zur Herstellung solcher Salze wurden bisher die entsprechenden Chlorometallate mit Natrium- oder Silberazid zur Reaktion gebracht. Nachteil bei diesem Verfahren war die Unvollständigkeit der Reaktion. Oftmals wurden nicht alle Chloroliganden gegen Azidoliganden ausgetauscht. Deshalb wird in neuerer Zeit Trimethylsilylazid als Azid-übertragendes Reagenz eingesetzt [46, 47]. So gelang vor kurzem Th. M. Klapötke [46] und K. Dehnicke [47] die Darstellung von Salzen mit den Hexaazidometallat-Anionen [As(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> und [Pt(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> gemäß folgender Gleichung:



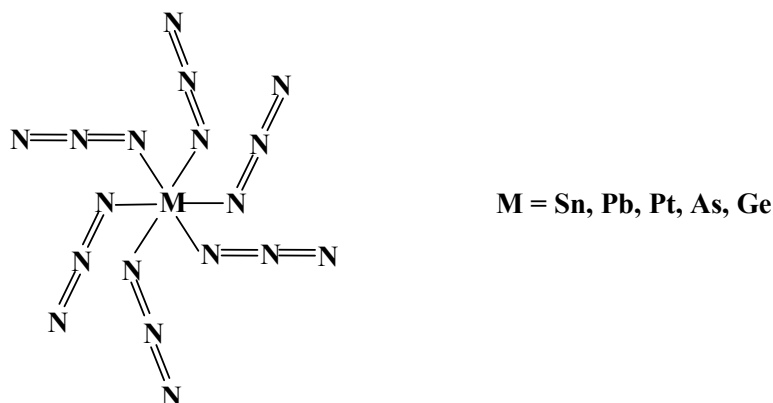
Für die Stabilität der gebildeten Verbindungen ist vor allem die Wahl des Kations entscheidend. Schon in den 60er Jahren des 20. Jahrhunderts erkannten W. Beck et al., dass großvolumige Kationen wie [PPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> oder [AsPh<sub>4</sub>]<sup>+</sup> stabilisierend auf die Azidometallate wirken [50], so dass sie gefahrlos handhabbar werden. Offenbar sind die Anionen im festen Zustand räumlich genügend voneinander isoliert, so dass die Aktivierungsbarriere für die Zersetzung relativ hoch ist. Der Stabilisierungseffekt tritt jedoch nicht immer auf. K. Dehnicke et al. [47] konnten zeigen, dass [AsPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Pt(N<sub>3</sub>)<sub>6</sub>] dieser Regel folgt, aber das azidärmere [AsPh<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[Pt(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] explosiv ist, weil die Azidogruppen des Anions entlang einer kristallographischen Achse direkt benachbart sind.

Aufgrund der durch die großvolumigen Kationen zumindest teilweise herabgesetzten Reaktivität dieser Substanzklasse sind nun Strukturuntersuchungen der ansonsten kaum

handhabbaren Polyazidometallat-Anionen möglich. So kann durch  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie belegt werden, dass die Azidoliganden kovalent an das Zentralatom gebunden sind. Im IR- und im Raman-Spektrum wird eine symmetrische und eine antisymmetrische Valenzschwingung der Azidogruppe beobachtet, was die kovalente Bindung an das Zentralatom beweist. Ferner können Einkristalle gezüchtet und auf ihre Struktur untersucht werden.

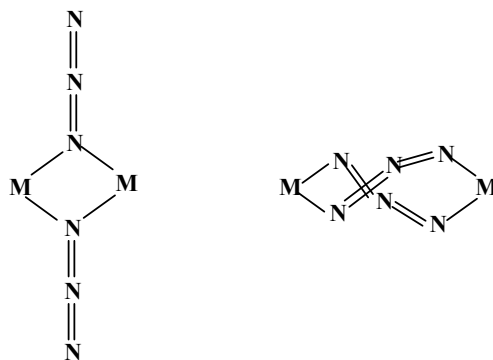
Bisher ist schon eine ganze Reihe von Anionen mit zwei bis sechs Azidoliganden röntgenographisch charakterisiert worden. Im einfachsten Anion, dem Hydrogendiazid ( $[\text{H}(\text{N}_3)_2]^-$ ), liegt eine asymmetrische und nahezu lineare N-H-N-Brücke vor, wobei die Azidoliganden einen Diederwinkel von  $66^\circ$  zueinander einnehmen [51]. In  $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$  sind die Azidogruppen, ähnlich wie in  $[\text{I}(\text{N}_3)_2]^-$ ,  $C_2$ -symmetrisch angeordnet [52]. In den Anionen mit 4 Azidoliganden sind die Zentralatome entweder quadratisch planar ( $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [47],  $[\text{Cu}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [53],  $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [54],  $[\text{Au}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [55]), oder tetraedrisch ( $[\text{Zn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [56],  $[\text{Mn}(\text{N}_3)_4]^{2-}$  [57]) koordiniert.

Sind 5 Azidoliganden vorhanden, so findet sich erwartungsgemäß eine trigonal bipyramidale Anordnung ( $[\text{Fe}(\text{N}_3)_5]^{2-}$  [58]). Bei sechsfacher Koordination tritt eine oktaedrische Anordnung auf ( $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [59],  $[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [60],  $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [47],  $[\text{As}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [46],  $[\text{Ge}(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [48]). Die Azidoliganden sind dabei stets gewinkelt angeordnet:



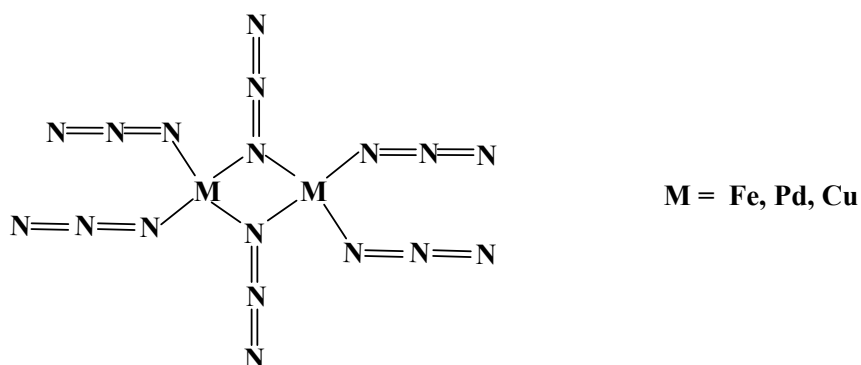
**Abb. 5:** Struktur der Hexa(azido)-metallate

Azidoliganden können auch zwei Metallatome miteinander verbrücken. Daraus resultieren dann zwei- und höherkernige Komplexe. Es gibt zwei Arten von Verbrückung, nämlich die 1,1-Azidverknüpfung und die 1,3-Azidverknüpfung gemäß folgendem Schema:



**Abb. 6:** Bekannte Arten der Verbrückung der Azidoliganden

Für zweikernige Azidometallate sind bisher nur wenige Beispiele bekannt. Bei den Anionen  $[\text{Fe}_2(\text{N}_3)_{10}]^{4-}$  [61],  $[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [62] und  $[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_6]^{2-}$  [63] tritt ausschließlich die 1,1-Verknüpfung auf:



**Abb. 7 :** Struktur der zweikernigen Azidometallate

Im Gegensatz zu den Metallaziden sind die dimeren Azidometallate auch in Lösung beständig. Bei den vielkernigen, kettenförmigen Azidometallat-Anionen  $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_3]^{-}\}_n$ ,  $\{[\text{Cd}(\text{N}_3)_4]^{2-}\}_n$  und  $\{[\text{Cd}_3(\text{N}_3)_{14}]^{8-}\}_n$  sind die Metallatome in der gleichen Weise miteinander verknüpft wie in Abbildung 7 gezeigt [64]. Das ebenfalls kettenförmige Anion  $\{[(\text{Cu}(\text{N}_3)_3)^{-}]\}_n$  weist zusätzlich eine 1,3-Azidverknüpfung auf [65], und bei  $\{[\text{Co}_3(\text{N}_3)_8]^{2-}\}_n$  liegen Ketten aus kondensierten Einheiten gemäß Abbildung 7 vor, die zusätzlich über 1,3-Azidverknüpfungen zu Schichten verbunden sind [66]. Auch für eine dreidimensionale Verknüpfung gibt es ein Beispiel: Im  $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)_3]^{-}\}_n$  liegt eine Struktur vor, die mit dem



Perowskitgitter vergleichbar ist und 1,3-Azidverknüpfungen zwischen den Mn-Atomen enthält [64].

Die strukturell gesicherten Beispiele für homoleptische Azidometallate lassen eine große Strukturvielfalt vermuten. Die Verwendung großvolumiger Kationen und die Verbesserung der Synthesemethoden wie der Einsatz von Trimethylsilylazid anstelle von  $\text{NaN}_3$  oder  $\text{AgN}_3$  könnten den Zugang zu neuen Azidometallaten erleichtern.

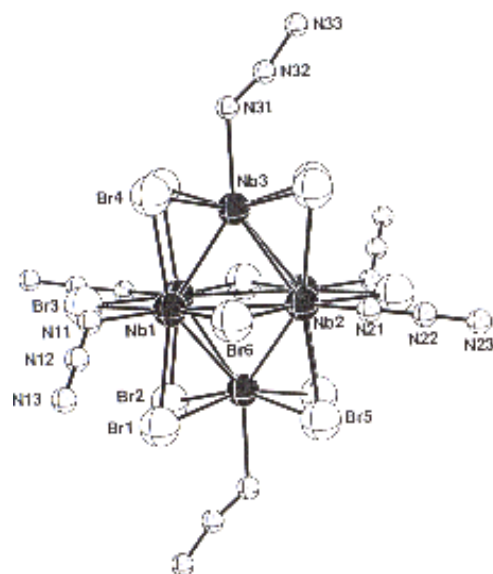
Das erwähnte Stabilitätsprinzip lässt sich auf Kationen übertragen, wenn geeignete großvolumige Anionen verwendet werden. So gelang vor kurzem K. O. Christe et al. die Herstellung der Verbindung  $[\text{N}_5]^+[\text{AsF}_6]^-$  [49]. Das Penta-azonium-Kation ist gewinkelt gebaut und mesomeriestabilisiert; es liegen also keine isolierten N-N- Einfachbindungen vor:



**Abb. 8:** Mesomere Grenzstrukturen des Penta-azonium-Kations  $[\text{N}_5]^+$

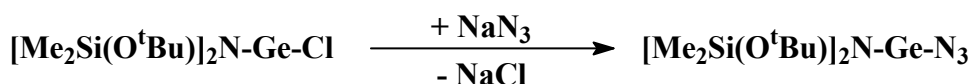
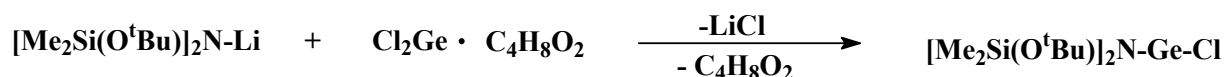
Sowohl die Erhöhung der Stabilität als auch die Synthese eines so ungewöhnlichen Salzes wie  $[\text{N}_5]^+[\text{N}_3]^-$  erscheinen nicht mehr unmöglich, wenn auch berücksichtigt werden sollte, dass in dieser hypothetischen neuen Stickstoff-Modifikation ( $\text{N}_8$ ) ein oxidierendes Kation einerseits und ein reduzierendes Anion andererseits nebeneinander vorliegen. Die hier aufgeführten Beispiele lassen vermuten, dass weitere überraschende Ergebnisse aus dem Bereich der Azid-Chemie zu erwarten sind.

Bisher wurden homoleptische Azidometallate vorgestellt. Das folgende Beispiel zählt nicht zu diesen Spezies, sollte aber an dieser Stelle dennoch nicht unerwähnt bleiben. Es handelt sich um einen oktaedrischen Niobcluster mit sechs terminalen Azidoliganden, der 1994 von H.-J. Meyer dargestellt wurde [67]. Einkristalle der Verbindung  $\text{Rb}_4[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{N}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_2$  wurden röntgenographisch untersucht. Die Struktur enthält  $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ -Anionen, in denen sechs terminale Azidoliganden an den Ecken des oktaedrischen Niobclusters koordiniert sind. Die  $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ -Ionen sind über  $\text{Rb}^+$  und  $\text{H}_2\text{O}$  miteinander verbrückt. Auf Hitze oder mechanischen Druck reagiert diese Substanz explosiv. Abbildung 9 zeigt die Struktur des Metallclusters:

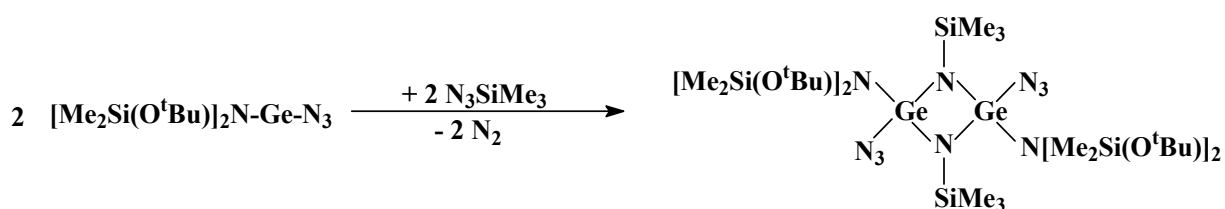


**Abb. 9:** Struktur des Metallclusters  $[\text{Nb}_6\text{Br}_{12}(\text{N}_3)_6]^{4-}$

Vom Germanium sind eine ganze Reihe von Azido-Verbindungen bekannt und in der Literatur beschrieben worden [68-73]. Dabei handelt es sich jedoch durchwegs um Germanium(IV)-azide. Dagegen sind Germanium(II)-azide bis heute relativ selten. A.C. Filippou konnte 1998 ein basenstabilisiertes Germanium(II)-azid  $\text{Tp}'\text{GeN}_3$  darstellen und röntgenographisch vollständig charakterisieren [74]. Vor kurzem wurde von M. Veith ein neues, intramolekular basenstabilisiertes Germanium(II)-azid vorgestellt [75]. Es wird durch Umsetzung des Dioxanaddukts von Germanium(II)-chlorid mit der lithiierten Form des Disilazans  $\{[\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^t\text{Bu})_2\text{N-Li}]_2\}$  zu Aminochlorgermanyln und anschließender Substitution des verbleibenden Chloroliganden durch einen Azidoliganden mittels  $\text{NaN}_3$  gemäß folgenden Gleichungen erhalten:



Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte ermittelt werden, dass Germanium(II)-azid im Festkörper dimer ist, in Lösung dagegen ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form vorliegt. Wird nun zu einer Lösung dieses Germanium(II)-azids in Toluol Trimethylsilylazid im Überschuß dazugegeben, so reagiert es unter Eliminierung von Stickstoff zu Cyclogermazan, das an den Germaniumatomen nach wie vor Azidoliganden trägt. Das Germanium(II)-zentrum wird offensichtlich durch  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$  unter Freisetzung von  $\text{N}_2$  und Entstehung eines Trimethylsilylimido-Liganden zu vierwertigem Germanium oxidiert; anschließend erfolgt Dimerisierung.



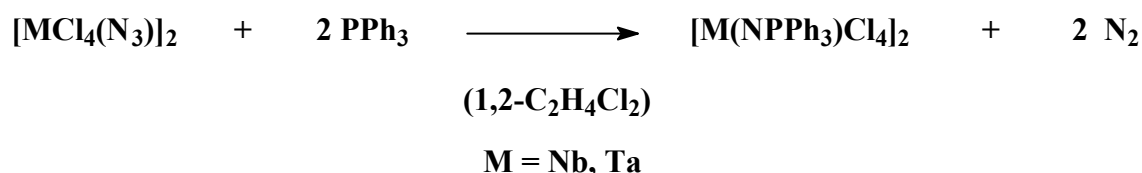
Die monomere Form, das Germa-imin, ist offensichtlich nicht existent, so dass eine [2+2]-Cycloadditionsreaktion zum Cyclogermazan angenommen wird. Dieser Mechanismus ist jedoch spekulativ.

Im folgenden Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit wird ausführlich über die Darstellung und die Charakterisierung von Halbsandwich-Azidokomplexen der Elemente der 5. Gruppe, vorwiegend des Vanadiums und des Tantal, berichtet. Dazu wurden die entsprechenden Chloro-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{VCl}_3$ ,  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  in verschiedenen Mol-Verhältnissen mit Trimethylsilylazid umgesetzt, wodurch ein sukzessiver Austausch der Chloroliganden gegen Azidoliganden erreicht werden sollte.

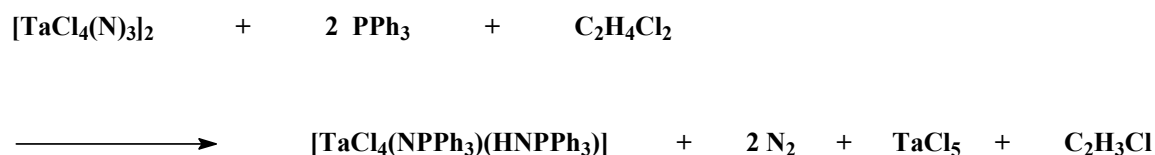
Die so erhaltenen Halbsandwich-Azidokomplexe können als Vorstufen für weitere Reaktionen herangezogen werden. So lassen sich einerseits 2+3-Cycloadditionsreaktionen mit organischen Nitrilen und aktivierten Alkinen durchführen, wobei am Metallatom koordinierte Tetrazol- bzw. Triazolringe erhalten werden, andererseits können aber auch Staudinger-Reaktionen mit Monophosphanen ablaufen, bei denen Phosphoraniminato-Komplexe entstehen. Auch darüber wird in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit berichtet werden.

## 2.4 Phosphoraniminato-Komplexe der Nebengruppenelemente

Phosphoraniminato-Komplexe lassen sich durch die Reaktion von Metallaziden mit organischen Phosphanen unter Freisetzung von molekularem Stickstoff erhalten. Die ersten auf diesem Weg dargestellten Verbindungen konnte bereits 1979 in der Arbeitsgruppe um J. Strähle isoliert und charakterisiert werden [76]. Als Ausgangsverbindungen verwendete er dazu Monoazido-tetrachloro-niob(V) und Monoazido-tetrachloro-tantal(V), beide stellen bei Raumtemperatur sehr stabile Verbindungen dar [77]. Sie wurden mit Triphenylphosphan bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorethan zur Reaktion gebracht, wobei unter Freisetzung von molekularem Stickstoff sofort die Phosphoraniminato-Komplexe  $\text{Cl}_4\text{M}=\text{N}=\text{PPh}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) gebildet werden.

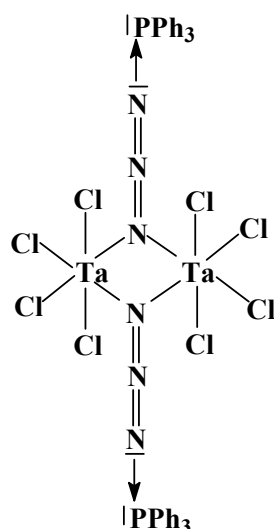


Beim Tantal gibt es allerdings eine Nebenreaktion, die auf das Lösungsmittel zurückzuführen ist. Das Hauptprodukt ist der zweikernige Phosphoraniminato-Komplex  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_4]_2$ , das Nebenprodukt ist ein einkerniger Phosphoraniminato-Komplex, an den Phosphoranimin  $\text{HNPPh}_3$  addiert ist [78]:



Aus dem Solvens 1,2-Dichlorethan wird also ein Äquivalent HCl eliminiert, welches an die Ta=N-Bindung addiert wird und so zur Spaltung des ursprünglich gebildeten zweikernigen Phosphoraniminato-Komplexes führt.

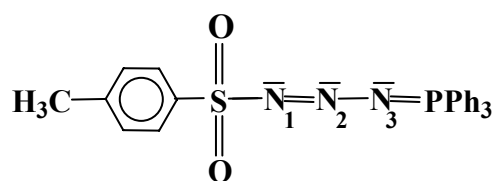
Wird die Reaktion bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt, so entsteht beim Tantal zunächst das intensiv gelb gefärbte „Phosphazid“, das auch als „Staudinger-Addukt“ bezeichnet wird [78]:



**Abb. 10:** Staudinger-Addukt von  $[\text{TaCl}_4\text{N}_3]_2$

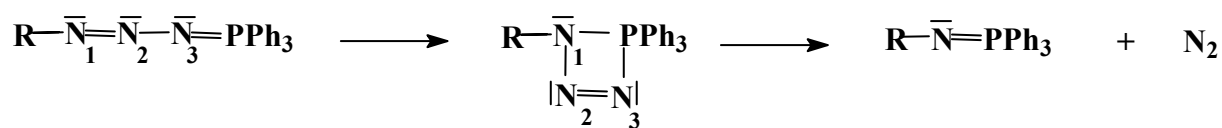
Beim Niob ist dieses Intermediat allerdings weniger beständig, ein Hinweis auf seine kurzzeitige Existenz ist lediglich das vorübergehende Auftreten einer Rotfärbung der Reaktionslösung.

Der Mechanismus der Bildung von Phosphoraniminato-Komplexen aus Übergangsmetall-Aziden ist gesichert: Die primäre Addition eines Triphenylphosphanmoleküls an das N-Atom 3 des Azidoliganden wurde mit Hilfe von  $^{15}\text{N}$ -markiertem p-Toluolsulfonsäureazid bewiesen [79]:



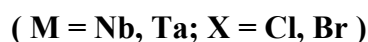
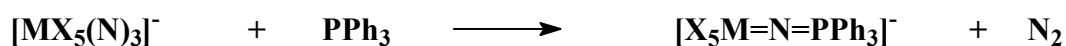
**Abb. 11 :** Triphenylphosphanaddukt von p-Toluolsulfonsäureazid

Ein solches Addukt (Abb.11) konnte in Form des Komplexes  $[\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-N=PPh}_3 \cdot \text{WBr}_2(\text{CO})_3]$  isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden [79]. Die Zersetzung dieses „Phosphazids“ verläuft offensichtlich über die intermediäre Bildung eines Vierrings, aus dem N-Atom 2 und N-Atom 3 in Form von molekularem Stickstoff austritt [80].



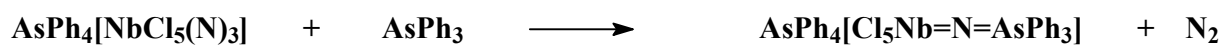
**Abb. 12:** Mechanismus der N<sub>2</sub>-Eliminierung

Triphenylphosphan reagiert auch mit den Pentachloro-Azido-Metallaten ( in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ) und den korrespondierenden Pentabromo-Azido-Metallaten ( in CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ) des Niobs und des Tantals [81, 82].



Als Kation wird das Tetraphenylphosphonium-Ion (PPh<sub>4</sub>)<sup>+</sup> sowie das Tetraphenylarsonium-Ion (AsPh<sub>4</sub>)<sup>+</sup> eingesetzt, weil deren Salze in CH<sub>2</sub>X<sub>2</sub> vollständig löslich sind. Im Falle der Niobverbindungen entweicht sofort molekularer Stickstoff; bei den Tantalverbindungen ist dagegen photochemische Aktivierung erforderlich.

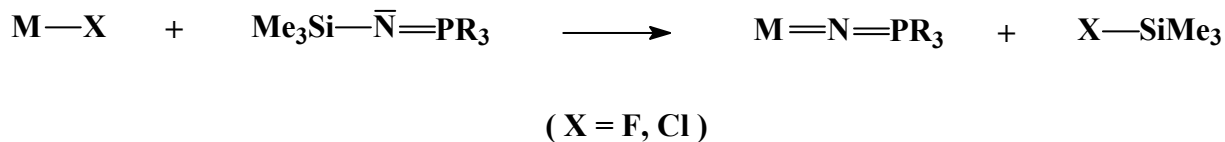
Wird das Tetraphenylarsonium-pentachloro-monoazido-niobat in siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mehrere Stunden bestrahlt, so reagiert dieser sogar mit Triphenylarsan unter Bildung eines Triphenylarsaniminato-Komplexes [82]:



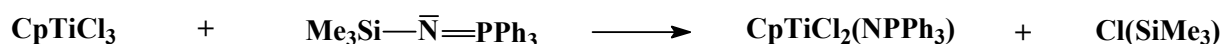
Die Eigenschaften und die spektroskopischen Daten dieses Arsaniminato-Komplexes sind mit denjenigen der analogen Phosphoraniminato-Komplexe nahezu identisch.

Für die Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen werden nicht unbedingt Metallazide oder Azidometallate als Vorstufen benötigt. Sie lassen sich auch durch die Reaktion von Metallhalogeniden mit Iminophosphoranen darstellen. Dabei werden bevorzugt Trimethylsilyl-iminophosphorane eingesetzt. Sie haben den Vorteil, dass bei der Reaktion Trimethylfluorsilan (Me<sub>3</sub>SiF) oder Trimethylchlorsilan (Me<sub>3</sub>SiCl) als Nebenprodukte

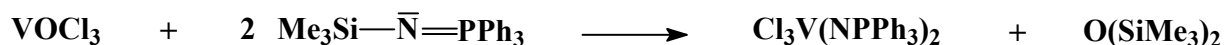
entstehen, die als flüchtige Verbindungen leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Die Reaktion läuft also gemäß folgender Gleichung ab:



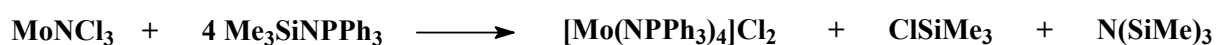
Viele Phosphoraniminato-Komplexe wurden in den letzten 20 Jahren nach diesem Schema hergestellt. In der Arbeitsgruppe um J. R. Dilworth wurden Ende der siebziger Jahre die ersten Verbindungen auf diese Weise erhalten [83]. Es wurde Cyclopentadienyl-titantrichlorid eingesetzt:



Hexamethyldisiloxan  $[\text{O}(\text{SiMe}_3)_2]$  ist in manchen Fällen auch eine gute Abgangsgruppe. So liefert die Reaktion von Vanadium-oxo-trichlorid ( $\text{VOCl}_3$ ) mit Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran das Bis(triphenylphosphoraniminato)vanadium-trichlorid [84]:



K. Dehnicke und J. Strähle gelang 1989 die Darstellung und vollständige Charakterisierung einiger kationischer Phosphoraniminato-Komplexe [85]. Werden die drei Verbindungen Tantalpentachlorid ( $\text{TaCl}_5$ ), Molybdän-nitrido-trichlorid ( $\text{MoNCl}_3$ ) und Wolfram-dioxydichlorid ( $\text{WO}_2\text{Cl}_2$ ) jeweils mit einem 4-fachen Überschuß von Trimethylsilyl-iminophosphoran umgesetzt, so entstehen in guten Ausbeuten das Monokation  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+$  bzw. die beiden entsprechenden Dikationen  $[\text{Mo}(\text{NPPh}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{W}(\text{NPPh}_3)_4]^{2+}$ :

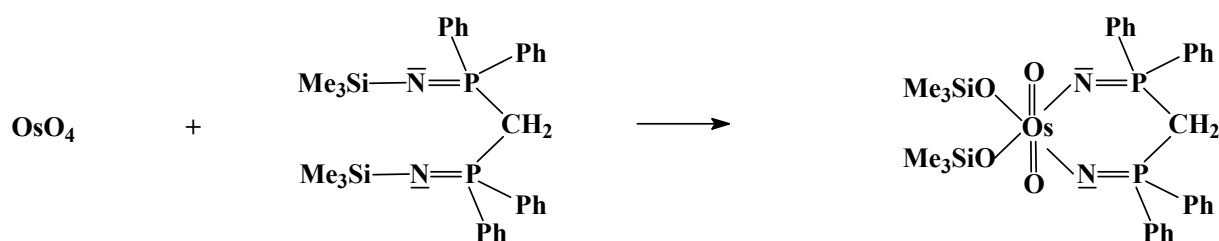


Im Falle der Reaktion von Molybdän-nitrido-trichlorid tritt Tris-(trimethylsilyl)-amin  $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_3]$  als Abgangsgruppe auf, letztendlich wird also ein  $\text{N}^{3-}$ -Ion gegen drei Phosphoraniminat-Ionen  $(\text{NPPh}_3)^-$  ausgetauscht, diese Reaktion ist jedoch eher ein Ausnahmefall.

Obwohl derartige Zwischenverbindungen selten isoliert werden können, dürfte die Entstehung von Phosphoraniminato-Komplexen über die Bildung eines Donor-Akzeptor-Komplexes verlaufen. Eine Ausnahme bildet die isolierte Verbindung  $[\text{TiCl}_4(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3)]$ , welche allerdings nicht vollständig charakterisiert werden konnte [83].

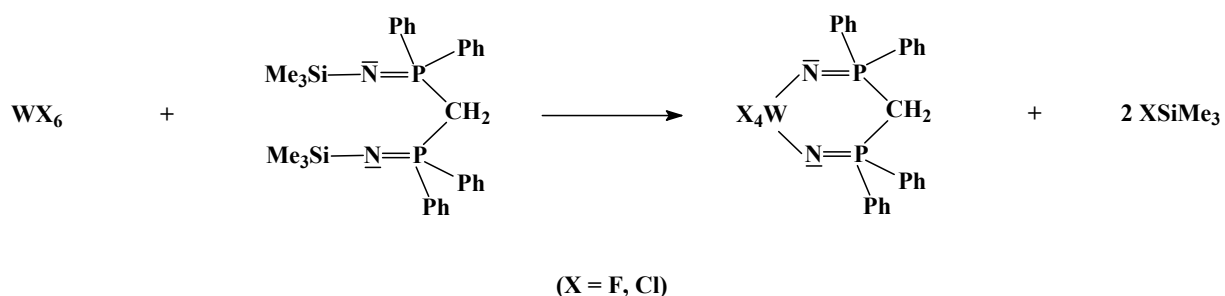
Im Falle der Reaktion von Kupfer(II)chlorid mit Trimethylsilyl-triphenylphosphoran konnte das stabile Addukt  $[\text{CuCl}_2(\text{Me}_3\text{SiNPPh}_3)]_2$  isoliert werden, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde [86].

Die Reaktion von Osmiumtetroxid mit einem bis-trimethylsilylierten Diphosphoran führt zu einer Wanderung der Trimethylsilylgruppen zu den Oxoliganden des Oxids und zur Bildung eines Chelatkomplexes [87]:

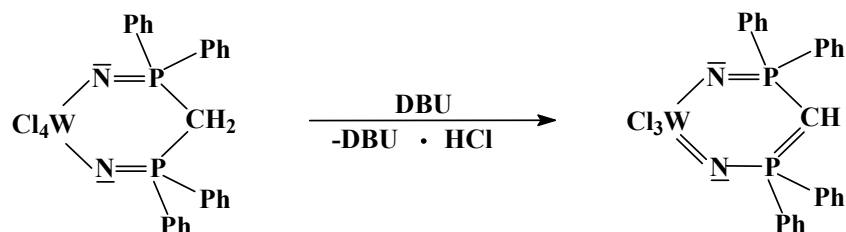


Massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, dass der Chelatkomplex in Lösung dimer ist. Bei der Reaktion von Wolframhexafluorid und Wolframhexachlorid mit dem bis-trimethylsilylierten Diphosphoran entstehen wiederum Chelatkomplexe gemäß folgender Gleichung [88]:

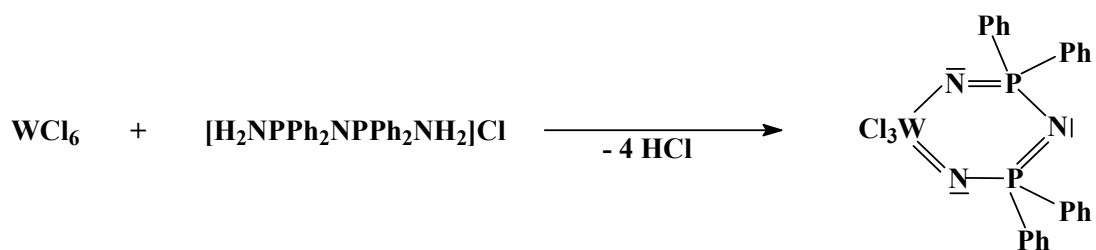




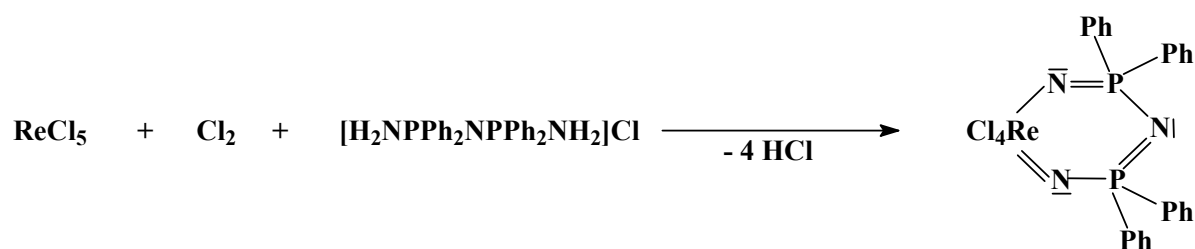
Wird das aus  $\text{WCl}_6$  resultierende Reaktionsprodukt mit der Base DBU [1,8-Diazabicyclo (5.4.0)undec-7-en] behandelt, so wird ein Äquivalent  $\text{HCl}$  abgespalten, und es entsteht ein konjugierter Heterocyclus [88]:



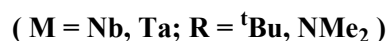
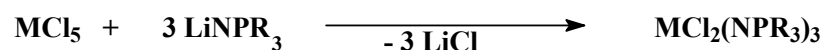
Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Reaktionen des linear gebauten, bifunktionellen Phosphazeniumpsalzes  $[\text{H}_2\text{NPPh}_2\text{NPPh}_2\text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$  mit verschiedenen Metallhalogeniden wie Wolframhexachlorid [89], Wolframhexafluorid und -bromid [90], Niobpentachlorid und Molybdän-nitrid-trichlorid [91], welche zu cyclischen Phosphoran-aminato-Komplexen (Metallacyclen) führen, die im Falle des Wolframs zu dem oben beschriebenen konjugierten Heterocyclus isoelektronisch sind.



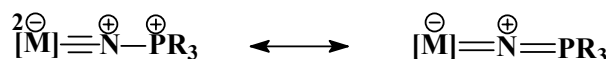
Im Falle von  $\text{VCl}_4$  und  $\text{ReCl}_5$  muss diese Reaktion in Anwesenheit von Chlor durchgeführt werden, um die Metalle in die höchstmögliche Oxidationsstufe zu überführen [89, 92]:



Auch die Reaktionen von Metallhalogeniden mit einem 3-fachen Überschuß des Lithiumderivats  $\text{LiNPR}_3$  führen zu Phosphoraniminato-Komplexen, wie J. Sundermayer et al. 1999 am Beispiel von  $\text{NbCl}_5$  und  $\text{TaCl}_5$  zeigen konnte [93]:



Lineare oder annähernd lineare MNP-Brücken werden hauptsächlich von Metallen in hohen Oxidationsstufen ausgebildet. Sie können am besten durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden [85b]:



**Abb. 13:** Mesomere Grenzstrukturen einer linearen Nitridobrücke

Komplexe, die Metallatome in mittleren Oxidationsstufen enthalten, sind dagegen oft dimer, wobei das Stickstoffatom des Phosphoraniminato-Liganden eine  $\mu$ -verbrückende Funktion einnimmt. Niedrige Oxidationsstufen des Metallkerns führen schließlich zu Verbindungen, in denen das Stickstoffatom  $\mu_3$ -verbrückend wirkt, woraus Strukturen mit einem Heterocubangerüst resultieren [85b]:

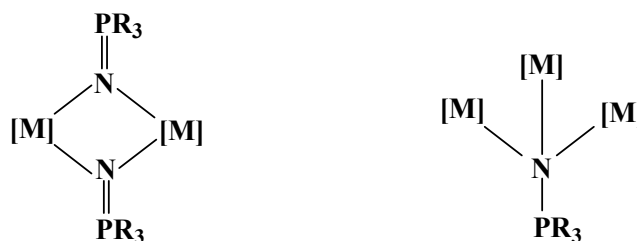
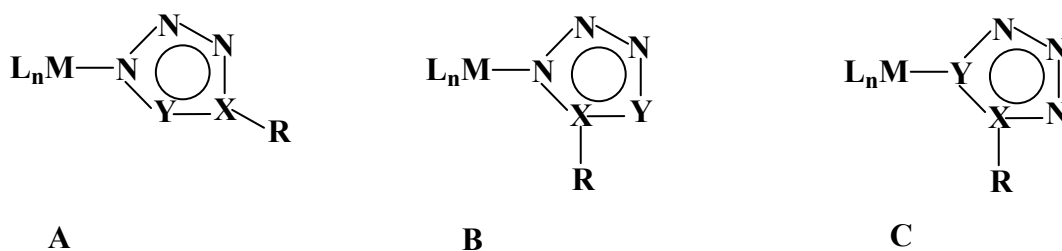


Abb. 14:  $\mu_2$ -N- und  $\mu_3$ -N-verbrückte Strukturen

## 2.5 [2+3]-Cycloadditionsreaktionen koordinierter Azidoliganden mit Cyaniden, Isocyaniden und Alkinen

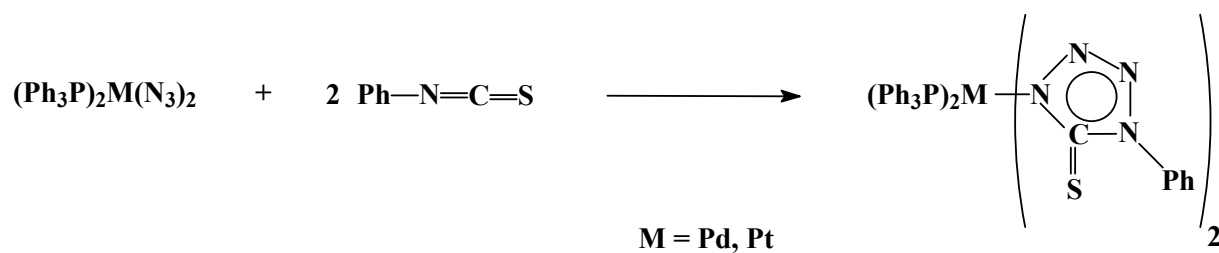
Koordinierte Azidoliganden gehen mit Molekülen, die Mehrfachbindungen enthalten, [2+3]-Cycloadditionsreaktionen ein. So können Nitrile, Isonitrile, Isocyanate, Isothiocyanate, Kohlenstoffdisulfid und Alkine unter Bildung eines fünfgliedrigen Heterocyclus addiert werden. Viele dieser Reaktionen sind in der Arbeitsgruppe um W. Beck [94-102] eingehend studiert worden und von R.F. Ziolo und Z. Dori [103] in einer Übersicht zusammengestellt worden. Mit Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $R-X=Y$  entstehen in der Regel Heterocyclen vom Typ A, B oder C.



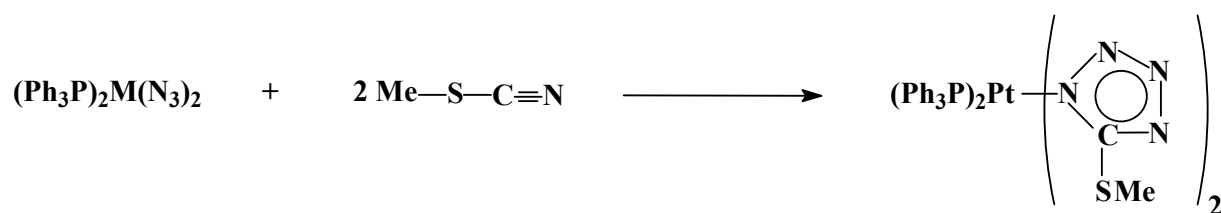
$R-X=Y$  entspricht  $R-C\equiv N$ ,  $R-N\equiv C$ ,  $R'S-C\equiv N$ ,  $R'N=C=S$ ,  $S=C=S$

Abb. 15: Mögliche Isomere bei der [2+3]-Cycloaddition an ein Metallazid

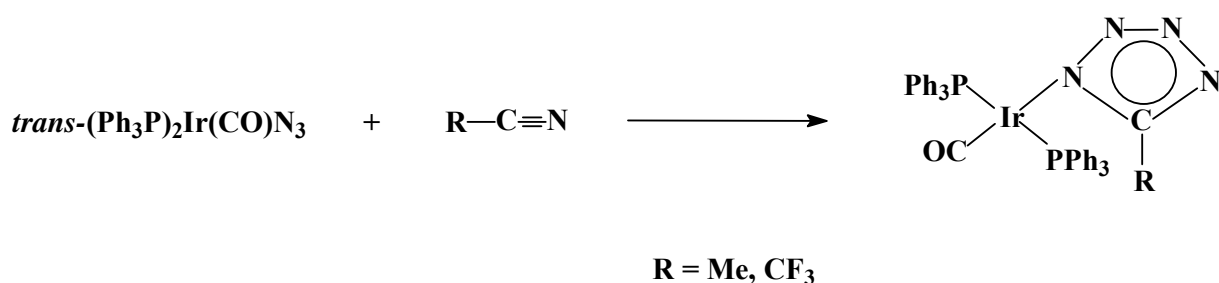
Im Folgenden werden dazu einige typische Beispiele aufgezeigt. Komplexe vom Typ A wurden 1982 in der Arbeitsgruppe von W. Beck dargestellt und charakterisiert [98]. So setzen sich die Di(azido)-bis(triphenylphosphan)-Komplexe  $(Ph_3P)_2M(N_3)_2$  ( $M = Pd, Pt$ ) mit Phenyl- und Methylisothiocyanat zu den Tetrazolinthionato-Komplexen um.



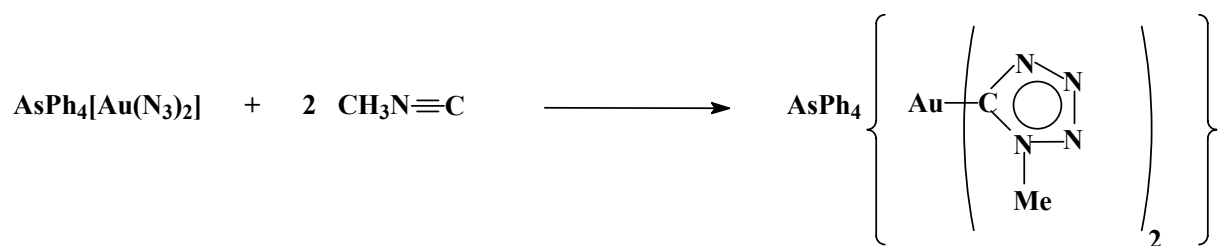
Bei der Reaktion von Methylthiocyanat mit Di-(azido)-bis(triphenylphosphan)-platin(II) entsteht ein Komplex mit zwei 5-(Methylthio)tetrazolat-Liganden gemäß folgender Gleichung:



Ein Tetrazolato-Komplex vom Typ B wird gebildet, wenn Azido-bis(triphenylphosphan)-iridium(I) mit Nitrilen umgesetzt wird [98, 99]. Die Reaktion wurde von W. Beck et al. mit Acetonitril und Trifluoracetonitril durchgeführt [98]:



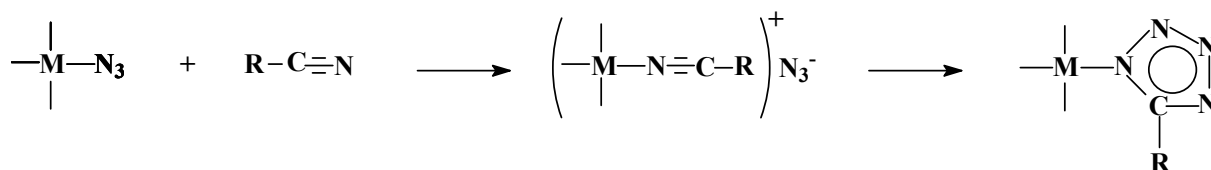
Bereits 1971 wurde in der Arbeitsgruppe von W. Beck ein Tetrazolato-Komplex des einwertigen Goldes synthetisiert [95], der Typ C entspricht. Er wurde durch die Umsetzung des Salzes Tetraphenylarsonium-diazido-aurat(I) mit Methylisonitril gewonnen.



Für die [2+3]-Cycloaddition eines Nitrils an den Azidoliganden können prinzipiell drei Mechanismen diskutiert werden:

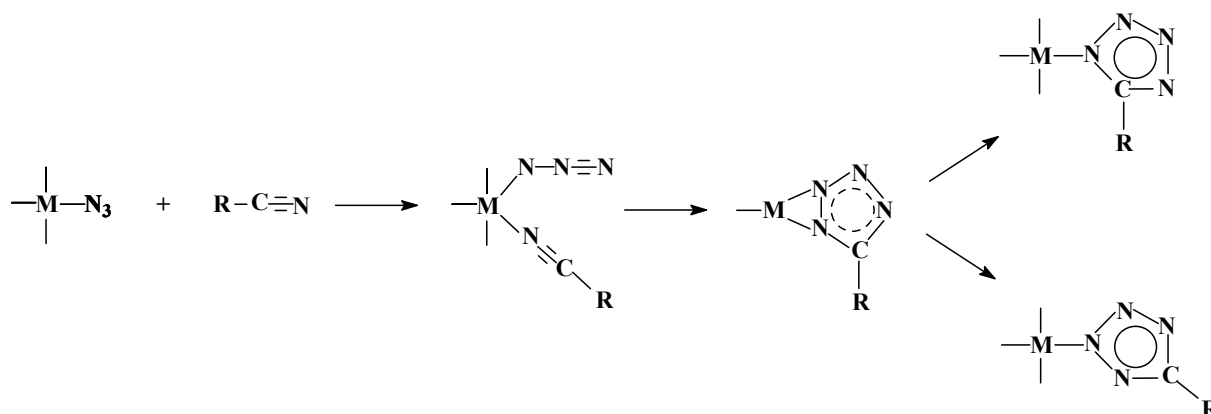
a) Eine Cycloaddition der Nitrile an den Azidoliganden ohne direkte Beteiligung des Metallkerns. Dieser Mechanismus trifft wohl für die Reaktion von koordinativ gesättigten Azidokomplexen, wie z.B. von Azido(chelat)cobalt(III)-Verbindungen [97] zu, die sich lediglich mit elektronenarmen Nitrilen umsetzen. Mit den koordinativ ungesättigten Azido- $d^8$ -Komplexen reagieren dagegen auch Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril unter milden Bedingungen. Die Ringschlussreaktion des freien Azid-Ions mit Acetonitril erfordert dagegen hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten [104].

b) Eine primäre Substitution des Azidoliganden durch ein Nitril und nachfolgende Cycloaddition des Azid-Ions an das aktivierte Nitril:

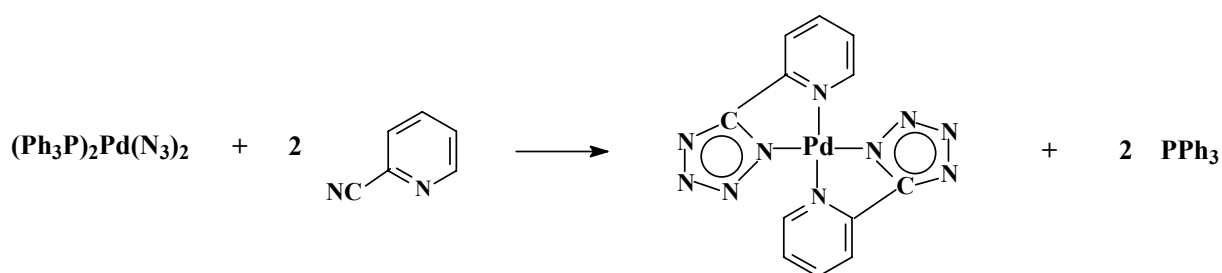


Wenn die ursprüngliche Metall-N(Nitril)-Bindung intakt bleibt, sollte dieser Mechanismus nur zum 1,5-disubstituierten Tetrazolato-Liganden führen. Bei den oben aufgeführten Beispielen kann er aber ausgeschlossen werden, da die Azidokomplexe von Pd(II), Pt(II) und Ir(I) mit Acetonitril stets nur  $N^1$ - und  $N^2$ -gebundene Tetrazole liefert. Eine  $N^1$  nach  $N^2$ -Isomerisierung erfolgt erst bei relativ hohen Temperaturen [96,105].

c) Eine Addition des Nitrils an die koordinativ ungesättigten planaren Azido- $d^8$ -Komplexe von Pd(II), Pt(II) und Ir(I) und anschließende Ringschlussreaktion:

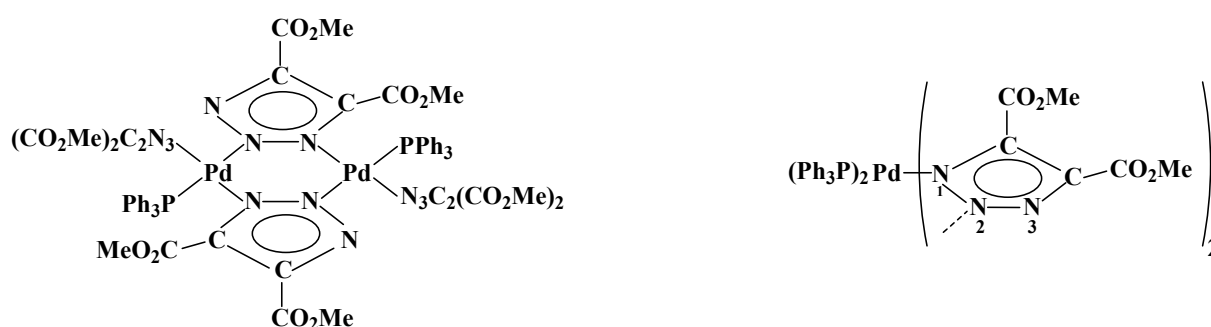


Dieser bereits 1969 von W. Beck et al. vorgeschlagene Mechanismus [94, 95, 106] erscheint für die Reaktion von Nitrilen mit koordinativ ungesättigten Azidokomplexen plausibel. Offensichtlich existiert eine Drei-Zentren-Zwischenstufe am Metall, über die, je nachdem welche der beiden Metall-Stickstoff-Bindungen nun geöffnet wird, 1,5- oder 2,5- substituierte Tetrazolato-Liganden gebildet werden. So lässt sich erklären, dass bei der Reaktion mit Acetonitril direkt die N<sup>1</sup>- und N<sup>2</sup>-Isomeren entstehen. Eine Isomerisierung der gebildeten N<sup>1</sup>- und N<sup>2</sup>-Isomeren erfolgt erst bei höheren Temperaturen [96, 105]. Das Produkt-Verhältnis kann durch elektronische und sterische Einflüsse gesteuert werden. So lässt sich mit funktionalisierten Nitrilen und Isonitrilen, die eine zusätzliche Donorgruppe enthalten, erreichen, dass ausschließlich 1,5-disubstituierte Tetrazolato-Liganden gebildet werden. Zum Beispiel setzten W. Beck et al. 1983 unter anderem Di(azido)-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) mit 2-Cyanopyridin um und erhielten ausschließlich 1,5-Isomere [99].



Durch Cycloaddition von Alkinen an den Azidoliganden von Eisen-, Cobalt-, und Rhodiumverbindungen konnte eine ganze Reihe von Triazolato-Komplexen erhalten werden [97, 107, 108]. Die Reaktion von Di(azido)-bis(triphenylphosphan)-palladium(II) mit dem symmetrischen und im Bezug auf die Ringschlussreaktion aktivierten Alkin Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester liefert unter Abspaltung von Triphenylphosphan einen dimeren

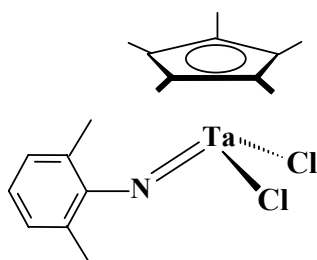
Triazolato-Komplex (Abb.16). Dimere Komplexe mit anionischen Heterocyclen (z. B. Pyrazolat [109, 110, 111], Tetrazolat [103, 108, 112], Thiatriazolthiolat [113, 114] sowie Anionen von 1,2,3,4-Tetrazolin-5-onen und -thionen sowie 1,3-Thiazolin-2-thion [113, 115] als Brücken wurden schon mehrfach beschrieben. Durch Umkristallisieren des Triazolato-Komplexes aus PPh<sub>3</sub>-haltigem Chloroform konnte der monomere Komplex isoliert werden (Abb. 16) [98]. Aus den vorhandenen Daten lässt sich allerdings keine Aussage darüber treffen, ob die endständigen Triazolato-Liganden über N<sup>1</sup> oder N<sup>2</sup> an das Palladiumatom gebunden sind.



**Abb. 16:** Dimerer Triazolato-Komplex des Palladiums und entsprechende monomere Form [98]

## 2.6 Amido- und Imido-Komplexe des Niobs und des Tantal

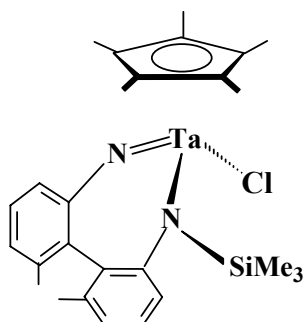
Imido-Komplexe des Typs Cp\*TaCl<sub>2</sub>(=NR) ( R = aromatischer oder aliphatischer Rest) wurden in den Gruppen von V.C. Gibson [116], P. Royo [117, 118, 119], D. E. Wigley [120, 121] und J. Sundermayer [122] untersucht. Als Edukt diente meistens Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**). Anstelle von Cp\* wurde aber gelegentlich auch Ethyl-tetramethyl-cyclopentadienyl (Cp') als Ringligand verwendet, da die Cp'-substituierten Produkte leichter Einkristalle bilden, so dass Strukturaufklärung mittels Röntgenstrukturanalyse möglich wird. Bekannt sind auch Alkylchloro- und Dialkyl-imido-Komplexe; sie werden durch Umsetzung von Dichloro-imido-Komplexen mit Alkylolithiumverbindungen dargestellt [123]. Abbildung 17 zeigt ein Beispiel für einen Dichloro-imido-Tantalokomplex [118].



**Abb. 17:** Der Imido-Komplex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(=\text{NR})$ ,  $\text{R} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$  [118]

Die Chloroliganden dieser Verbindung können durch Reaktion mit Methyljodid gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. An den Tantal-Methylbindungen lassen sich dann Insertionsreaktionen durchführen [117].

Bereits bekannt sind auch Amido-imido-Chelatkomplexe des Tantal. T.D. Tilley et al. haben in den 90er Jahren des 20. Jahrhunderts eine ganze Reihe derartiger Koordinationsverbindungen synthetisieren und charakterisieren können [124]. Zweizählige, stickstoffhaltige Liganden werden mit  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) zur Reaktion gebracht, dabei entstehen Verbindungen des in Abb.18 gezeigten Typs.

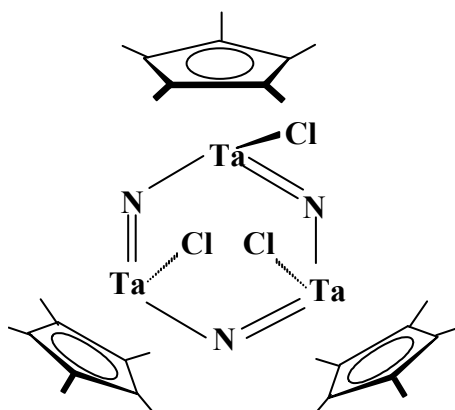


**Abb. 18 :** Struktur eines  $\text{Cp}^*\text{Ta}$ -Chelatkomplexes [124]

J. M. Stryker beschrieb 1997 einen Halbsandwich-allyl-imido-Komplex des Tantal, welcher Ethylen polymerisiert [125]. Bei der Ammonolyse von  $\text{Cp}^*\text{TaMe}_4$  mit  $\text{NH}_3$  entsteht ein Sechsring aus alternierenden  $\text{Cp}^*\text{TaMe}$ -Einheiten und Nitridobrücken; diese Verbindung wurde 1990 von P.T. Wolzanski charakterisiert [126]. Bereits 1988 war es H. W. Roesky gelungen, die analoge Chlorverbindung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N})\text{Cl}]_3$  zu synthetisieren und röntgenographisch zu charakterisieren [127]. Sie wurde durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**)



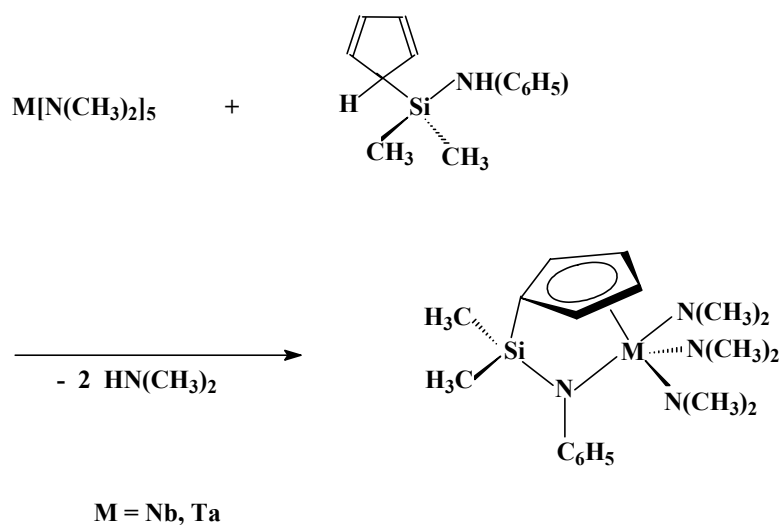
mit Tris(trimethylstannyl)amin erhalten. Als erstes Triaza-trimetallabenzol und als das Trimere eines Metallnitrids erregte sie ein gewisses Aufsehen. Die Struktur dieser Verbindung ist in Abbildung 19 gezeigt. Aus der Vielfalt der Strukturmöglichkeiten, in denen die Metallnitride der frühen Übergangsmetalle auftreten können, wird gefolgert, dass Analogien zwischen diesen Übergangsmetallnitriden und den Phosphazenen existieren. Diese benzolanalogen, cyclischen Trimeren sollten deshalb eigentlich besonders stabil sein [128]. Die Trimeren des Typs  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{N})\text{Cl}]_3$  sind mit  $\text{M} = \text{Nb}$  und  $\text{M} = \text{Ta}$  bekannt.



**Abb. 19:** Struktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N})\text{Cl}]_3$  [127]

Die dreikernige Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N})\text{Cl}]_3$  [127] (Abb.19) ist eine Vorstufe für ein lineares organometallisches Polymer der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N})\text{Cl}]_n$ . Es entsteht durch thermische Ringöffnung und ist in THF oder Xylol löslich. Es ist das erste metallorganische Polymer hoher Stabilität. Die Molmasse ist auf verschiedene Arten ermittelt worden und liegt im Bereich um 40000 [129].

*Ansa*-Metallkomplexe sind für Metalle der IV. Gruppe in größerer Anzahl bekannt. Dagegen wurde die erste Verbindung dieser Art für die Metalle Niob und Tantal erst 1996 von W.A. Herrmann und W. Baratta dargestellt [130]. Abbildung 20 zeigt die Synthese:



**Abb. 20:** Synthese eines *ansa*-Metallkomplexes des Niobs und des Tantal [130]

## 2.7 Aufgabenstellung

Wie aus den vorigen Abschnitten entnommen werden kann, gibt es in der Reihe der Übergangsmetallen zwar eine ganze Reihe von Metallaziden und Azidometallaten, aber bisher sind Verbindungen selten, deren Koordinationssphäre neben terminalen und verbrückenden Azidoliganden auch einen Cp\*-Ringliganden enthalten. Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war daher die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Halbsandwich-Azidokomplexen der Elemente der 5. Gruppe, insbesondere des Tantal, ausgehend von den in guten Ausbeuten zugänglichen Edukten Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**), und der Vergleich mit entsprechenden Vanadiumverbindungen, die in unserer Arbeitsgruppe bereits synthetisiert wurden [138]. Die so erhaltenen neuen Halbsandwich-Azidokomplexe sollten auch in Bezug auf ihre Reaktionsfähigkeit getestet und dabei als Vorstufen für die Synthese von Phosphoraniminato- und Tetrazolato-Komplexen eingesetzt werden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung von Halbsandwich-Phosphoraniminato-Komplexen unter direkter Verwendung der beiden Edukte Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**), die mit Phosphoraniminato-Vorstufen zur Reaktion gebracht werden sollten.

Schließlich wurden Halbsandwich-Amido- und -Imido-Komplexe des Niobs und des Tantal synthetisiert, spektroskopisch charakterisiert und auf ihre Reaktivität untersucht.

### 3 Synthese und Charakterisierung von Halbsandwich-Azidokomplexen

#### 3.1 Azidoderivate von Sandwich- und Halbsandwichkomplexen

Die Darstellung neuer Übergangsmetallkomplexe mit Azidoliganden ist im Bezug auf deren strukturchemische Eigenschaften und die Reaktivität der koordinierten Azidogruppe von aktuellem Interesse [131, 132]. Bisher konnten allerdings nur wenige Azidoderivate von Sandwich- oder Halbsandwichkomplexen synthetisiert werden. Die beiden Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{N}_3)_2$  [133] und  $\text{Cp}_2\text{V}(\text{N}_3)_2$  [134] sind einkernig und enthalten daher ausschließlich terminale Azidoliganden.

Als Modelle für die Diskussion der Metall-Azid-Bindung eignen sich jedoch vor allem zweikernige Übergangsmetallkomplexe, die gleichzeitig terminale und brückenständige Azidoliganden enthalten. Die Anzahl solcher Verbindungen ist allerdings begrenzt. In den dinuklearen (p-Cymol)ruthenium- und (Pentamethylcyclopentadienyl-rhodium-Verbindungen,  $[(\text{p-cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-N}_3)]_2$  [135] und  $[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-N}_3)]_2$  [108], besetzen die Azidoliganden Brücken-Positionen. Sowohl die Palladiumkomplexe  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  [136, 137] und  $(\text{AsPh}_4)_2 \{[\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2\}$  [136, 137, 138] als auch die zweikernigen Halbsandwichkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  ( $\text{M} = \text{Co}$  [139],  $\text{Rh}$  [108]) enthalten dagegen terminale und auch brückenständige Azidoliganden. Eine trinukleare Verbindung,  $[\text{Rh}_3(\mu\text{-dpmp})_2(\text{CO})_3(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]\text{BPh}_4$  ( $\text{dpmp} = \text{PhP}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ ), mit je einem endständigen und einem brückenständigen Azidoliganden, konnte von A.L. Balch et al. 1986 synthetisiert und charakterisiert werden [140].

Bei den bisher bekannten Azidoverbindungen des fünfwertigen Vanadiums handelt es sich offenbar um einkernige Spezies. Die Neutralkomplexe  $\text{VCl}_4(\text{N}_3)$  [141] und  $\text{VOCl}_2(\text{N}_3)$  [142] wurden mit Hilfe von Chlorazid ( $\text{Cl-N}_3$ ) synthetisiert. Auch das Anion  $[\text{V}(\text{O})(\text{N}_3)_4]^{2-}$  im Salz  $(\text{AsPh}_4)_2[\text{V}(\text{O})(\text{N}_3)_4]$  enthält nur terminale Azidoliganden [143].

Von den beiden höheren Homologen Niob und Tantal existierten bislang Komplexe, die entweder ausschließlich endständige oder ausschließlich brückenständige Azidoliganden enthalten. An dieser Stelle sollten die beiden dinuklearen Neutralkomplexe  $[\text{MCl}_4(\mu\text{-N}_3)]_2$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) erwähnt werden, die unter Normalbedingungen stabile, gut handhabbare Verbindungen darstellen und bereits 1974 von J. Strähle et al. publiziert wurden [77]. Das Anion

---

im Salz  $\text{AsPh}_4[\text{TaCl}_5(\text{N}_3)]$  [144] ist ebenso wie der Komplex  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Ta}(\text{N}_3)_3$  [145] einkernig. In diesen Verbindungen liegen Niob und Tantal durchwegs in der Oxidationsstufe +V vor.

### 3.2 Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums

#### 3.2.1 Synthese der Vanadiumkomplexe

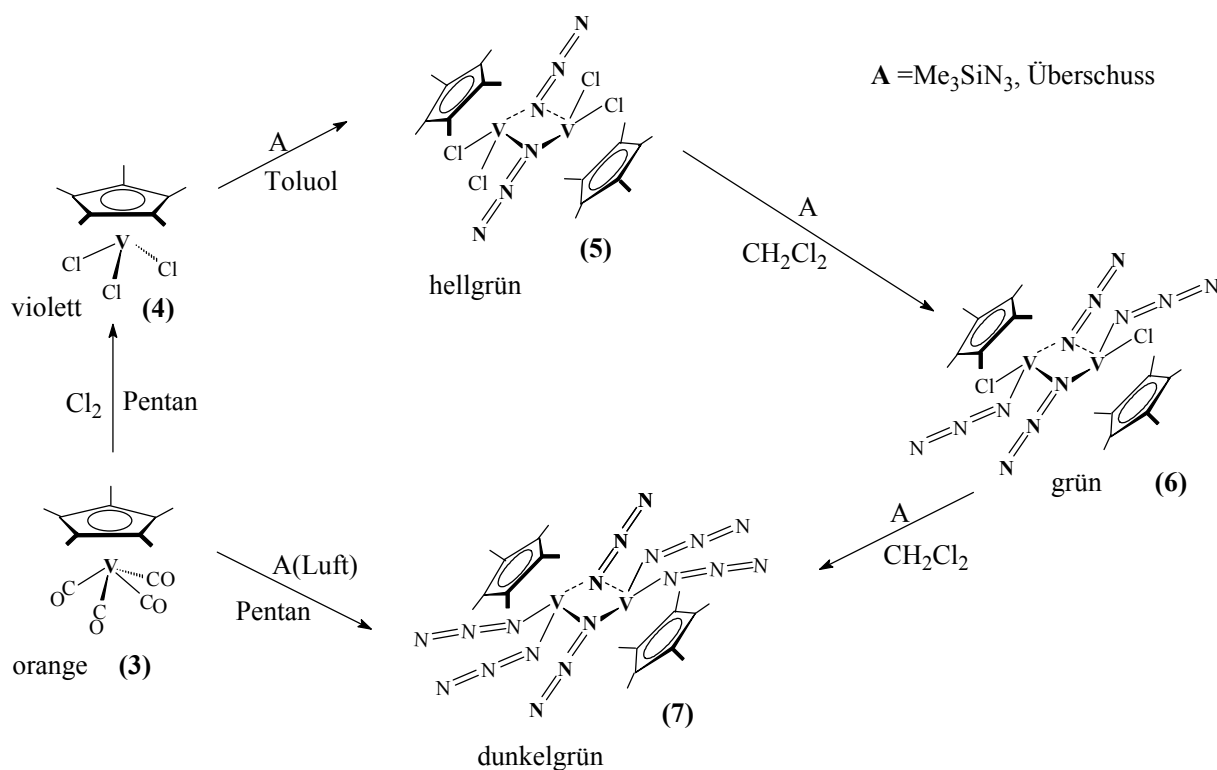
Wird in eine Pentanlösung von  $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$  (**3**) Chlorgas eingeleitet, so erfolgt oxidative Decarbonylierung und es entsteht der violette, paramagnetische Komplex  $\text{Cp}^*\text{VCl}_3$  (**4**) des vierwertigen Vanadiums, der sofort ausfällt. Die überstehende Pentanlösung schützt diese Verbindung vor Spuren von Luftsauerstoff, so dass die Oxidation zum grünen, diamagnetischen  $\text{Cp}^*\text{VOCl}_2$  (**4a**) vermieden werden kann [146].

$\text{Cp}^*\text{VCl}_3$  (**4**) wurde mit überschüssigem Trimethylsilylazid ( $\text{Me}_3\text{SiN}_3$ ) in Lösung umgesetzt. Dabei entstehen paramagnetische, azido-verbrückte Dimere, die mit Hilfe von IR- und Massenspektroskopie charakterisiert werden konnten. Zunächst wird bei der Reaktion von **4** in Toluol als unpolarem Solvens das hellgrüne, azidoverbrückte Monosubstitutionsprodukt  $[\text{Cp}^*\text{VCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**5**) [147] gebildet, das sich in guten Ausbeuten isolieren lässt. Wird dagegen Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet, so läuft die Reaktion sofort bis zum disubstituierten Produkt  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) [147] weiter. Auch die vollständig substituierte Endstufe  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) [147] kann erhalten werden; dazu sind bei Raumtemperatur allerdings längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Substitution der Chloroliganden gegen Azidoliganden verläuft also schrittweise. Mono- und Disubstitutionsprodukt **5** und **6** sind durch gezielte Stöchiometrie und angepasste Reaktionsdauer in akzeptablen Ausbeuten synthetisierbar. Sie reagieren bis zur Endstufe weiter, wenn sie erneut einem Überschuss an Trimethylsilylazid ausgesetzt werden.

Überraschend ist, dass der homoleptische dimere Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) auch entsteht, wenn eine Pentanlösung von  $\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$  (**3**) in einem offenen Gefäß in Gegenwart eines Überschusses von Trimethylsilylazid an Luft gerührt wird [147]. Im Zuge dieser oxidativen Decarbonylierung bildet sich zunächst eine violette, diamagnetische Zwischenstufe, welche noch Trimethylsilylgruppen enthält. Sie konnte jedoch bis jetzt nicht

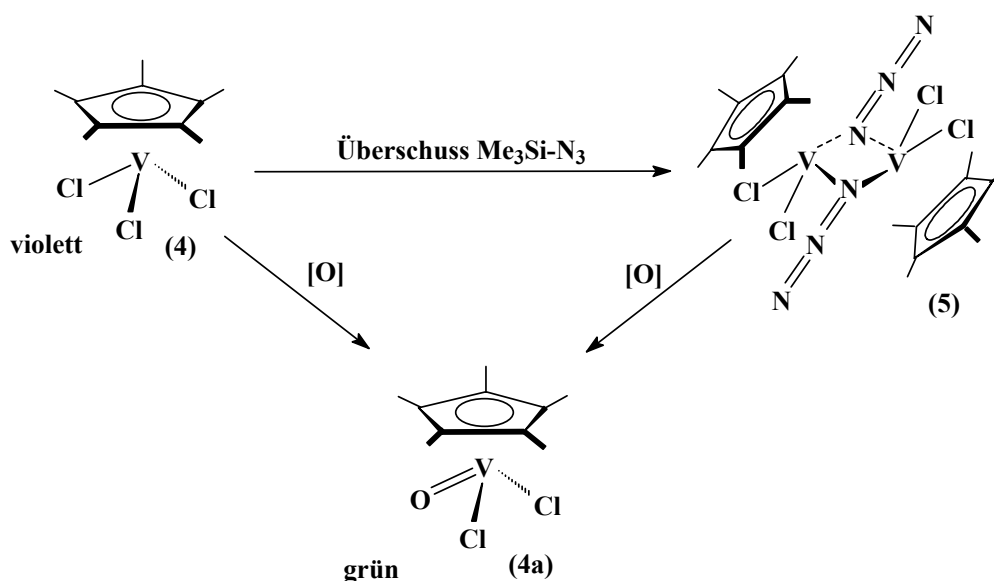
näher charakterisiert werden. Wahrscheinlich entsteht bei diesem Redoxprozess zunächst ein Oxokomplex, der dann mit Trimethylsilylazid unter Freisetzung von Bis(trimethylsilyl)-ether,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ , zum homoleptischen Azidokomplex **7** weiterreagiert.

Von den Verbindungen **5** und **7** konnten Einkristalle gezüchtet werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstrukturen zeigen, dass es sich zumindest im Festkörper um dimere Komplexe handelt.



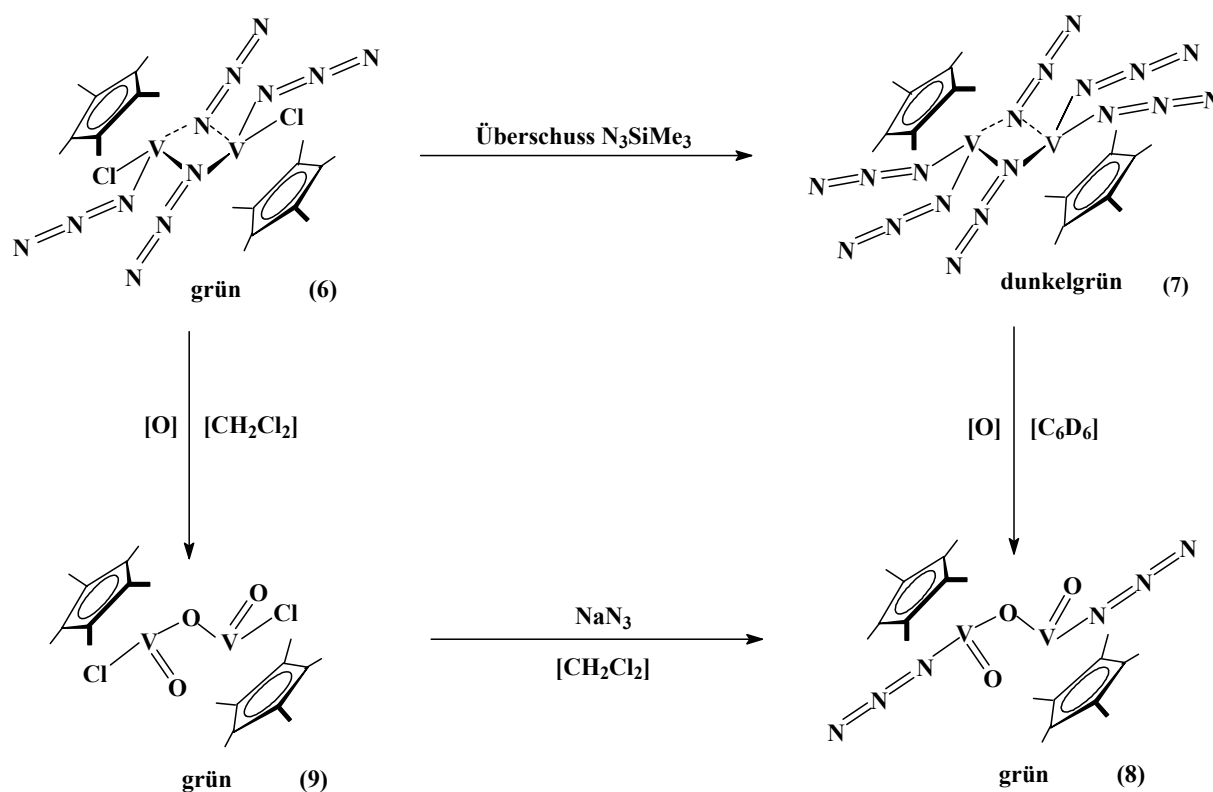
**Abb. 21:** Sukzessiver Austausch der Chloroliganden von  $\text{Cp}^*\text{VCl}_3$  (**4**) gegen Azidoliganden

Spuren von Luftsauerstoff führen dazu, dass der paramagnetische Chlorokomplex **4** weiteroxidiert wird. Dabei entsteht das grüne, diamagnetische Folgeprodukt  $\text{Cp}^*\text{VOCl}_2$  (**4a**), welches einkernig ist und noch zwei Chloroliganden enthält [146]. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn der Monoazido-dichloro-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{VCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**5**) unter Freisetzung von Distickstoff mit Sauerstoff reagiert [147].



**Abb. 22:** Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{VCl}_3$  (**4**) und  $[(\text{Cp}^*\text{VCl}_2\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**5**) durch Luftsauerstoff

Auch die beiden paramagnetischen Folgeprodukte von **5**,  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) und  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) werden von Spuren Luftsauerstoff oxidativ angegriffen [147]. Im Falle des Disubstitutionsproduktes **6** entsteht der grüne, dinukleare Komplex  $[\text{Cp}^*\text{VClO}]_2(\mu\text{-O})$  (**9**). Er enthält pro Vanadiumatom einen Chloroliganden, einen terminalen Oxoliganden und eine Oxobrücke. Verbindung **6** wird also ausschließlich unter Stickstoffverlust oxidiert, der Chloroligand ist nach wie vor vorhanden. Dieser Chloroligand kann bei der Reaktion von **9** mit Natriumazid,  $\text{NaN}_3$ , durch einen Azidoliganden substituiert werden. Das so entstandene Azidoderivat **8** wird auch erhalten, wenn der homoleptische Azidokomplex **7** in Lösung mit Sauerstoffspuren in Berührung kommt.



**Abb. 23:** Oxidation von  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) und  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) mit Luftsauerstoff

### 3.2.2 IR- und Massenspektroskopische Charakterisierung der Vanadiumkomplexe

Die strukturelle Charakterisierung der Azidovanadium(IV)-Komplexe beruht hauptsächlich auf IR- und Massenspektroskopie, denn es handelt sich um paramagnetische  $d^1$ -Systeme, so dass NMR-spektroskopische Untersuchungen wenig aussagekräftig sind.

Wie schon erwähnt wurde, konnten die Verbindungen **6** und **7** röntgenographisch als dimere Komplexe identifiziert werden. Auch das Monosubstitutionsprodukt **5** ist zweikernig, wie aus dem Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) abgeleitet werden kann. Zwar konnte kein eindeutiges Molekülion detektiert werden, aber es war eine ganze Reihe zweikerniger Fragmentationen zu beobachten.

Die Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) der Verbindungen **5**, **6** und **7** zeigen jeweils nur das einkernige Molekülion  $[\text{Cp}^*\text{VCl}_n(\text{N}_3)_{3-n}]^+$  ( $n = 2, 1, 0$ ). In Tabelle 1 sind die IR-Absorptionen der Azidokomplexe zusammengestellt.

**Tabelle 1:** IR-Absorptionen der Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums<sup>a)</sup>

Komplex	$\nu_{as}(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{Cp}^*)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_s(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{V-Cp}^*)$ $\nu(\text{V-N})$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu(\text{V-Cl})$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>Cp*VCl<sub>3</sub></b> (4)		1374			451	371 330
<b>[Cp*VCl<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]</b> (5)	2099 <sup>b)</sup>	1383	1247 (Brücke)	579 (618)	450/445	376 332
<b>[Cp*VCl(N<sub>3</sub>)(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (6)	2097 <sup>b)</sup> 2050	1379	1326 1265	583/ 591 (635)	463 418	375 331
<b>[Cp*V(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (7)	2095 <sup>b)</sup> 2064 2027	1382	1338/ 1325 1262	587 (617)	467 409	
<b>[Cp*V(O)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)]<sup>c)</sup></b> (8)	2062	1380	1322	539 (615)	481 431	
<b>Cp*V(O)Cl<sub>2</sub></b> <sup>d)</sup> (4)		1383/ 1375			467	403 342
<b>[Cp*V(O)Cl]<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)</b> <sup>e)</sup> (9)		1381			461	404 355
<b>VCl<sub>4</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b> <sup>f)</sup>	2105		1190	703	556	465 420
<b>V(O)Cl<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sup>f,g)</sup></b>	2130 (2095, 2045)		1249	698	560	503 423
<b>(AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[V(O)(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]</b>	2088, 2051		1340	652	442, 405	

a) Cs- Preßlinge

b) Azido-Brücke

c) Oxoliganden:  $\nu(\text{V=O})$  963s,  $\nu(\text{V-O-V})$  730 brd) Oxoligand:  $\nu(\text{V=O})$  967sse) Oxoliganden  $\nu(\text{V=O})$  963ss,  $\nu(\text{V-O-V})$  730 brf) Oxoligand:  $\nu(\text{V=O})$  900ss

g) Nujol

Im IR-Spektrum sind die Azidoliganden vor allem durch die asymmetrische und symmetrische Valenzschwingung,  $\nu_{as}(\text{N}_3)$  und  $\nu_s(\text{N}_3)$ , charakterisiert. Diese sind auch relativ



leicht zuzuordnen, denn Azidobrücken besitzen im allgemeinen eine höhere bzw. niedrigere Frequenz für die asymmetrische und die symmetrische Valenzschwingung als die entsprechenden terminalen Azidoliganden. Tabelle 2 zeigt eine ganze Reihe von Verbindungen, die diese Aussage bestätigen. In den IR-Spektren von **5** bis **7** können die Valenzabsorptionen der Brückenliganden,  $\nu_{as}$  (2095-2099  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\nu_s$  (1247-1265  $\text{cm}^{-1}$ ) eindeutig zugeordnet werden. Im IR-Spektrum des Monosubstitutionsproduktes **5** finden sich ausschließlich die Absorptionen der verbrückenden Azidoliganden. Auch das ist ein Indiz für die zweikernige Struktur dieser Verbindung.

**Tabelle 2** : IR-Absorptionen verbrückender und terminaler Azidoliganden

Komplex	$\nu_{as}$ ( $\text{N}_3$ )	$\nu_s$ ( $\text{N}_3$ )	Literatur
$[(p\text{-cymol})\text{RuCl}(\mu\text{-N}_3)]_2$ <sup>a)</sup>	2057 <sup>b)</sup>		[135]
$[(p\text{-cymol})_2\text{Ru}_2(\mu\text{-N}_3)_2]\text{SbF}_6$ <sup>a)</sup>	2062 <sup>b)</sup>		[135]
$(p\text{-cymol})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)(\text{N}_3)$ <sup>a)</sup>	2039		[135]
$[\text{Cp}^*\text{RhCl}(\mu\text{-N}_3)]_2$ <sup>a)</sup>	2045 <sup>b)</sup>		[108]
$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ <sup>a)</sup>	2048 <sup>b)</sup> , 2023		[108]
$\text{Cp}^*\text{RhCl}[\text{P}(\text{OPh}_3)](\text{N}_3)$ <sup>a)</sup>	2023		[108]
$(\text{PPh}_3)_3\text{Rh}(\text{N}_3)$ <sup>a, c)</sup>	2040	1274	[137]
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)]_2$ <sup>a, c)</sup>	2050 <sup>b)</sup> , 2035	1256 <sup>b)</sup>	[137]
$[\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2]_n$ (polymer) <sup>c)</sup>	2067 <sup>b)</sup>	1205 <sup>b)</sup>	[54]
$\text{trans-}(\text{Pd}(\text{N}_3)_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2)$ <sup>c)</sup>	2030	1291	[54]
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Pd}(\text{N}_3)_4]$ <sup>c)</sup>	2017	1287	[54]
$(\text{AsPh}_4)_2[\text{Pd}_2(\text{N}_3)_4(\mu\text{-N}_3)_2]$ <sup>a, c)</sup>	2060 <sup>b)</sup> , 2033 2000	1283, 1271 <sup>b)</sup>	[143], [136]
$[(\text{PPh}_3)\text{Pd}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ <sup>a, c)</sup>	2075 <sup>b)</sup> , 2027	1283, 1269 <sup>b)</sup>	[136]
$[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)]_2(\text{BF}_4)_2$ <sup>a, c)</sup>	2079 <sup>b)</sup>	1260 <sup>b)</sup>	[149]
$[\text{NbCl}_4(\mu\text{-N}_3)]_2$	2175 <sup>b)</sup>	1170 <sup>b)</sup>	[77]
$[\text{NbCl}_5(\text{N}_3)]\text{PPh}_4$ <sup>a)</sup>	2063	1343	[81]

a) Nujol-Verreibung

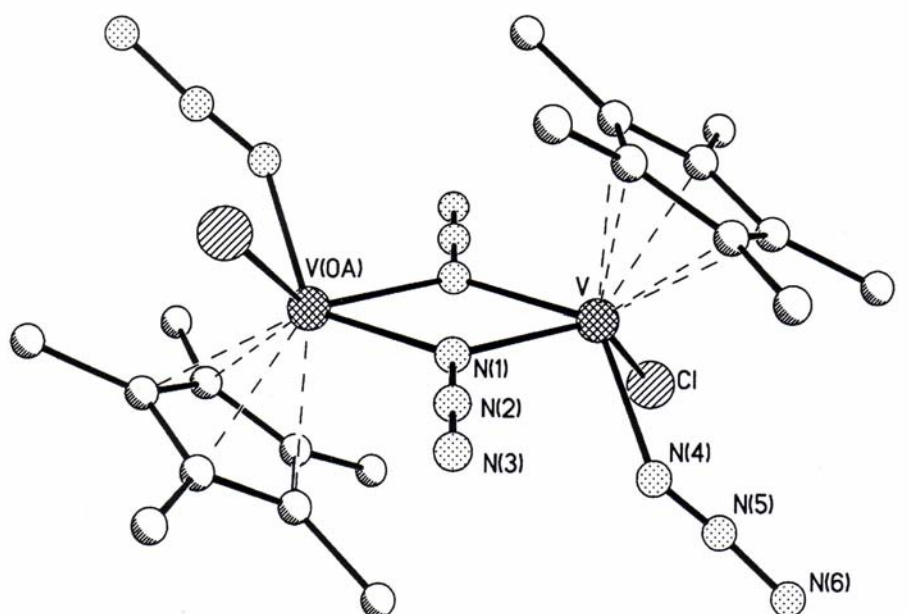
b) Azidobrücke

c) KBr

Die Deformations-Schwingung bei  $1380\text{ cm}^{-1}$  ist für die Cp\*-Ringliganden der Komplexe **4** - **9** charakteristisch. Die Valenzfrequenz bei ca.  $460\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Metall-Cp\*-Schwingung. Frequenzen im Bereich zwischen  $300$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  sind den  $\nu(\text{V-Cl})$ -Absorptionen zuzuordnen. In den IR-Spektren der zweikernigen Vanadium-Azidokomplexe **5** bis **7** findet sich ferner eine Bande bei  $700\text{ cm}^{-1}$ , die mit dem  $\text{V}(\text{N})_2\text{V}$ -Vierringsystem in Zusammenhang gebracht werden kann. Beim Nitrido-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\mu\text{-N})_2]$  wurde eine Bande bei  $720\text{ cm}^{-1}$  gefunden und als  $\text{V}(\text{N})\text{V}$ -Absorption gedeutet [148]. Die Schwingungsfrequenzen im Bereich von  $540\text{--}590\text{ cm}^{-1}$  lassen sich wie bei den gut charakterisierten Azidopalladium(II)-Komplexen [54, 136, 137, 143, 149] als Azido-Deformationsschwingungen,  $\delta(\text{N}_3)$ , interpretieren. Absorptionen im Bereich von  $400\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  können der Metall-Azid-Valenzschwingung zugeordnet werden [54, 143, 144, ].

### 3.2.3 Röntgenstrukturanalysen der beiden Komplexe $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**6**) und $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**7**)

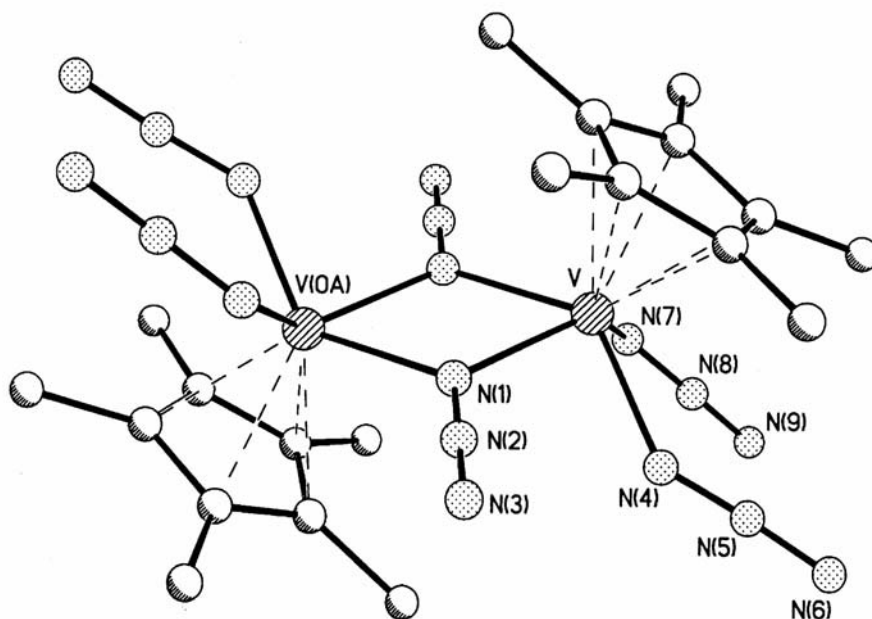
Die Abbildungen 24 und 25 zeigen die beiden Kristallstrukturen von **6** und **7**, in Tabelle 3 sind maßgebende Abstände und Winkel aufgeführt.



**Abb. 24:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**)

Die dimeren Azidokomplexe **6** und **7** enthalten jeweils einen planaren Vierring aus zwei Vanadiumatomen und zwei Stickstoffatomen mit einem Inversionszentrum. Die Abstände zwischen den beiden Vanadiumatomen liegen mit 342.7 bzw 344.0 pm in einem Bereich, in dem Metall-Metall-Wechselwirkungen nicht in Frage kommen. Auch die stumpfen V-N(1)-V-Winkel ( $110^\circ$ ) sprechen gegen eine direkte Bindung zwischen den Vanadiumatomen. In der Literatur gibt es einige Beispiele für dimere Azidokomplexe mit analogem geometrischen Bau im Zentralbereich: So liegt der Ruthenium-Ruthenium-Abstand bei der Verbindung [(p-cymol)Ru(Cl)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> bei 344.8 (1) pm, und der Winkel Ru-N(1)-Ru beträgt  $105.2(1)^\circ$  [135]. Im zweikernigen Hexa(azido)-dipalladat-Anion [Pd<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> der Verbindung (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sind der Abstand zwischen den beiden Metallkernen mit 314.3(2) pm und auch die Pd-N(1)-Pd-Winkel ( $103.2(7)^\circ$ ) zwar etwas kleiner, aber auch hier können bindende Wechselwirkungen zwischen den Palladiumatomen außer Acht gelassen werden [150]. Auch beim dimeren Monoazid [TaCl<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> lassen Abstände (Ta-Ta 361.8(3) und 361.5(3) pm) und Ta-N(1)-Ta-Winkel ( $112.7(10)^\circ$  und  $112.3(10)^\circ$ ) keine Diskussion einer Metall-Metall-Bindung zu [77].

Die brückenständigen Azidoliganden (N(1), N(2), N(3)) der beiden Azidokomplexe **6** und **7** ragen nur geringfügig (maximal  $3^\circ$ ) aus der V(N)<sub>2</sub>V-Ebene heraus. Der Abstand zwischen N(1) und N(2) beträgt 122.9(5) pm und ist deutlich länger als der Abstand N(2)-N(3) (111.5(5) in **6** bzw. 113.3(6) pm in **7**). Offensichtlich ist die Abspaltung von Distickstoff aus den verbrückenden Azidoliganden in diesen beiden Fällen bereits vorprogrammiert. Gleiches gilt auch für Stickstoffabstände in den beiden Verbindungen (AsPh<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[Pd<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [150] und [TaCl<sub>4</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [77]. Eine andere Bindungssituation herrscht dagegen in den Azidobrücken von [(p-cymol)Ru(Cl)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. Innerer und äußerer Abstand zwischen den Stickstoffatomen (N(1)-N(2) 114.1(5) und N(2)-N(3) 114.8(5) pm) sind hier annähernd gleich [135]. Die Brückenliganden von **6** und **7** können als linear bezeichnet werden, denn der Winkel am mittleren Stickstoffatom N(2) beträgt annähernd  $180^\circ$ .



**Abb. 25:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**)

Die beiden Azidokomplexe **6** und **7** sind im Bezug auf ihren räumlichen Bau im Bereich der Metallzentren sehr ähnlich. Dagegen weisen die Bindungslängen in den terminalen Azidoliganden (N(4), N(5), N(6) und N(7), N(8), N(9)) überraschend deutliche Unterschiede auf. So ist bei  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) der Abstand der inneren Azid-Bindung N(4)-N(5) mit 106.5(6) pm erstaunlich kurz. Die Konkurrenz der beiden Einelektronen-Akzeptorliganden Chlorid und Azid führt hier offensichtlich zu einer Verfestigung der inneren Azid-Bindung. Im Gegensatz dazu sind die Bindungslängen in den vier terminalen Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) mit 113 – 119 pm ) annähernd gleich. Lediglich die beiden endständigen N,N-Abstände N(5)-N(6) bzw. N(8)-N(9) sind mit 115 pm etwas verkürzt. Die Winkel an den Vanadium-gebundenen Stickstoffatomen N(4) und N(7) variieren über einen Bereich von 127 – 139°. Die terminalen Azidoliganden in **6** und **7** sind nicht ganz linear, die Winkel an den mittleren Stickstoffatomen N(5) bzw. N(8) liegen im Bereich von 174 – 176°.

Die Molekülstrukturen von **6** und **7** bestätigen die allgemeine Erfahrung, dass Azidoliganden eher dazu bereit sind, Brückenpositionen zu besetzen als Chloroliganden [108].

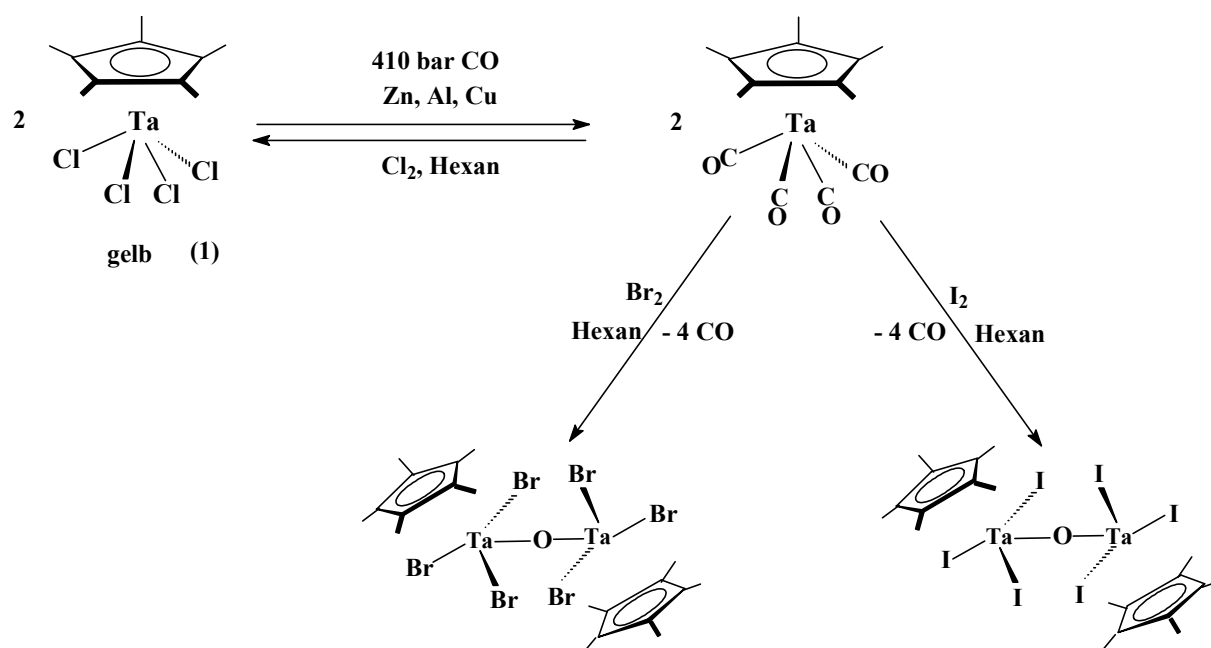
**Tabelle 3** : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] von  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) und  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**)

	$[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>6</b> )	$[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ ( <b>7</b> )
<b>Abstände</b>		
V-Cl	231.72 (14)	
V-N(1)	210.0 (4)	209.1 (4)
V-N(4)	205.8 (4)	198.4 (4)
		197.7 (4)
V - V	342.7	344.0
N(1)-N(2)	122.9 (5)	122.8 (5)
N(2)-N(3)	111.5 (5)	113.3 (6)
N(4)-N(5)	106.5 (6)	118.9 (6)
N(5)-N(6)	121.3 (8)	115.4 (6)
N(7)-N(8)		119.0 (6)
N(8)-N(9)		114.3 (6)
V-Z(Cp*)	198.7	197.8
V-C(Cp*)	227 - 235	226.9 – 234.7
<b>Winkel</b>		
N(1)-V-N(1A)	70.25 (15)	69.66 (16)
N(1)-V-N(4)	82.43 (15)	82.53 (16)
N(1)-V-N(7)		130.08 (17)
N(1)-V-Cl	134.07 (10)	
N(1)-V-Z(Cp*)	112.4	114.5
N(1A)-V-Z(Cp*)	113.4	113.2
N(4)-V-N(7)		88.91 (19)
N(4)-V-Cl	86.49 (11)	
N(4)-V-Z(Cp*)	113.9	113.0
N(7)-V-Z(Cp*)		114.1
Cl-V-Z(Cp*)	112.8	
V-N(1)-N(2)	124.7 (3)	125.0 (3)
V-N(4)-N(5)	127.3 (4)	138.9 (4)
V-N(7)-N(8)		130.6 (4)
V-N(1)-V(0A)	109.75 (15)	110.34 (16)
N(1)-N(2)-N(3)	179.7 (6)	179.8 (6)
N(4)-N(5)-N(6)	174.6 (6)	175.8 (6)
N(7)-N(8)-N(9)		176.1 (6)

### 3.3 Halbsandwich-Azidokomplexe des Tantal und des Niob

#### 3.3.1 Synthese sauerstoffhaltiger Azidokomplexe des Tantal

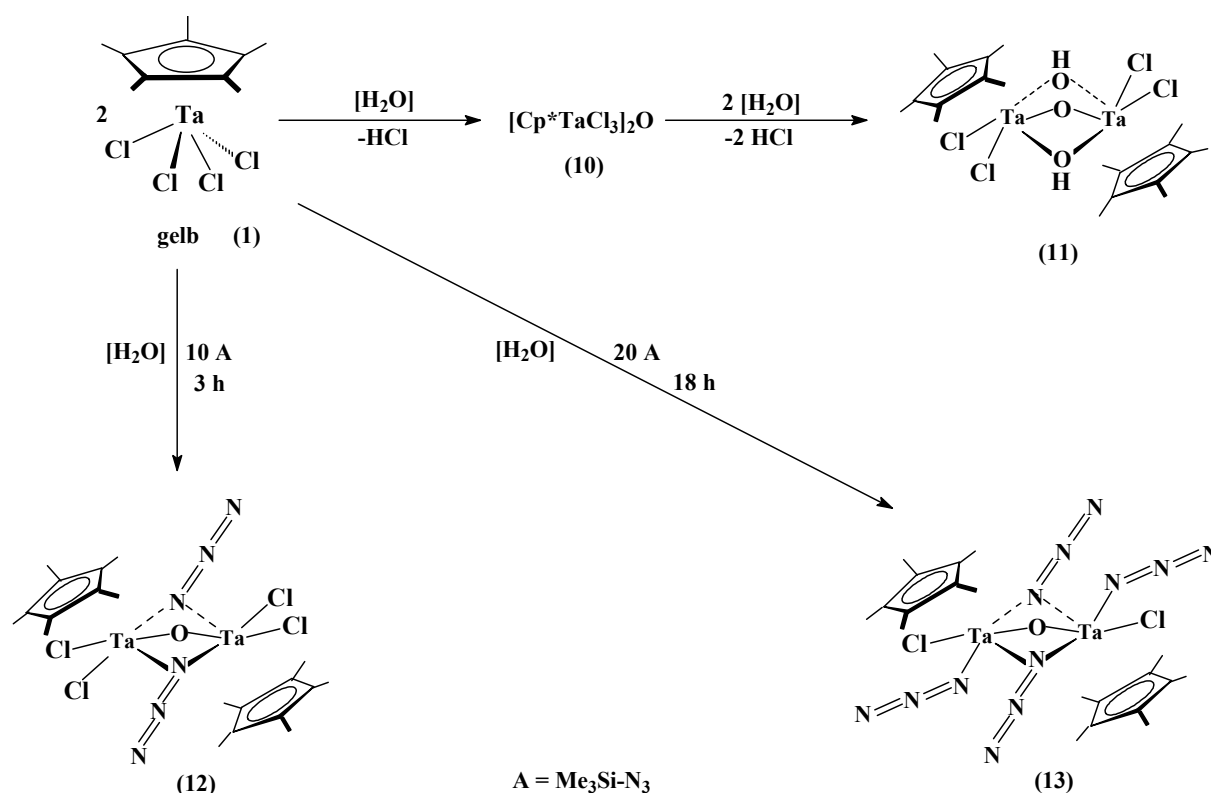
Im Gegensatz zu  $\text{Cp}^*\text{VCl}_3$  (**4**), das Vanadium in der Oxidationsstufe +IV enthält und deshalb sehr oxidationsempfindlich ist, liegt Tantal in der Halbsandwichverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**), welche stets als Edukt eingesetzt wurde, bereits im fünfwertigen Zustand vor. Die Problematik der Oxidationsempfindlichkeit kann in diesem Fall also ausgeklammert werden.  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  ist in Lösung jedoch, und das gilt auch für die analoge Halbsandwichverbindung des leichteren Homologen Niob,  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**), hydrolyseempfindlich. Dabei entsteht zunächst der zweikernige, sauerstoff-verbrückte Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10**). Dieser lässt sich auch gezielt durch die Umsetzung von **1** mit Hexamethyldisiloxan,  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ , in Acetonitril-Lösung darstellen [40]. Von **10** konnten bisher keine Einkristalle gezüchtet werden, die sich zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eignen würden. Daher ist es bislang ungeklärt, ob **10** im Festkörper neben der Oxobrücke auch Chlorobrücken enthält. Im Halbsandwich-Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{NbCl}_2(\mu\text{-Cl})]_2(\mu\text{-O})$  wurden Chlorobrücken gefunden [151]. G.L. Geoffroy gelang es aber, das Hexamethyl-Derivat  $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10a**) darzustellen und zu kristallisieren [40]. Aus der Röntgenstrukturanalyse ergab sich, dass die beiden Tantalkerne in **10a** lediglich über eine lineare Oxobrücke miteinander verknüpft sind. Ferner wurde 1999 die Molekülstruktur des entsprechenden Hexabromo-Derivats,  $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3]_2(\mu\text{-O})$ , bestimmt [152]. Auch hier liegt lediglich eine einzelne Sauerstoffbrücke vor, der Ta-O-Ta-Winkel beträgt  $180^\circ$ . Deshalb ist es naheliegend, für den Chloro-Komplex **10** analoge Verhältnisse anzunehmen. Die Bromo-Verbindung und das analoge Hexaiodo-Derivat  $[\text{Cp}^*\text{TaI}_3]_2(\mu\text{-O})$  wurden durch Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$  mit Brom bzw. Iod in Hexan erhalten. Bei diesen Reaktionen werden vermutlich, ähnlich wie bei der Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$  mit Chlor zu  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**), primär die Verbindungen  $\text{Cp}^*\text{TaBr}_4$  bzw.  $\text{Cp}^*\text{TaI}_4$  gebildet. Diese konnten jedoch nicht isoliert werden, sondern es wurden unmittelbar zweikernige, oxoverbrückte Komplexe erhalten. Offenbar sind die Ta-Br- sowie die Ta-I-Bindung noch wesentlich hydrolyseempfindlicher als die Ta-Cl-Bindung, so dass bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren offenbar sofort partielle Hydrolyse stattfindet.



**Abb. 26:** Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{CO})_4$  mit  $\text{Br}_2$  und  $\text{I}_2$  [152]

In Anwesenheit von überschüssigem Wasser wird  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10**) weiter hydrolysiert. Dabei wird pro Tantalatom jeweils ein Chloroligand gegen einen Hydroxoliganden ausgetauscht. Es entsteht der zweikernige Dihydroxo-oxo-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**), welcher von A.L. Rheingold 1992 röntgenographisch charakterisiert werden konnte [41].

Wenn  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem Überschuss von Trimethylsilylazid,  $\text{N}_3\text{SiMe}_3$ , in Anwesenheit von Wasserspuren im Solvens zur Reaktion gebracht wurde, so entstehen zweikernige, oxoverbrückte Azidokomplexe, die neben der Sauerstoffbrücke auch verbrückende Azidoliganden enthalten. Wird  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) drei Stunden bei Raumtemperatur mit einem fünffachen Überschuss an Trimethylsilylazid in nicht ganz trockenem Dichlormethan gerührt, so bildet sich der Azidokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**). Wird dagegen ein zehnfacher Überschuss eingesetzt und über Nacht gerührt, so entsteht der Azidokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**), der nun neben den Azidobrücken auch noch terminale Azidoliganden enthält. Die Verbindungen **12** und **13** konnten röntgenographisch charakterisiert werden. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird an späterer Stelle berichtet. Abbildung 27 zeigt die Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit der Bildung zweikerniger, oxoverbrückter Komplexe.



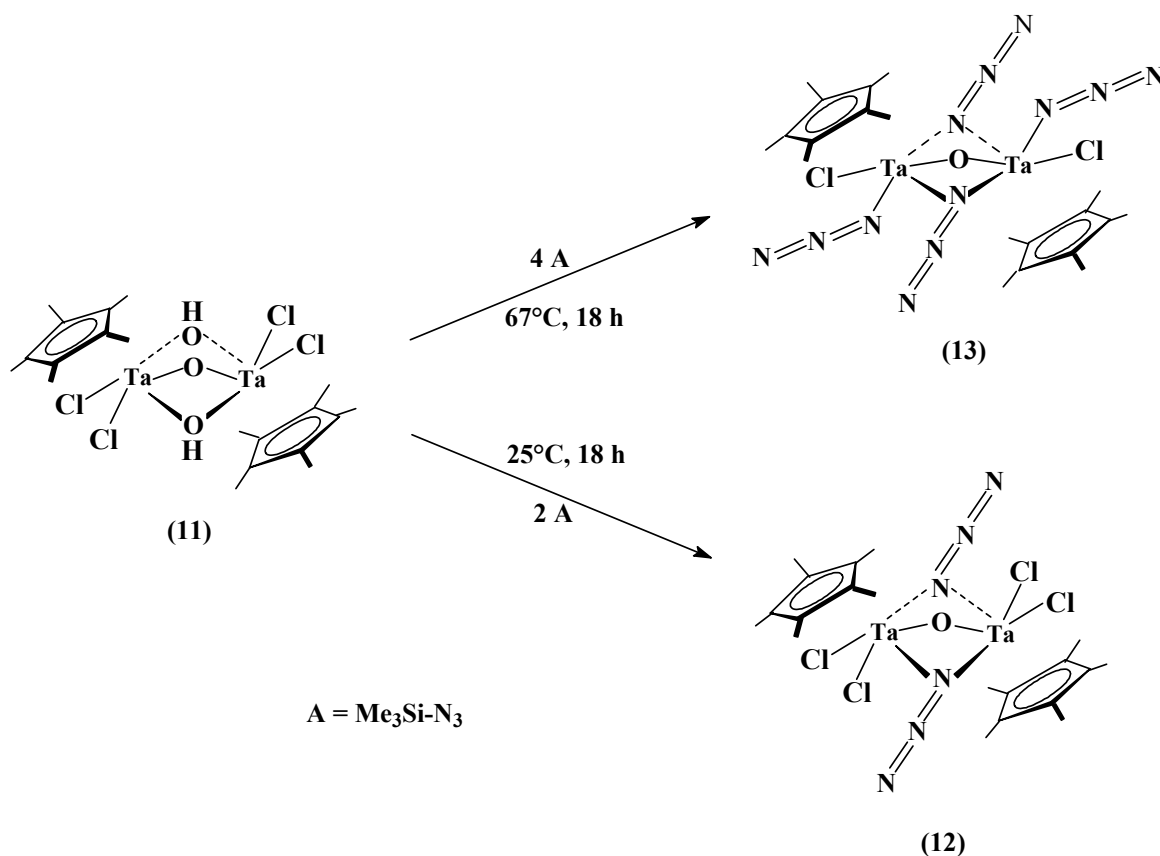
**Abb. 27:** Hydrolyse von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und Reaktion mit Trimethylsilylazid bei Anwesenheit von Wasserspuren

Die beiden sauerstoffverbrückten Azidokomplexe [Cp\*TaCl<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](μ-O) (**12**) und [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](μ-O) (**13**) konnten auch gezielt aus dem Edukt [Cp\*TaCl<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub>(μ-O) (**11**) dargestellt werden. Dabei werden die beiden Hydroxobrücken durch verbrückende Azidoliganden substituiert, und es bildet sich **12**. Dazu wurde **11** mit der stöchiometrischen Menge an Trimethylsilylazid, N<sub>3</sub>SiMe<sub>3</sub>, in absolut trockenem THF längere Zeit gerührt.

In Anwesenheit von vier Äquivalenten Trimethylsilylazid werden in siedendem THF die beiden Hydroxobrücken durch Azidobrücken und zusätzlich zwei terminale Chloroliganden durch Azidoliganden ersetzt, so dass Komplex **13** gebildet wird.

Die Hydroxogruppen werden möglicherweise in Form von Silanol, Me<sub>3</sub>SiOH, abgespalten. Eine Abspaltung der Sauerstoffbrücke in Form von Hexamethyldisiloxan, (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O, wie sie gelegentlich beobachtet wird, scheint hier nicht stattzufinden. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 28 dargestellt.



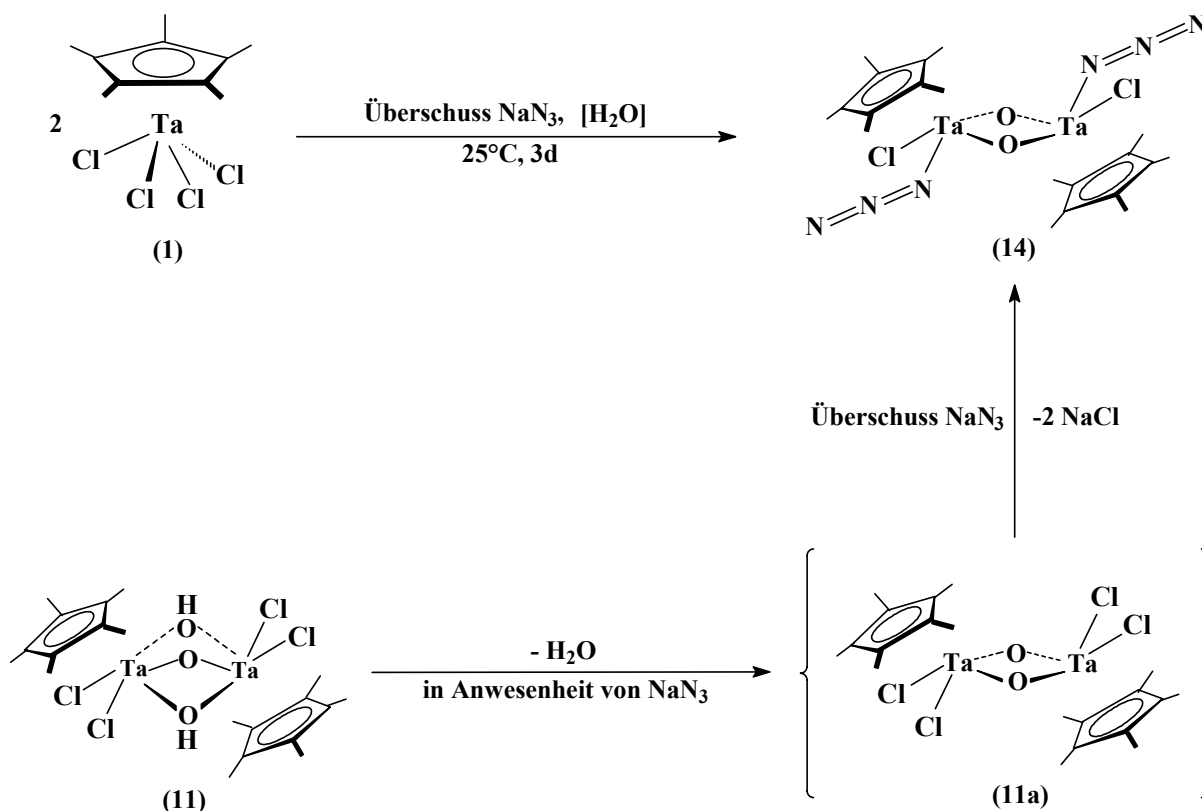


**Abb. 28:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) mit Trimethylsilylazid

Zur Darstellung von Halbsandwich-Azidokomplexen kann anstelle von Trimethylsilylazid auch Natriumazid eingesetzt werden. Letzteres ist ein Salz und hat gegenüber Trimethylsilylazid einerseits den Nachteil, dass es sich in mäßig polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan nur geringfügig löst. Deshalb muss Natriumazid in sehr großem Überschuss eingesetzt werden und die Reaktionszeiten sind dementsprechend länger. Andererseits ist die Oberfläche der Natriumazid-Salzkristalle natürlich nicht wasserfrei, so dass Hydrolysevorgänge bei den Reaktionen vorprogrammiert sind. Das Edukt  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) wurde mit einem vierzigfachen Überschuss an  $\text{NaN}_3$  3 Tage bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt. Danach konnte ein Produkt **14** in erstaunlich guter Ausbeute isoliert werden; die Struktur ließ sich jedoch nicht eindeutig aufklären. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergibt sich, dass es sich um ein definiertes Produkt handelt, es existiert nur ein Typ von  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden (vgl. Tabelle 5). Ein überraschendes Ergebnis lieferte das IR-Spektrum: Es gibt nur eine einzige Absorptionsbande für die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$ . Sie liegt bei

---

2097  $\text{cm}^{-1}$  und entspricht somit einem terminalen Azidoliganden. Anders als bei den Reaktionen mit Trimethylsilylazid scheinen die Azidoliganden in diesem Fall also nicht in die Brücke eingebaut zu werden. Trotzdem dürfte es sich nicht um einen einkernigen Komplex handeln, denn eine relativ starke Absorptionsbande bei 738  $\text{cm}^{-1}$  weist auf die Existenz von Sauerstoffbrücken hin. Diese Reaktion ist also auch wieder von Hydrolysevorgängen begleitet, für die die bereits erwähnten Wasserspuren auf der Oberfläche der Natriumazid-Kristalle verantwortlich gemacht werden können. Offenbar wurde primär der zweikernige, sauerstoffhaltige Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) gebildet. Wird Verbindung **11** unter Verwendung von absolut trockenem (ausgeheiztem) Natriumazid gezielt eingesetzt, so werden analoge spektroskopische Ergebnisse erhalten wie bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit wasserhaltigem  $\text{NaN}_3$ . Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Reaktionen mit Trimethylsilylazid werden hier die Hydroxobrücken von **11** nicht durch Azidobrücken substituiert. Im IR-Spektrum des Endproduktes **14** sind lediglich Schwingungsfrequenzen terminaler Azidoliganden vorhanden, trotzdem ist die Absorptionsbande der OH-Schwingung,  $\nu(\text{OH}) = 3585$  [ $\text{cm}^{-1}$ ], nicht mehr zu finden. Daraus lässt sich schließen, dass aus Verbindung **11** primär ein Äquivalent Wasser eliminiert wird. Das Reaktionsprodukt wäre der zweikernige Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-O})]_2$  (**11a**), in dem die Metallatome nun durch zwei Oxobrücken miteinander verknüpft wären. Diese Verbindung wurde schon 1989 von V.C. Gibson vorgestellt [44]. Er erhielt diesen Komplex durch Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{PMe}_3)_2$  mit  $\text{CO}_2$  bei  $-78$  °C und nahm aufgrund spektroskopischer Daten an, dass er dinuklearer Natur sei. Da jetzt offensichtlich zwei Sauerstoffbrücken vorhanden sind, ist es auch eher unwahrscheinlich, dass zusätzlich noch verbrückende Azidoliganden eingebaut werden. Lediglich die Chloroliganden können durch terminale Azidoliganden substituiert werden. Abbildung 29 zeigt den postulierten Reaktionsverlauf:



**Abb. 29:** Reaktionen von **1** und **11** mit Natriumazid NaN<sub>3</sub> und Strukturvorschlag für den resultierenden Azidokomplex **14**

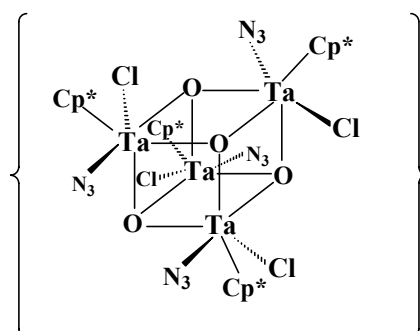
Von Verbindung **14** konnte auch ein Elektronenstoß-Massenspektrum aufgenommen werden. Zwar ließ sich kein Molekülion beobachten, aber es wurden mehrere Bruchstücke gefunden, die Hinweise auf eine tetramere Struktur geben. Die gefundenen Fragmentationen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4:** Fragmentierung von **14** im EI-Massenspektrum

Fragmentionen	m/e	relative Intensität [%]
$[\text{Cp}^*_3\text{Ta}_4\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_4]^+$	1375	100
$[\text{Cp}^*_3\text{Ta}_4\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_3]^+$	1324	100
$[\text{Cp}^*_2\text{Ta}_4\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_4]^+$	1240	40
$[\text{Cp}^*_2\text{Ta}_4\text{ClN}_3\text{O}_3]^+$	1119	50
$[\text{Cp}^*\text{Ta}_4\text{Cl}_4\text{N}_3\text{O}_4]^+$	1105	17
$[\text{Cp}^*\text{Ta}_4\text{ClN}_3\text{O}_3]^+$	985	20

Die relativen Intensitäten sind zum Teil erstaunlich hoch. Aufgrund der IR-Daten (vgl. Tabelle 5) werden die Oxoliganden als brückenständig angenommen. Demnach kann es sich ursprünglich um einen kubischen  $\text{Ta}_4\text{O}_4$ -Cluster handeln, in dem die Oxoliganden die Koordinationszahl 3 haben. Azidogruppen und Chloroliganden wären terminal an die Metallatome gebunden. In drei von insgesamt sechs Vierkern-Fragmentionen ist das  $\text{Ta}_4\text{O}_4$ -Gerüst offenbar vollständig erhalten. Bei den restlichen fehlt lediglich ein Sauerstoffatom. Es werden nacheinander  $\text{Cp}^*$ -Ringe und Chloroliganden abgespalten und es ergibt sich ein klares Muster, das die einzelnen Bruchstücke zueinander in Beziehung setzt.

Leider konnten von diesem Komplex keine Einkristalle erhalten werden, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet gewesen wären. Sie wäre zur zweifelsfreien Aufklärung dieser Struktur dringend notwendig. Abbildung 30 zeigt den Vorschlag der tetrameren Struktur von **14**.

**Abb. 30:** Vorschlag einer tetrameren Struktur für den sauerstoffhaltigen Azidokomplex **14**

### 3.3.2 Synthese von Halbsandwich-Azidokomplexen des Niobs

Auch vom fünfwertigen Niob können Halbsandwich-Azidokomplexe synthetisiert werden. Als Edukt wird hierbei die zum gelben  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) analoge Verbindung  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) eingesetzt. Dabei handelt es sich um eine dunkelrote, mikrokristalline Substanz, welche offenbar noch hydrolyseempfindlicher ist als **1**. Wird festes  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) nur kurzzeitig an Luft gebracht, so reagiert es im Gegensatz zu der entsprechenden Tantalverbindung sofort mit der Luftfeuchtigkeit, wobei ein oranges Hydrolyseprodukt entsteht, das auch in polaren Solvenzien wie beispielsweise Tetrahydrofuran nur sehr schwer löslich ist. Aufgrund dieser Schwerlöslichkeit konnte es auch nicht näher charakterisiert werden.  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) reagiert in festem Zustand dagegen nur langsam mit der Luftfeuchtigkeit, wobei als Endprodukt der zweifach hydroxoverbrückte Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) gebildet wird [40]. Aufgrund dieser im Vergleich zu **1** höheren Hydrolyseempfindlichkeit von  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) ist es daher noch schwerer als bei Tantal, sauerstofffreie Halbsandwich-Azidokomplexe des Niobs zu erhalten.

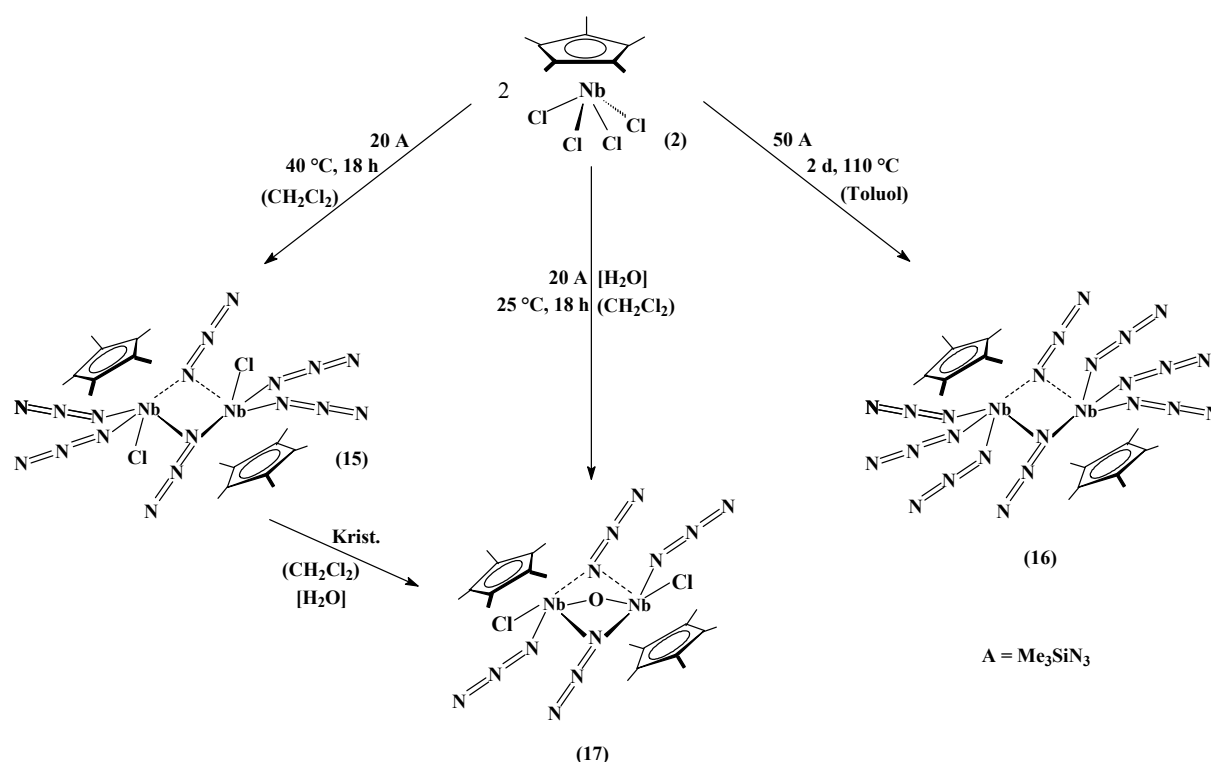
Anders als bei Vanadium und Tantal gelang es überraschenderweise nicht, primär das entsprechende Monoazid, welches den Azidoliganden ausschließlich in der Brücke enthält, gezielt darzustellen. Auch die Isolierung der Di(azido)-Verbindung gelang nicht. Es wurden stets Gemische aus Edukt und den mono- bzw. di- und trisubstituierten Produkten erhalten, was aus den IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ersichtlich war.

Erst das trisubstituierte Produkt  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**15**) konnte in reiner Form erhalten werden, nämlich durch 18-stündige Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid in siedendem, absolut wasserfreiem Dichlormethan.

Das Tetra(azid)  $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**16**) entsteht offenbar, wenn der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**15**) 2 Tage mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid in siedendem Toluol gerührt wird. Kristallisationsversuche mit **16** blieben leider ohne Erfolg.

Wird dagegen eine stöchiometrische Menge Wasser hinzugefügt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, so entsteht der zur entsprechenden Tantalverbindung

[Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](μ-O) (**13**) analoge oxoverbrückte Niobkomplex [Cp\*NbClN<sub>3</sub>(μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](μ-O) (**17**). In einer Dichlormethanolösung von **15** entstanden Einkristalle von **17**. Auch hier waren also Wasserspuren vorhanden. Auch von **13** konnten verwertbare Einkristalle erhalten werden. Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde festgestellt, dass die beiden Komplexe des Niobs und des Tantal isotyp sind, Winkel und Abstände stimmen nahezu völlig überein. Abbildung 31 zeigt die erläuterten Reaktionsabläufe.



**Abb. 31** : Reaktion von Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**) mit Trimethylsilylazid und partielle Hydrolyse beim Kristallisationsvorgang

### 3.3.3 Synthese sauerstofffreier Halbsandwichkomplexe des Tantal

Ausgehend von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und Trimethylsilylazid können schließlich auch sauerstofffreie Halbsandwich-Azidokomplexe synthetisiert werden. Allerdings müssen dabei geringste Wasserspuren sowohl im Solvens als auch auf der Oberfläche des Reaktionsgefäßes vermieden werden. Außerdem ist es gerade bei längeren Reaktionszeiten sehr wichtig, dass

das Gefäß mit einer Glaskappe unter Inertgas absolut dicht verschlossen wird. Nur dann ist es möglich, die Chloroliganden des Edukts  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) ohne störende Hydrolysevorgänge sukzessive durch Azidoliganden zu ersetzen.

Unter milden Bedingungen, d. h. bei der Reaktion von **1** mit einer stöchiometrischen Menge an Trimethylsilylazid (Verhältnis 1:1) in Pentan, entsteht zunächst der zweikernige Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**18**). Analog wie bei Vanadium [154] werden die Azidoliganden auch hier beim Austausch des ersten Chloroliganden sofort als Brücke gebaut und es entsteht eine dimere Verbindung. Dies kann IR-spektroskopisch nachgewiesen werden: Im IR-Spektrum gibt es nur eine einzige charakteristische Schwingungsbande bei  $2130\text{ cm}^{-1}$ . Sie entspricht der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des verbrückenden Azidoliganden. Auch im Falle des Tantal sind diese Absorptionen der brückenständigen gegenüber denjenigen der terminalen Azidoliganden zu höheren Wellenzahlen verschoben.

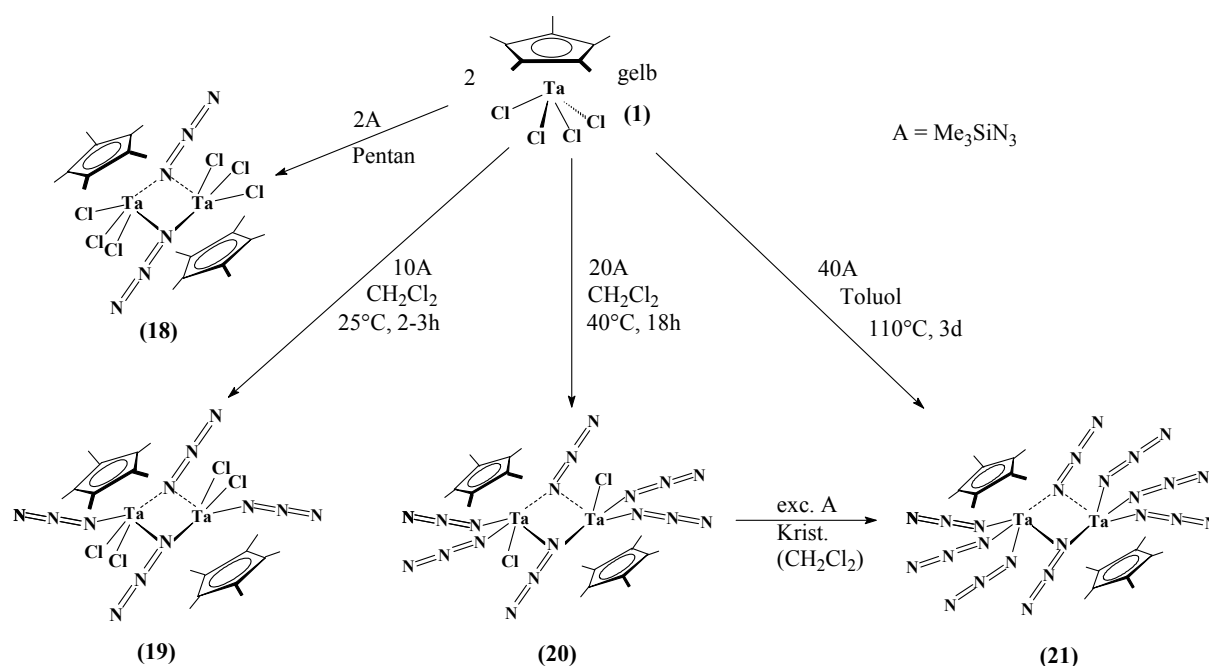
Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeiten können die terminalen Chloroliganden schrittweise durch Azidoliganden substituiert werden (Abb. 32). So führt die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem zehnfachen Überschuss an Trimethylsilylazid in Dichlormethan bei Raumtemperatur nach 2-3 h zum disubstituierten Produkt  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**).

Wird **1** mit dem gleichen Überschuss an Trimethylsilylazid über Nacht in siedendem Dichlormethan ( $40^\circ\text{C}$ ) gerührt, so lässt sich der Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in guten Ausbeuten isolieren.

Der homoleptische, dimere Tetra(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**) wird schließlich erhalten, wenn die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid drei Tage in siedendem Toluol ( $110^\circ\text{C}$ ) gerührt wird.

Aus einer Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in Dichlormethan konnten, wiederum in Anwesenheit eines Überschusses an Trimethylsilylazid, Kristalle der Tetra(azido)-Verbindung **21** gezüchtet werden. Unter diesen Bedingungen war also auch der letzte

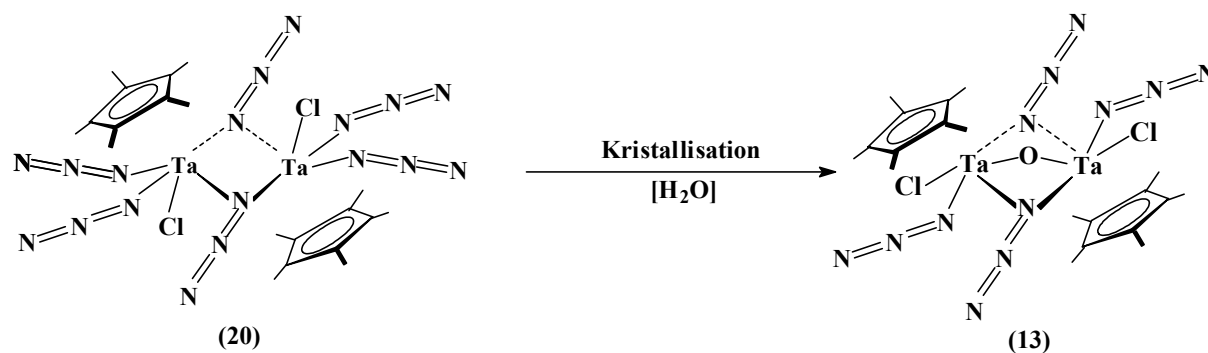
Chloroligand von **20** gegen einen Azidoliganden ausgetauscht worden. Die erhaltenen Einkristalle eigneten sich für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse, über deren Ergebnisse an anderer Stelle berichtet wird. Abbildung 32 zeigt den sukzessiven Austausch der Chloroliganden von **1** gegen Azidoliganden.



**Abb. 32** : Sukzessiver Austausch der Chloroliganden von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) gegen Azidoliganden

Aus einer Dichlormethanolösung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**), in der sich kein überschüssiges Trimethylsilylazid befand, wurden ebenfalls Einkristalle erhalten. Dabei handelte es sich jedoch überraschenderweise nicht mehr um **20**, sondern um den sauerstoffverbrückten Azidokomplex **13**. Demzufolge müssen Wasserspuren vorhanden gewesen sein, die ausreichend waren, um den Tri(azido)-monochloro-Komplex **20** partiell zu hydrolysieren. Dabei wurden zwei terminale Azidoliganden durch eine Oxobrücke ersetzt. Offensichtlich können auch Azidoliganden, die sich als Pseudohalogenide in vielerlei Hinsicht ähnlich verhalten wie Chloroliganden, durch Hydrolyse in Form von Stickstoffwasserstoffsäure abgespalten werden.





**Abb. 33** : Partielle Hydrolyse von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) beim Kristallisationsvorgang

Die Chloroliganden von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) können auch gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. So lassen sich die beiden Komplexe  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3\text{Me}$  und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{Me}_2$  durch Umsetzung von **1** mit Dialuminiumhexamethyl ( $\text{Al}_2\text{Me}_6$ ) erhalten [153]. Auch durch Reaktion mit Methyllithium ( $\text{MeLi}$ ) können Chloroliganden gegen Methylgruppen ausgetauscht werden. Im vorliegenden Fall wurde **1** mit 3 Äquivalenten Methyllithium umgesetzt, wobei die Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-trimethyl-tantalmonochlorid (**1a**) in befriedigenden Ausbeuten gebildet wurde. Ziel war nun die Herstellung des Monoazido-trimethyl-Halbsandwichkomplexes **22**, der einerseits anstelle von hydrolyseempfindlichen Chloroliganden Methylgruppen und andererseits nur eine Azidogruppe pro Metallkern enthält. Auf diese Weise sollten Mehrfachumsetzungen und störende Hydrolysevorgänge bei der Untersuchung der Reaktivität des Azidoliganden vermieden werden. Das Edukt **1a** wurde mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid in Dichlormethan bei Raumtemperatur längere Zeit gerührt. Überraschenderweise handelt es sich beim Produkt  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) um einen mononuklearen Komplex. Im Infrarotspektrum findet sich die Absorption der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  bei 2089 Wellenzahlen, was einem terminalen Azidoliganden entspricht.

Aus einer Dichlormethanlösung von **22** konnten Einkristalle gezüchtet werden, die sich für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eigneten. Es zeigte sich jedoch, dass es sich bei dem kristallisierten Produkt nicht um den Monoazidokomplex **22** handelte, sondern um den linear oxoverbrückten, hexamethylsubstituierten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10a**). Diese Struktur war bereits 1987 von G.L. Geoffroy bestimmt worden [40], der die Verbindung **10a** aus der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10**) mit sechs Äquivalenten Methyllithium erhalten hatte. Demzufolge ist auch das Monoazid  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) nicht

hydrolysestabil. Die Azidoliganden werden abgespalten und es wird eine Oxobrücke eingebaut. Die beschriebenen Reaktionen sind in Abbildung 34 zusammengestellt.

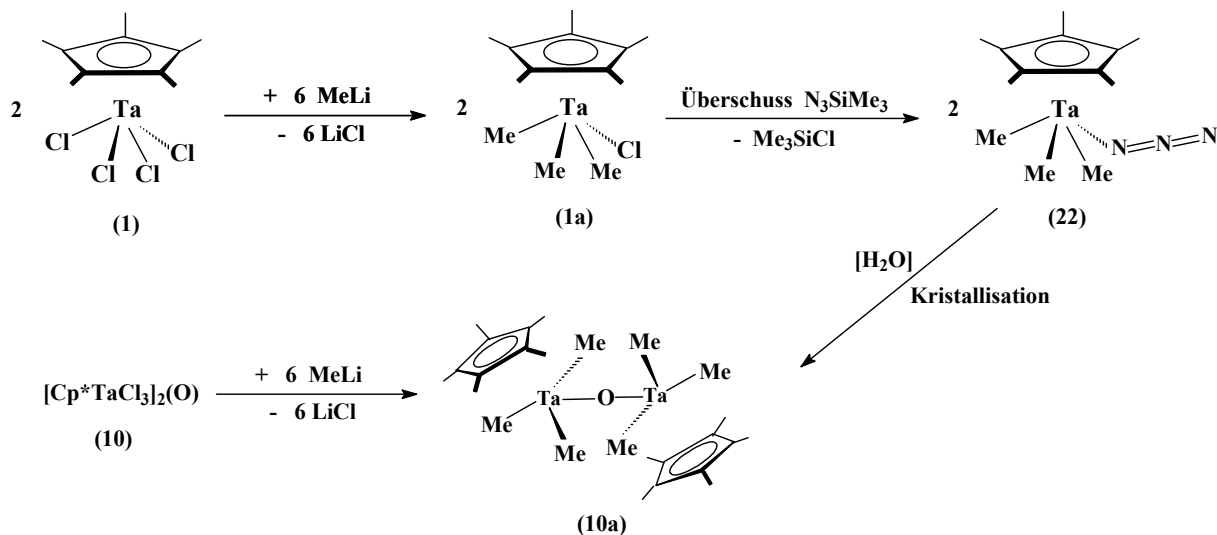


Abb. 34: Trimethylderivate von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1)

Analog wie bei der oben beschriebenen Methylierungsreaktion wurde auch das entsprechende Pentamethylcyclopentadienyl-triphenyl-tantalmonochlorid (1b) durch Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1) mit drei Äquivalenten Phenyllithium (PhLi) dargestellt. Durch Reaktion mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid wurde auch hier das entsprechende Monoazid Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Ph<sub>3</sub> (23) in brauchbaren Ausbeuten erhalten. Die im Vergleich zu den Methylgruppen sterisch anspruchsvolleren Phenylreste sollten bei 23 die unerwünschte Hydrolysereaktion unterbinden. Andererseits führt der größere Platzbedarf der Phenylliganden auch dazu, dass mögliche Folgereaktionen am Azidoliganden nicht ablaufen. Abbildung 35 zeigt die Reaktion von 1 mit Phenyllithium.

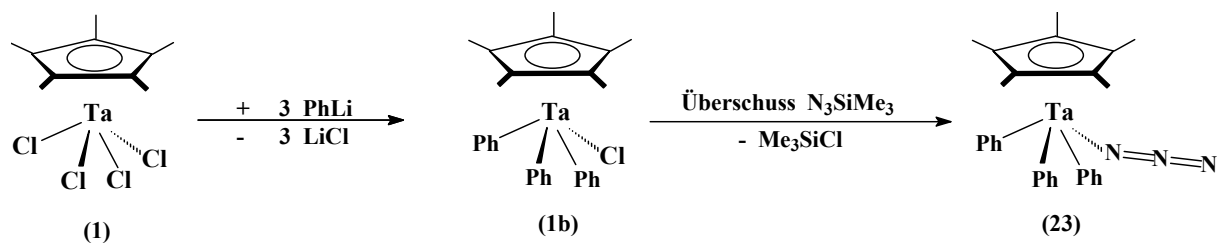


Abb. 35: Triphenylderivate von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1)

---

### 3.3.4 Spektroskopische Charakterisierung der Tantal- und Niobkomplexe

Die untersuchten Halbsandwich-Komplexe des Tantals sind im Unterschied zu denen des Vanadiums allesamt diamagnetisch und lassen sich somit auch leicht NMR-spektroskopisch charakterisieren. Es können die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -Daten des Cp\*-Ringliganden gemessen werden, im Falle von Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Me<sub>3</sub> (**22**) und Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Ph<sub>3</sub> (**23**) natürlich auch die Daten der Methyl- bzw. Phenylgruppen. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen den einzelnen Verbindungen sind nicht groß, der Cp\*-Ringligand ist für Reaktionen in der Koordinationssphäre des Metallzentrums keine besonders empfindliche NMR-Sonde. Dennoch ist eine sinnvolle Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Komplextypen möglich, auch unter Zuhilfenahme von Infrarot- und Massenspektroskopie. Die IR- und NMR-Daten sämtlicher hier beschriebenen Azido- und Oxo-Komplexe des Tantals sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

**Tab. 5 :** IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und NMR-Daten<sup>b)</sup> der Halbsandwich-Azido- und Oxo-Komplexe des Tantal

Komplex	$\nu_{as}(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{Cp}^*)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_s(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(\text{N}_3)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\delta(^1\text{H})$ (Cp*)	$\delta(^{13}\text{C})$ (Cp*)
<b>Cp*TaCl<sub>4</sub></b> (1)		1378			2.70s	14.2 133.0
<b>[Cp*TaCl<sub>3</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (18)	2129 <sup>c)</sup>	1381	1250 <sup>c)</sup>	687 597	2.07 (s)	13.2 130.7
<b>[Cp*TaCl<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (19)	2132 <sup>c)</sup> 2106	1380	1280 1250 <sup>c)</sup>	679,650, 597	2.34 (s)	12.1 129.0
<b>[Cp*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (20)	2134 <sup>c)</sup> 2110, 2090	1378	1280 1262 <sup>c)</sup>	679, 645 595	2.26 (s)	11.5 127.4
<b>[Cp*Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> (21)	2134 <sup>c)</sup> 2103 (breit)	1378	1276 1264	679, 643 594	2.27 (s)	11.0 126.9
<b>[Cp* TaCl<sub>3</sub>]<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)<sup>d)</sup></b> (10)		1376			2.39 (s)	12.5 129.7
<b>[Cp*TaCl<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-OH)]<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)<sup>e)</sup></b> (11)		1379			2.29 (s)	11.9 128.5
<b>[Cp*TaCl(N<sub>3</sub>)(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)<sup>f)</sup></b> (13)	2134 <sup>c)</sup> 2107, 2090	1378	1281	679, 645 595	2.48 (s)	12.2 130.0
<b>[Cp*TaCl<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>(<math>\mu</math>-O)</b> (12)	2129				2.34 (s)	11.9 133.2
<b>[Cp*TaCl(N<sub>3</sub>O)]<sub>4</sub><sup>g)</sup></b> (14)	2097	1377	1264	641 595	2.13 (s)	10.9 124.2
<b>Cp*Ta(N<sub>3</sub>)Me<sub>3</sub></b> (22)	2090	1375	1263	699 590	1.98 (s) h)	11.4 <sup>h)</sup> 118.8
<b>Cp*Ta(N<sub>3</sub>)Ph<sub>3</sub></b> (23)	2091	1376	1262	696 594	1.51 (s) i)	11.5 <sup>i)</sup> 120.2

a) CsI-Preßling

b) in CDCl<sub>3</sub>

c) Azidobrücke

- d) Oxobrücke:  $\nu$  (Ta-O-Ta) 844s, br  
e) Oxobrücke:  $\nu$  (Ta-O-Ta) 834s, Hydroxoliganden:  $\nu$  (OH) 3585s,  
 $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) 3.56 [ppm]  
f) Oxobrücke:  $\nu$ (Ta-O-Ta) 802m  
g) Oxobrücke  $\nu$  (Ta-O-Ta) 738s  
h) Methylgruppen:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) 0.29 (s),  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) 72.8  
i) Phenylgruppen:  $\delta$  ( $^1\text{H}$ ) 7.34 (m),  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ ) 129.4, 127.9, 126.0, 124.5

Auch bei den Halbsandwich-Azidokomplexen des Tantal lassen sich im IR-Spektrum brückenständige und terminale Azidoliganden durch asymmetrische  $\nu_{\text{as}}$  und symmetrische  $\nu_{\text{s}}$  Schwingungsbanden charakterisieren. Die Absorptionsfrequenz der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der brückenständigen Azidoliganden ist gegenüber derjenigen der terminalen Azidoliganden zu größeren Wellenzahlen verschoben. Sie befindet sich im engen Bereich von 2134 bis 2129  $\text{cm}^{-1}$  und kann bei allen in Tabelle 7 aufgeführten zweikernigen Azidoverbindungen eindeutig zugeordnet werden. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}$  der Azidobrücken absorbiert dagegen bei niedrigerer Wellenzahl als die der terminalen Azidoliganden und konnte lediglich bei **18**, **19** und **20** eindeutig identifiziert werden. Bei 1380-1376  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert die Deformationsschwingung des Cp\*-Ringliganden. Die Frequenzen, welche im Bereich von 680 - 590  $\text{cm}^{-1}$  liegen, können den Deformationsschwingungen der Azidoliganden zugeordnet werden. Absorptionen bei 738  $\text{cm}^{-1}$  und zwischen 802 und 844  $\text{cm}^{-1}$  existieren bei den sauerstoffverbrückten Komplexen und entsprechen mit großer Wahrscheinlichkeit der Valenzschwingung einer Ta-O-Ta-Brücke. Im Falle von Verbindung **11**, die Hydroxobrücken enthält, findet sich natürlich auch die charakteristische Absorptionsfrequenz  $\nu$ (OH) bei 3585  $\text{cm}^{-1}$ .

Die beiden Azidokomplexe **19** und **20** konnten auch massenspektroskopisch charakterisiert werden. Zwar ließ sich von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) kein Molekülion beobachten, aber es konnten die beiden dimeren Fragmente  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{N}_2]_2^+$  ( $m/e = 830$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{N}]_2^+$  ( $m/e = 802$ ) detektiert werden, die auf die zweikernige Struktur von **19** hinweisen. Ferner finden sich noch die einkernigen, stickstoffhaltigen Bruchstücke  $[\text{Cp}^*\text{TaClN}]^+$  ( $m/e = 365$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{N}]^+$  ( $m/e = 401$ ).

Im Elektronenstoß-Massenspektrum von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) traten das einkernige Molekülion  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_3]^+$  ( $m/e = 477$ ) sowie die beiden Fragmente  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3]^+$  ( $m/e = 442$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{TaClN}]^+$  ( $m/e = 365$ ) auf. Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) von **20** findet sich darüber hinaus das einkernige Bruchstück  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2]^+$  ( $m/e = 435$ ). Hinweise auf die dimere Struktur von **20** liefern die beiden zweikernigen Fragmentationen  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3]_2^+$  ( $m/e = 884$ ) und  $[\text{Cp}^*\text{TaClN}(\text{N}_3)]_2^+$  ( $m/e = 844$ ).

**Tab. 6** : IR-Absorptionen <sup>a)</sup> und NMR-Daten <sup>b)</sup> der Halbsandwich-Azidokomplexe des Niobs

Komplex	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta(\text{Cp}^*)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta(\text{N}_3)$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta(^1\text{H})$ ( $\text{Cp}^*$ )	$\delta(^{13}\text{C})$ ( $\text{Cp}^*$ )
<b>Cp*NbCl<sub>4</sub></b> ( <b>2</b> )		1378			2.54 (s)	15.3 141.7
<b>[Cp*NbCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> ( <b>15</b> )	2120 <sup>c)</sup> 2096, 2072	1377	1263	670, 632 583	2.10 (s)	12.3 131.6
<b>[Cp*Nb(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub></b> ( <b>16</b> )	2124 <sup>c)</sup> 2096, 2073	1377	1264	671, 630 584	2.11 (s)	11.5 131.0
<b>[Cp*NbCl(N<sub>3</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>(μ-O)<sup>d)</sup></b> ( <b>17</b> )	2117 <sup>c)</sup> 2091, 2073	1376	1251	670, 629 582	2.12 (s)	12.1 130.1

a) CsI-Preßlinge

b) In  $\text{CDCl}_3$  gemessen

c) Azidobrücke

d) Oxobrücke:  $\nu(\text{Nb-O-Nb})$  901s

Auch in den IR-Spektren der Halbsandwich-Azidokomplexe des Niobs sind die asymmetrischen  $\nu_{\text{as}}$  und symmetrischen  $\nu_{\text{s}}$  Absorptionsbanden der brückenständigen und terminalen Azidoliganden charakteristisch. Die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der Azidobrücken ist auch hier im Vergleich zu den terminalen Azidoliganden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Sie befindet sich im Bereich von 2124 bis 2117  $\text{cm}^{-1}$  und kann bei allen in Tabelle 6 aufgeführten Verbindungen eindeutig zugeordnet werden. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}$  der Azidobrücken absorbiert dagegen wiederum bei niedrigerer Wellenzahl als die der terminalen Azidoliganden, kann aber im Falle der Niob-

komplexe nicht eindeutig identifiziert werden. Bei 1378-1376  $\text{cm}^{-1}$  absorbiert die Deformationsschwingung des Cp\*-Ringliganden. Bei den Banden, welche im Bereich von 671-582  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden, handelt es sich offenbar auch hier um Deformationsschwingungen der Azidoliganden. Die Absorption bei 901  $\text{cm}^{-1}$  im IR-Spektrum des sauerstoffverbrückten Komplexes **17** entspricht mit großer Wahrscheinlichkeit einer Nb-O-Nb-Schwingung.

Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) von  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**15**) finden sich einige Fragmente, die einen Hinweis auf eine dimere Struktur von **15** geben. Sie werden in Tabelle 7 angegeben. Allerdings liegt ihre Intensität durchwegs unter 5 Prozent. Dagegen tritt das einkernige Fragment  $\text{Cp}^*\text{NbClN}$  mit einer Intensität von 100 Prozent auf. Es kann angenommen werden, dass es einen Nitridoliganden am Zentralatom Niob trägt.

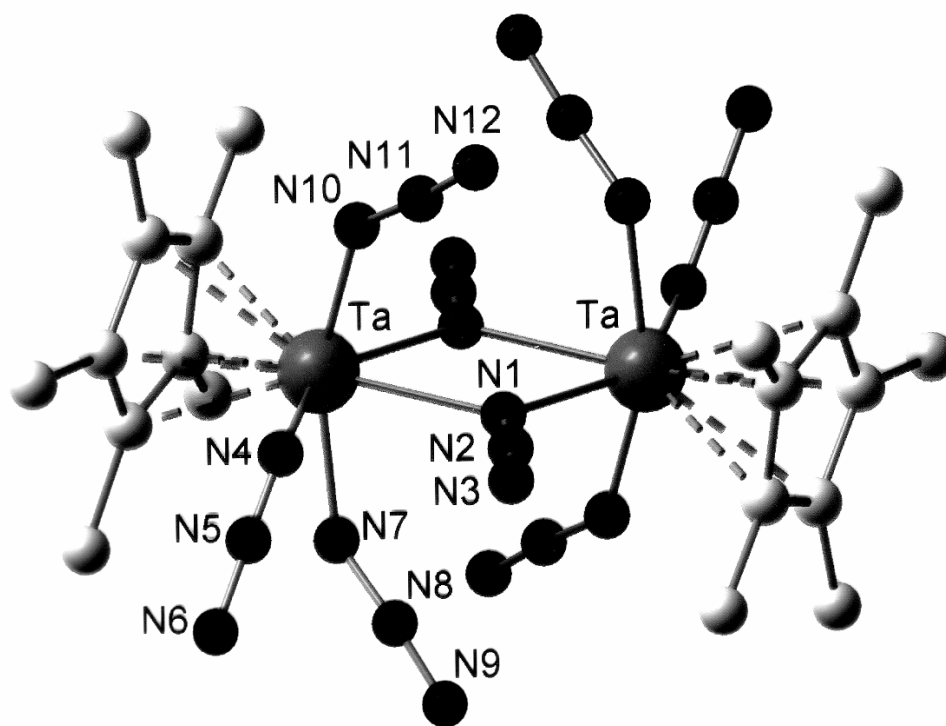
**Tabelle 7 :** Fragmente der Tri(azido)-Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**15**)  
im EI-Massenspektrum

Fragmentionen	m/e	relative Intensität [%]
$[\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Cl}(\text{N}_3)_4]^+$	661	unter 5
$[\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2(\text{N}_3)_4]^+$	624	unter 5
$[\text{Cp}^*_2\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{N}_2]^+$	556	unter 5
$[\text{Cp}^*\text{Nb}_2\text{Cl}(\text{N}_3)_4]^+$	524	unter 5
$[\text{Cp}^*\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{N}_2]^+$	420	unter 5
$[\text{Cp}^*\text{NbClN}]^+$	278	100

### 3.3.5 Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**21**), $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ (**12**), $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ (**13**) und $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$ (**17**)

Abbildung 36 zeigt die Molekülstruktur des dimeren homoleptischen Tetra(azido)-Komplexes **21**, in Tabelle 8 sind alle wichtigen Bindungsabstände und Winkel aufgeführt. Eine Tabelle mit Kristalldaten und den Angaben zur Strukturverfeinerung befindet sich im experimentellen Teil dieser Arbeit. Die Molekülstruktur von **21** ist zentrosymmetrisch. Zwischen den beiden Tantalatomen herrschen offenbar keine bindenden Wechselwirkungen, der Ta-Ta Abstand ist

mit 382.2 pm sogar deutlich länger als im Mono(azido)-Komplex  $[\text{TaCl}_4(\mu\text{-N}_3)]_2$  (361.8(3) bzw. 361.5(3) [77]). Komplexe, die einen planaren  $\text{M}(\mu\text{-N}_3)_2\text{M}$ -Vierring besitzen, haben häufig relativ lange Metall-Metall-Abstände. Das gilt auch für die in diesem Kapitel bereits vorgestellten Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) (344.0 pm) [147] und  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) (342.7 pm) [147] (vgl. auch Tabelle 3) und auch für den Halbsandwich-Azidokomplex des Chroms  $[\text{Cp}^*\text{CrCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (340.1 pm), der ebenfalls in unserer Arbeitsgruppe dargestellt und röntgenographisch charakterisiert wurde [147]. Das planare  $\text{Ta}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Ta}$ -Zentrum von **21** weist unterschiedliche Bindungsabstände zwischen dem Metallkern und den Stickstoffatomen auf. So beträgt der Ta-N(1)- Abstand 223.4(8) pm, der Ta-N(1A)-Abstand dagegen 232.2(9) pm. Die beiden Brückenliganden ragen geringfügig aus der Ebene des zentralen  $\text{Ta}(\text{N})_2\text{Ta}$ -Vierringes heraus; die mittlere Abweichung von der  $\text{Ta}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Ta}$ -Ebene beträgt 2.5 pm.



**Abb. 36:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**)

Sämtliche acht Azidoliganden von **21** sind annähernd linear. Interessant sind auch hier die unterschiedlichen Bindungsabstände zwischen den Stickstoffatomen in den verbrückenden Azidoliganden. So ist der innere N(1), N(2)-Abstand mit 119.9 (11) pm deutlich länger als der



---

äußere N(2)-N(3)-Abstand, der lediglich 112.4 (12) pm beträgt. Das gleiche war zuvor auch bei den beiden Vanadiumkomplexen  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**) und  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) beobachtet worden [147]. Die Abspaltung von Distickstoffmolekülen  $\text{N}_2$  und die damit verbundene Bildung von Nitridobrücken zwischen den Metallzentren scheint also im Falle der Brückenliganden vorprogrammiert zu sein. Anders sind die Verhältnisse bei den endständigen Azidoliganden, wo die N,N-Abstände über einen weiten Bereich variieren. In Verbindung **21** liegen nebeneinander terminale Azidoliganden vor, die sehr unterschiedliche Bindungslängen aufweisen ( Ta-N(4) 210.5 (10), N(4)-N(5) 107.5(15), N(5)-N(6) 118.4(17) pm und Ta-N(10) 203.9(8), N(10)-N(11) 119.4(13), N(11)-N(12) 109.6(14) pm).

Die Cyclopentadienyl-Ringliganden haben eine beträchtliche Raumerfüllung. Sie müssen den Azidoliganden also etwas ausweichen und es ist daher nicht überraschend, dass sie nicht ganz symmetrisch koordiniert werden. Daraus resultieren natürlich unterschiedliche Ta-C-Bindungslängen (Ta-C 244-251 pm).

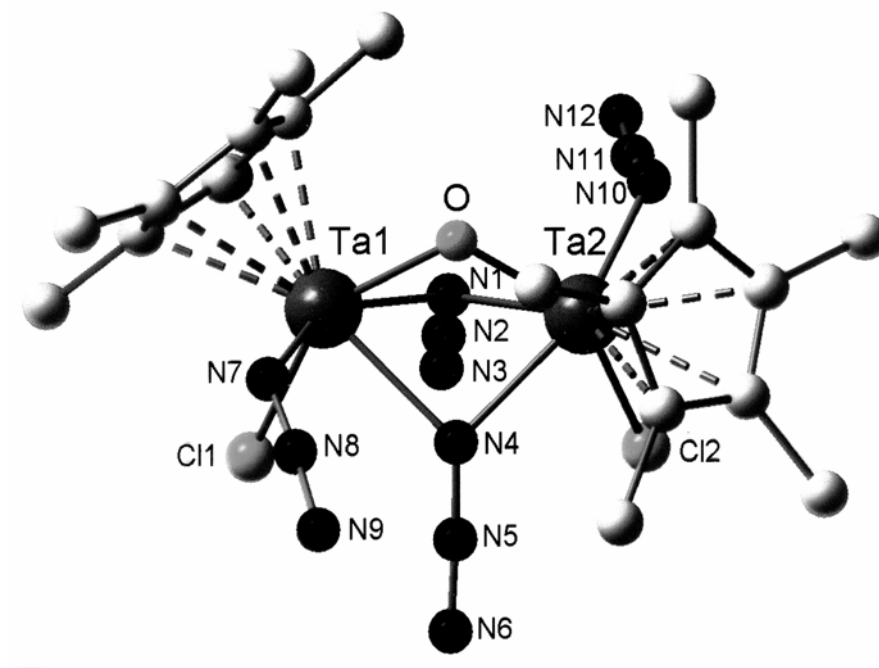
Das Inversionszentrum in **21** erfordert, dass der Torsionswinkel  $\text{Cp}^*(1)\text{-Ta}(1)\text{-Ta}(2)\text{-Cp}^*(2)$   $180^\circ$  beträgt.

**Tabelle 8** : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] für  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**)

<b>Abstände [pm]</b>			
Ta–Ta(A)	382.2	Ta–Cp*	215.2
Ta–N(1)	223.4 (8)	Ta–C(1)	250.1 (10)
Ta–N(1A)	232.2 (9)	Ta–C(2)	244.5 (10)
Ta–N(4)	210.5 (10)	Ta–C(3)	244.1 (10)
Ta–N(7)	205.9 (9)	Ta–C(4)	245.4 (11)
Ta–N(10)	203.9 (8)	Ta–C(5)	249.8 (11)
N(1)–N(2)	119.9 (11)	N(7)–N(8)	124.1 (13)
N(2)–N(3)	112.4 (12)	N(8)–N(9)	112.8 (13)
N(4)–N(5)	107.5 (15)	N(10)–N(11)	119.4 (13)
N(5)–N(6)	118.4 (17)	N(11)–N(12)	109.6 (14)
<b>Winkel [°]</b>			
N(1)–Ta–N(1A)	66.0 (3)	Ta–N(1)–Ta(A)	114.0 (3)
N(1)–Ta–N(4)	144.3 (4)	Ta–N(1)–N(2)	128.7 (7)
N(1)–Ta–N(7)	85.0 (3)	Ta(A)–N(1)–N(2)	116.9 (7)
N(1)–Ta–N(10)	90.3 (3)	Ta–N(4)–N(5)	133.4 (10)
N(4)–Ta–N(7)	85.0 (4)	Ta–N(7)–N(8)	130.6 (8)
N(4)–Ta–N(10)	86.3 (4)	Ta–N(10)–N(11)	138.1(9)
N(7)–Ta–N(10)	157.6 (4)		
Cp*–Ta–N(1)	110.8	N(1)–N(2)–N(3)	176.2 (12)
Cp*–Ta–N(1A)	176.4	N(4)–N(5)–N(6)	174.1 (16)
Cp*–Ta–N(4)	104.8	N(7)–N(8)–N(9)	176.2 (12)
Cp*–Ta–N(7)	101.4	N(10)–N(11)–N(12)	175.6 (17)
Cp*–Ta–N(10)	100.7		

Abbildung 37 zeigt die Molekülstruktur des oxoverbrückten Azidokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**); in Tabelle 9 sind alle wichtigen Bindungsabstände und Winkel aufgeführt. Die Struktur dieser Verbindung ist mit der des Hydroxokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) vergleichbar [40, 41]. Letzterer besitzt allerdings im Unterschied zu **13**  $C_2$ -Symmetrie, die kristallographisch bedingt ist. Der Abstand zwischen den beiden Metallzentren ist mit 302.8(1) pm (**11**) bzw. mit 314.5 pm (**13**) deutlich kürzer als beim Tetra(azido)-Komplex **21** (382.2 pm). Auch beim dreifach chloroverbrückten Kation  $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-Cl})_3\}^+$  beträgt der Abstand der beiden Metalle 370.8(2) pm [157]. Eine bindende Ta–Ta-Wechselwirkung sollte im Falle von **11** und **13** aber dennoch nicht angenommen werden.

Die Tantal-Sauerstoff-Bindungslängen betragen bei **11** 193(1) pm und bei **13** 194.0(9) bzw. 193.1(10) pm. Sie sind wider Erwarten nur geringfügig länger als in den zentrosymmetrischen dinuklearen Komplexen, welche eine lineare Ta-O-Ta-Brücke enthalten (vgl.  $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3]_2(\mu\text{-O})$ , X = Br (190.4(1) pm [152],  $\text{CH}_3$  (190.9(7) pm [40] und  $[\text{X}_5\text{Ta-O-TaX}_5]^{2-}$ , X = F (187.5(1) pm [154], Cl (188.0(1) pm [155], Br (187.7(2) pm [156]).



**Abb. 37:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**)

Der Ta(1)-O-Ta(2)-Winkel an der Sauerstoffbrücke beträgt bei **11**  $103.0(1)^\circ$  und bei **13**  $108.7(4)^\circ$  und er ist stärker aufgeweitet als die entsprechenden Winkel an den beiden Hydroxobrücken in **11** ( $89.2(6)^\circ$  [40, 41], an den beiden Azidobrücken in **21** ( $88.6(5)$  und  $88.5(4)^\circ$  und an den drei Chlorobrücken in  $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-Cl})_3\}^+$  ( $91.6(3)$ ,  $92.3(3)$  und  $92.8(3)^\circ$  [157]. Die Oxobrücken in **11** und **13** sind symmetrisch zwischen den beiden Tantalokernen eingebaut. Dies gilt nicht für die verbrückenden Azidoliganden in **13** (Ta(1)-N(1) 221.9(14), Ta(2)-N(1) 228.4(15) pm; Ta(1)-N(4) 229.9(13), Ta(2)-N(4) 220.7(13) pm). Beim oben schon erwähnten dreifach chloroverbrückten Kation  $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-Cl})_3\}^+$  ist auch nur einer der drei verbrückenden Chloroliganden symmetrisch zwischen den beiden Metallkernen angeordnet [157].

---

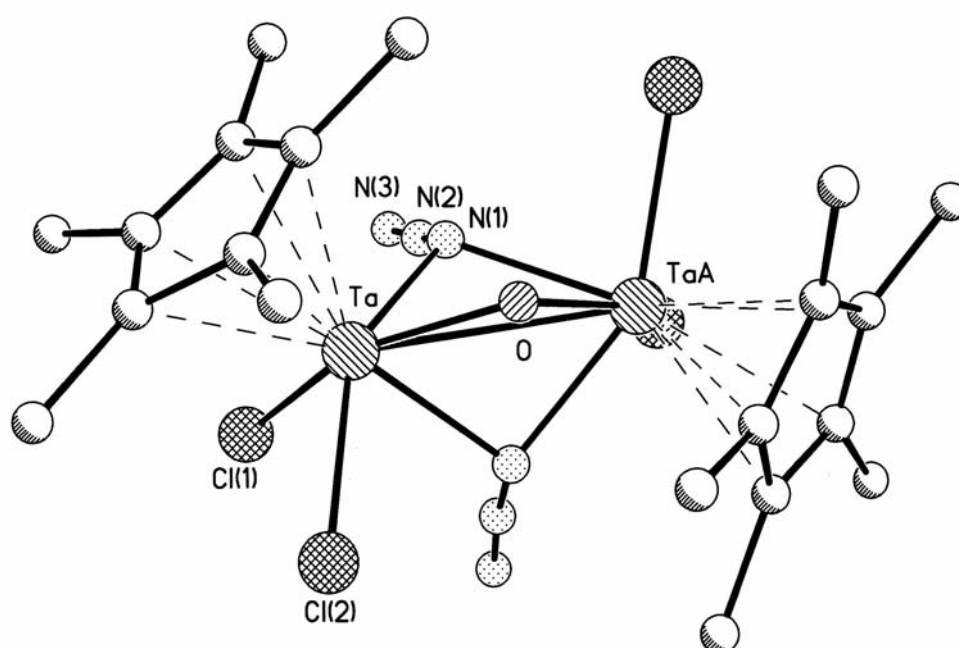
Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen in den Azidobrücken von **13** verhalten sich genauso wie beim dimeren Tetra(azido)-Komplex **21**. Der innere Abstand zwischen N(1) und N(2) (121 pm) ist länger als der äußere Abstand zwischen N(2) und N(3) (113 pm). Auch hier kann davon ausgegangen werden, dass sich leicht Distickstoff abspaltet und Nitridobrücken gebildet werden.

Der Torsionswinkel Cp\*(1)-Ta(1)-Ta(2)-Cp\*(2) beträgt im Falle des Oxokomplexes **13** 101.4°; beim kationischen Komplex  $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2]_2(\mu\text{-Cl})_3\}^+$  wurde ein analoger Torsionswinkel von 120(1)° ermittelt [157, 158]. Die räumlich anspruchsvollen Cp\*-Ringliganden sind also auch hier nicht symmetrisch koordiniert.

**Tabelle 9** : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ ° ] für [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-O) (13)

<b>Abstände/pm</b>			
Ta(1)—Ta(2)	314.5		
Ta(1)-N(1)	221.9 (14)	Ta(2)-N(1)	228.4 (15)
Ta(1)-N(4)	229.9 (13)	Ta(2)-N(4)	220.7 (13)
Ta(1)-O	194.0 (9)	Ta(2)-O	193.1 (10)
Ta(1)-N(7)	206.7 (13)	Ta(2)-N(10)	210.0 (18)
Ta(1)-Cl(1)	240.8 (4)	Ta(2)-Cl(2)	241.5 (5)
Ta(1)-Cp*(1)	211.6	Ta(2)-Cp*(2)	215.3
N(1)-N(2)	121 (2)	N(4)-N(5)	120.6 (19)
N(2)-N(3)	113 (2)	N(5)-N(6)	113 (2)
N(7)-N(8)	114 (2)	N(10)-N(11)	109 (3)
N(8)-N(9)	118 (3)	N(11)-N(12)	110 (3)
<b>Winkel/°</b>			
Ta(1)-N(1)-Ta(2)	88.6 (5)	Ta(1)-O-Ta(2)	108.7 (4)
Ta(1)-N(4)-Ta(2)	88.5 (4)		
Ta(1)-N(1)-N(2)	128.0 (13)	Ta(2)-N(1)-N(2)	129.3 (14)
Ta(1)-N(4)-N(5)	128.8 (12)	Ta(2)-N(4)-N(5)	128.4 (12)
Ta(1)-N(7)-N(8)	134.6 (13)	Ta(2)-N(10)-N(11)	129.5 (16)
N(1)-Ta(1)-N(4)	71.4 (5)	N(1)-Ta(2)-N(4)	71.9 (5)
N(1)-Ta(1)-O	71.6 (5)	N(1)-Ta(2)-O	70.3 (5)
N(1)-Ta(1)-N(7)	150.5 (6)	N(1)-Ta(2)-N(10)	80.2 (6)
N(1)-Ta(1)-Cl(1)	83.3 (4)	N(1)-Ta(2)-Cl(2)	79.5 (4)
N(4)-Ta(1)-O	69.8 (4)	N(4)-Ta(2)-O	72.1 (4)
N(4)-Ta(1)-N(7)	79.1 (5)	N(4)-Ta(2)-N(10)	152.1 (6)
N(4)-Ta(1)-Cl(1)	80.2 (3)	N(4)-Ta(2)-Cl(2)	83.3 (4)
N(7)-Ta(1)-O	96.8 (5)	N(10)-Ta(2)-O	99.7 (6)
N(7)-Ta(1)-Cl(1)	93.6 (4)	N(10)-Ta(2)-Cl(2)	90.7 (5)
Cl(1)-Ta(1)-O	145.6 (3)	Cl(2)-Ta(2)-O	145.5 (3)
Cp*(1)-Ta(1)-O	104.4	Cp*(2)-Ta(2)-O	103.6
Cp*(1)-Ta(1)-N(1)	107.9	Cp*(2)-Ta(2)-N(1)	173.9
Cp*(1)-Ta(1)-N(4)	174.2	Cp*(2)-Ta(2)-N(4)	106.2
Cp*(1)-Ta(1)-N(7)	101.2	Cp*(2)-Ta(2)-N(10)	101.7
Cp*(1)-Ta(1)-Cl(1)	130.8	Cp*(2)-Ta(2)-Cl(2)	129.6
N(1)-N(2)-N(3)	177 (2)	N(4)-N(5)-N(6)	177 (2)
N(7)-N(8)-N(9)	176 (2)	N(10)-N(11)-N(12)	171 (3)

Abbildung 37a zeigt die Molekülstruktur des oxoverbrückten Azidokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**), der ausschließlich terminale Chloroliganden enthält. Relevante Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 9a zusammengefasst. An die Stellen der terminalen Azidoliganden von **13** sind im Falle von **12** Chloroliganden getreten, was aber auf die Bindungsverhältnisse in den brückenständigen Azidoliganden und innerhalb der Sauerstoffbrücke kaum Einfluss hat; Winkel und Abstände sind nahezu identisch, und es gelten im wesentlichen die zur Molekülstruktur von Komplex **13** gemachten Anmerkungen.

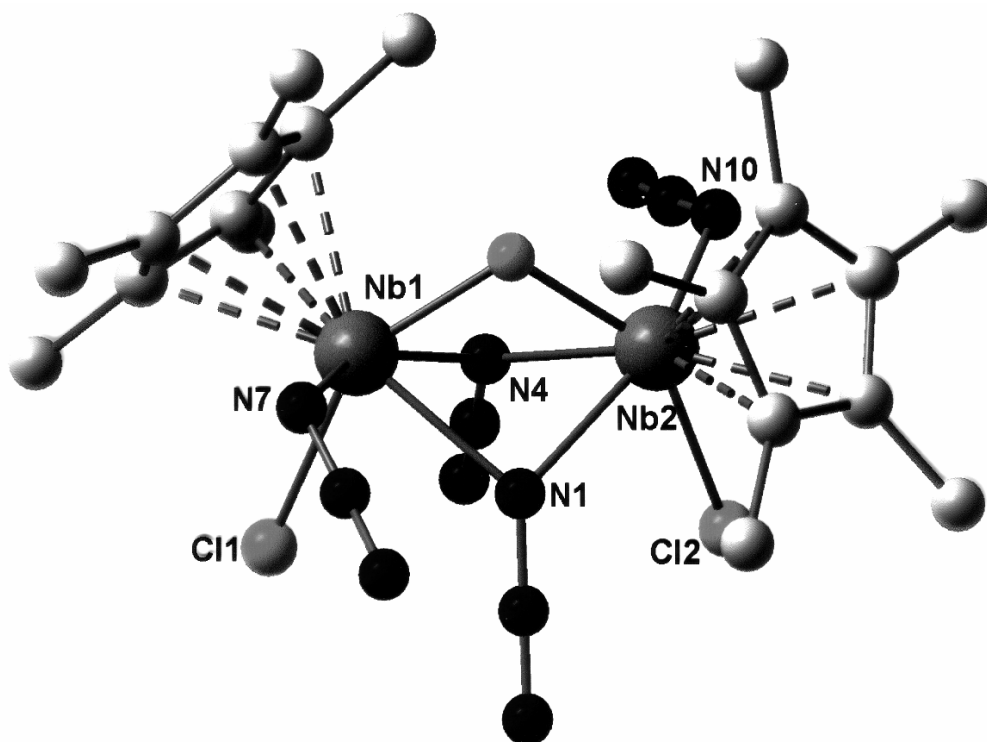


**Abb. 37 a:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**)

**Tabelle 9a** : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ ° ] für  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**)

<b>Abstände/pm</b>			
Ta– Ta(A)	314.7 (7)		
Ta-N(1)	219.4 (11)	Ta(A)-N(1A)	231.8 (10)
Ta-O	192.8 (7)	Ta(A)-O	192.8 (7)
Ta-Cl(1)	240.4 (4)	Ta(A)-Cl(2)	237.9 (3)
Ta-Cp*(1)	211.6	Ta(A)-Cp*(2)	215.3
N(1)-N(2)	119.8 (16)		
N(2)-N(3)	112.8 (19)		
<b>Winkel/°</b>			
Ta-N(1)-Ta(A)	88.4 (4)	Ta-O-Ta(A)	109.4 (6)
Ta-N(1)-N(2)	126.4 (9)	Ta(A)-N(1)-N(2)	126.8 (9)
N(1)-N(2)-N(3)	177.7 (18)		
N(1)-Ta-O	73.0 (3)	N(1A)-Ta-O	70.1 (3)
N(1)-Ta-Cl(1)	84.5 (3)	N(1A)-Ta-Cl(1)	79.5 (3)
N(1)-Ta-Cl(2)	148.7 (3)	N(1A)-Ta-Cl(2)	79.2 (3)
Cl(1)-Ta-Cl(2)	90.16 (16)		
Cl(1)-Ta-O	146.9 (3)	O-Ta-Ta(A)	35.3 (3)
Cl(2)-Ta-O	96.61 (14)	N(1)-Ta-Ta(A)	47.4 (3)
		N(1A)-Ta-Ta(A)	44.2 (3)

Abbildung 38 zeigt die Molekülstruktur des Niob-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**17**), in Tabelle 10 finden sich alle relevanten Bindungsabstände und Winkel. Dieser Niobkomplex ist mit der analogen – weniger genau charakterisierten – Tantalverbindung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**) strukturanalog, die Bindungsverhältnisse sind nahezu identisch.



**Abb. 38:** Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (17)



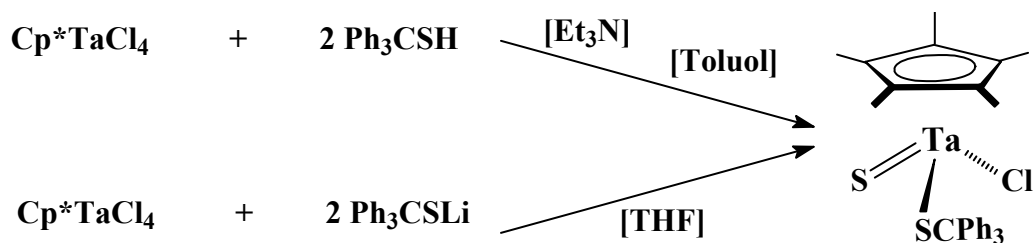
**Tabelle 10** : Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ ° ] für [Cp\*NbCl(N<sub>3</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-O)  
(17)

<b>Abstände/pm</b>			
Nb(1)– Nb(2)	316.63(10)		
Nb(1)-N(1)	230.4 (4)	Nb(2)-N(1)	223.4 (4)
Nb(1)-N(4)	222.6 (4)	Nb(2)-N(4)	229.5 (4)
Nb(1)-O	194.2 (3)	Nb(2)-O	194.3 (3)
Nb(1)-N(7)	208.8 (5)	Nb(2)-N(10)	206.9 (5)
Nb(1)-Cl(1)	241.71 (18)	Nb(2)-Cl(2)	242.00 (17)
N(1)-N(2)	122.3 (7)	N(4)-N(5)	122.2 (7)
N(2)-N(3)	113.1 (7)	N(5)-N(6)	114.8 (7)
N(7)-N(8)	117.9 (7)	N(10)-N(11)	120.8 (7)
N(8)-N(9)	115.8 (8)	N(11)-N(12)	113.7 (8)
<b>Winkel/°</b>			
Nb(1)-N(1)-Nb(2)	88.48 (14)	Nb(1)-O-Nb(2)	109.17 (17)
Nb(1)-N(4)-Nb(2)	88.91 (16)		
Nb(1)-N(1)-N(2)	128.6 (4)	Nb(2)-N(1)-N(2)	126.8 (4)
Nb(1)-N(4)-N(5)	128.5 (4)	Nb(2)-N(4)-N(5)	128.1 (4)
Nb(1)-N(7)-N(8)	126.1 (4)	Nb(2)-N(10)-N(11)	126.1 (4)
N(1)-Nb(1)-N(4)	72.13 (15)	N(1)-Nb(2)-N(4)	72.17 (15)
N(1)-Nb(1)-O	69.88 (14)	N(1)-Nb(2)-O	71.43 (15)
N(1)-Nb(1)-N(7)	80.85 (18)	N(1)-Nb(2)-N(10)	153.08 (19)
N(1)-Nb(1)-Cl(1)	80.79 (12)	N(1)-Nb(2)-Cl(2)	82.90 (13)
N(4)-Nb(1)-O	71.05 (16)	N(4)-Nb(2)-O	69.48 (15)
N(4)-Nb(1)-N(7)	152.98 (17)	N(4)-Nb(2)-N(10)	80.92 (18)
N(4)-Nb(1)-Cl(1)	83.38 (13)	N(4)-Nb(2)-Cl(2)	81.71 (12)
N(7)-Nb(1)-O	100.04 (18)	N(10)-Nb(2)-O	100.06 (17)
N(7)-Nb(1)-Cl(1)	92.38 (16)	N(10)-Nb(2)-Cl(2)	92.74 (16)
Cl(1)-Nb(1)-O	145.61 (11)	Cl(2)-Nb(2)-O	145.91 (11)
N(1)-N(2)-N(3)	178.1 (7)	N(4)-N(5)-N(6)	176.9 (7)
N(7)-N(8)-N(9)	176 (2)	N(10)-N(11)-N(12)	176.6 (8)

### 3.4 Substitutionsreaktionen an den Halbsandwich-Azidokomplexen

#### 3.4.1 Reaktionen mit Thiolato-Liganden

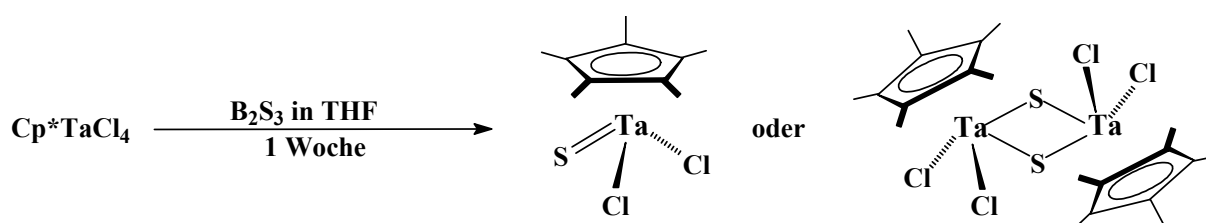
Es wurde versucht, die verbliebenen Chloroliganden am Di(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) sowie am Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) durch andere Liganden zu ersetzen. So lassen sich die Chloroliganden unter anderem durch Thiolato-Liganden substituieren. Ähnliche Reaktionen sind in der Literatur bereits bekannt. So wurde im Jahre 1997 von K. Tatsumi ein Halbsandwichkomplex des Tantalums mit einem terminalen Sulfidoliganden vorgestellt [159], der sich über die beiden in Abbildung 39 gezeigten Reaktionswege synthetisieren lässt. Dabei dient als Edukt  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**), das unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase mit 2 Äquivalenten Triphenylmethanthiol zu dem in Abbildung 39 gezeigten Halbsandwichkomplex des Tantalums umgesetzt werden kann. Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 2 Äquivalenten des entsprechenden Lithiumderivats zur Reaktion gebracht wird. Die Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{S})(\text{SCPh}_3)$  mit  $\text{NaBH}_4$  führt zur Bildung eines dreikernigen Clusters der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*_3\text{Ta}_3(\text{S})_3(\text{S}_3\text{BH})$  [159].



**Abb. 39:** Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{S})(\text{SCPh}_3)$  [159]

Eine einkernige, möglicherweise aber auch schwefelverbrückte zweikernige Halbsandwichverbindung wurde von Peukert [160] bei der Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit Dibortrisulfid  $\text{B}_2\text{S}_3$  erhalten. Zur Darstellung wurden die beiden Edukte **1** und  $\text{B}_2\text{S}_3$  ca. eine Woche in THF bei Raumtemperatur gerührt, wobei die gelbe Farbe von **1** allmählich verschwand und die Lösung dunkelrot wurde. Die Charakterisierung der erhaltenen Verbindung  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{S})\text{Cl}_2$  erfolgte durch IR- und NMR-Spektroskopie, sowie durch EI- und

FD-Massenspektrometrie. Allerdings konnte keine eindeutige Entscheidung darüber getroffen werden, ob  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{S})\text{Cl}_2$  nun in monomerer oder dimerer Form vorliegt, da keine Röntgenstrukturanalyse möglich war. In Abbildung 40 sind die beiden Strukturvorschläge für diese Verbindung gezeigt.



**Abb. 40:** Darstellung und Strukturvorschläge für  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{S})\text{Cl}_2$  [160]

Ähnlich wie bei der Reaktion von K. Tatsumi [159] wurden die Chloroliganden des dinuklearen Halbsandwich-Azidokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) gegen Ethylthiolato-Liganden ausgetauscht. Dazu wurde **19** mit vier Äquivalenten Ethanthiol in Dichlormethan gelöst, mit einem Überschuss Triethylamin versetzt und anschließend drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung rasch dunkelviolett verfärbte. Die intensive Färbung ist höchstwahrscheinlich auf Charge-Transfer-Übergänge (CT) zurückzuführen; die Ethylthiolato-Liganden besitzen ähnlich wie die Thiocyanat-Liganden beim dunkelroten  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  Donoreigenschaften, sie übertragen Elektronendichte auf das  $\pi$ -acide  $d^0$ -Metallzentrum. Erwartungsgemäß fiel auch Triethylammoniumchlorid aus, welches nach der Reaktion bei der Säulenchromatographie von dem gewünschten Produkt **24** abgetrennt wurde. Der Komplex **24**, der in Abbildung 41 dargestellt ist, wurde anhand seiner IR- und NMR-Spektren charakterisiert.



**Abb. 41:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) mit Ethanthiol

Tabelle 13 enthält die spektroskopischen Daten des dimeren Halbsandwichkomplexes Pentamethylcyclopentadienyl-diazido-diethylthiolato-tantal(V) (**24**). Die Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sagen aus, dass die Substitution der Chloroliganden des Di(azido)-Komplexes **19** vollständig verlaufen sein muss. Aus dem  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann ferner entnommen werden, dass die Ethylthiolato-Liganden chemisch äquivalent sind.

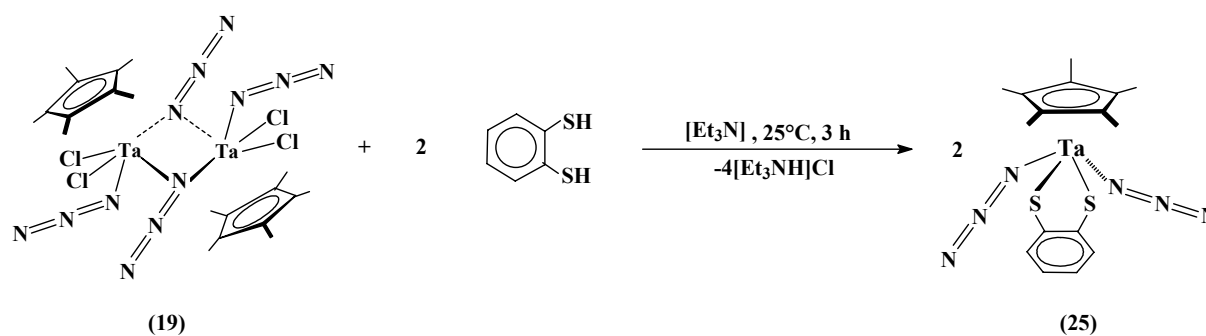
Im IR-Spektrum finden sich zwei Absorptionsbanden bei 2128 und bei 2100  $\text{cm}^{-1}$ , das entspricht der asymmetrischen Streckschwingung von verbrückenden und terminalen Azidoliganden, d.h. bei Verbindung **24** handelt es sich nach wie vor um einen zweikernigen Komplex.

**Tab. 13:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)(\text{SC}_2\text{H}_5)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**24**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.30(s) Integral 1	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 12.7, 123.0
$\delta$ ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$ ) = 1.32 (m) Integral 0.71	$\delta$ ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$ ) = 20.3 $\delta$ ( $\text{S-CH}_2\text{-CH}_3$ ) = 35.0
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2128$ (verbrückt), 2100 (terminal)	
$\nu(\text{CH}) = 2958, 2918$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1376$ (w)	
Weitere Banden: 1345, 1263, 1025, 806, 749, 679, 643, 594	

Der zweikernige Di(azido)-Halbsandwichkomplex **19** wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen mit der bifunktionellen Verbindung 1,2-Dimercaptobenzol umgesetzt, die als Vorstufe eines zweizähligen Chelatliganden alle Chloroliganden substituiert, wobei ein fünfgliedriger, schwefelhaltiger Metallacyclus entsteht. Auch hier verfärbte sich die anfangs gelbe Lösung aufgrund von Charge-Transfer-Übergängen (CT) vom Lewis-basischen Thiolato-Liganden auf das  $\pi$ -acide Metallzentrum dunkelviolett. Es kann angenommen

werden, dass sich ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem unter Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen des Benzolkerns und der freien Elektronenpaare der Schwefelatome ausbildet, der Metallacyclus müsste dann planar sein. Die Trennung der Substanz von gleichzeitig entstehendem Triethylammoniumchlorid erfolgte säulenchromatographisch.



**Abb. 42:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) mit 1,2-Dimercaptobenzol

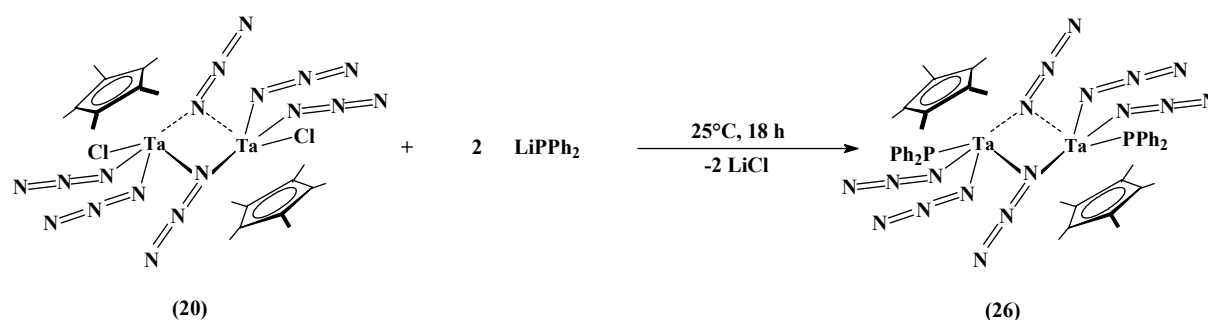
In Tabelle 14 sind die spektroskopischen Daten des Halbsandwichkomplexes Pentamethylcyclopentadienyl-diazido-(phenylen-1,2-dithiolato)-tantal(V) (**25**) aufgeführt. Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des Phenylenrestes lässt sich schließen, dass dieser symmetrisch 1,2-disubstituiert ist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt im Aromatenbereich erwartungsgemäß zwei Signale, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich drei Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome. Im IR-Spektrum wird lediglich die asymmetrische Streckschwingung für terminale Azidoliganden beobachtet, d.h. Verbindung **25** ist mit großer Wahrscheinlichkeit einkernig. Die Azidobrücken werden offensichtlich aufgrund der Donoreigenschaften der Thiolato-Liganden aus ihrer Brückenposition verdrängt. Allerdings ist die Intensität der  $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Absorption nur sehr schwach. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Probe für längere Zeit der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, ehe sie IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Die Azidoliganden von **25** sind hydrolyseempfindlich, sie reagieren bereitwillig mit Wasser, so dass letztendlich Oxobrücken entstehen. Im IR-Spektrum findet sich auch noch eine starke Absorption bei  $746\text{ cm}^{-1}$ , die die Existenz von Oxobrücken bestätigt. Das Endprodukt dieses Hydrolyseprozesses ist offenbar ein zweikerniger, zweifach sauerstoff-verbrückter Halbsandwichkomplex.

**Tab. 14:** Spektroskopische Daten von Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (**25**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
δ (Cp*) = 2.19(s), Integral 1	δ (Cp*) = 12.9, 126.9
δ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) = 7.54 (dd), <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> HCC <sup>1</sup> H) = 10 Hz Integral 0.12 δ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) = 7.09 (dd), <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> HCC <sup>1</sup> H) = 10 Hz Integral 0.12	δ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) = 149.3 (C <sup>1</sup> ), 131.4, 124.9
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>	
ν <sub>as</sub> (N <sub>3</sub> ) = 2095 (terminal)	
ν (CH) = 2963, 2913	
δ (Cp*) = 1376 (w)	
δ (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) = 1438 (w)	
Weitere Banden: 1264, 1099, 1027, 803, 746 (O-Brücken)	

### 3.4.2 Reaktion von [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**20**) mit Lithium-diphenylphosphid

Die Chloroliganden des zweikernigen Tri(azido)-Halbsandwichkomplexes [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**20**) können auch durch Diphenylphosphido-Liganden substituiert werden. Dazu wurde **20** zusammen mit zwei Äquivalenten Lithium-diphenylphosphid in Dichlormethan über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das entstandene LiCl abfiltriert und aus der Lösung konnte der zweikernige Halbsandwichkomplex Pentamethylcyclopentadienyl-tri(azido)-mono-(diphenylphosphido)-tantal(V)-Dimer (**26**) in befriedigender Ausbeute isoliert werden.



**Abb. 43** : Austausch der Chloroliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) gegen Diphenylphosphido-Liganden

Abbildung 43 zeigt die Struktur von **26**, die Verbindung enthält wie **20** verbrückende Azidoliganden, wie aus den asymmetrischen Streckschwingungen der Azidoliganden im IR-Spektrum leicht abzuleiten ist (siehe Tabelle 15).

Dies ist nicht unbedingt selbstverständlich, denn die Phosphoratome der Diphenylphosphidoliganden besitzen noch je ein freies Elektronenpaar. Es wäre also prinzipiell auch möglich, dass die Azidoliganden durch die freien Elektronenpaare aus ihrer Brückenposition verdrängt werden und die Phosphoratome eine verbrückende Stellung einnehmen. Dies ist aber nicht der Fall, was durch den Phosphorshift von 22.8 ppm im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt wird. Das Signal eines verbrückenden Phosphoratoms wäre bei deutlich tieferem Feld zu finden, etwa zwischen 200 und 300 ppm [vgl.161].

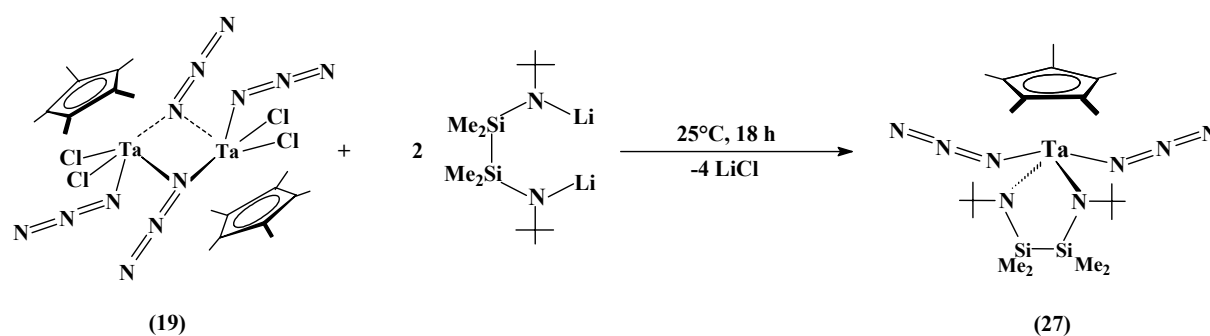
**Tab. 15:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)(\text{PPh}_2)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**26**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.25 (s), Integral: 1	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 11.4, 125.3	
$\delta$ ( $\text{PPh}_2$ ) = 7.21 (m) Integral: 0.64	$\delta$ ( $\text{PPh}_2$ ) = 132.7 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 113 \text{ Hz (C}^1)$ 128.4 (d), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 19 \text{ Hz (C}^2)$ 129.0 (C <sup>3</sup> ), 127.4 (C <sup>4</sup> )	$\delta$ ( $\text{PPh}_2$ ) = 22.8
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>		
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2134$ (Brücke), 2110 (terminal), $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3) = 1279$ (terminal), 1264 (Brücke)		
$\nu(\text{CH}) = 2918$ (s),		
$\delta$ (Phenyl) = 1439 (m), $\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 1378 (w)		
Weitere Banden: 1410, 1341, 1129, 1025, 842, 738, 679, 646, 595, 413		

### 3.4.3 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**19**) mit dem Dilithium-Derivat von 1,2-Di(*tert*-Butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan

Die Chloroliganden des Di(azido)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) können auch gegen zweizählige Amidochelatligenanden substituiert werden. Dazu wurde **19** mit zwei Äquivalenten des Dilithiumderivats von 1,2-Di(*tert*-Butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan in Hexan versetzt und die Lösung 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Lithiumchlorid wurde abfiltriert und aus der klaren gelben Lösung konnte der Halbsandwichkomplex  $[\text{2,5-Di-}(i\text{-tert-butyl})\text{-diazal}]\text{-}[3,3,4,4\text{-tetramethyl-disila}]\text{-}[1,1\text{-diazido-1-pentamethylcyclopentadienyl-tantalal}(\text{V})\text{-cyclopentan}$  (**27**) isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.





**Abb. 44:** Austausch der Chloroliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) gegen einen Amido-Chelatliganden

In Tabelle 16 sind die spektroskopischen Daten **27** zusammengefasst. Im IR-Spektrum findet sich eine Bande bei  $2101\text{ cm}^{-1}$ , die terminalen Azidoliganden zuzuordnen ist, d.h. Komplex **27** ist einkernig. Es hängt mit den sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylresten zusammen, dass die Ausbildung brückenständiger Azidoliganden aus Platzgründen unterbleibt.

Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass sowohl die beiden *tert*-Butylreste als auch die beiden Dimethylsilylgruppen von **27** chemisch äquivalent sind, wie es ein fünfgliedriger, stickstoffhaltiger Metallacyclus erwarten lässt. Auch im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum findet sich lediglich ein einziges Signal, was bei einer einfachen Koordinierung nicht der Fall wäre.

**Tab. 16:** Spektroskopische Daten von Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[(N<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>] (**27**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>29</sup> Si-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
δ (Cp*) = 2.40 (s) Integral 1	δ (Cp*) = 11.9, 133.0	
δ (tert-Butyl) = 1.13 (s) Integral 1.5	δ (tert-Butyl) = 33.8 und 47.4 (quart. C-Atom)	
δ (-Si-CH <sub>3</sub> ) = 0.12 (s) Integral 0.90	δ (-Si-CH <sub>3</sub> ) = 1.8	δ (-Si-CH <sub>3</sub> ) = -14.8
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>		
ν <sub>as</sub> (N <sub>3</sub> ) = 2101 (terminal)		
ν (CH) = 2964, 2919, 2863		
δ (Cp*) = 1377 (w)		
Weitere Banden: 1348, 1263, 1099, 1071, 1025, 803, 747, 677, 646, 595		

## 4 Tetrazolato-und Triazoloto-Halbsandwichkomplexe des Tantal

### 4.1 Bekannte Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit 1,2,4-Triazoloto- und 1,2,3,4-Tetrazolato-Liganden

Die Entwicklung neuer Stickstoff-Donorliganden für die Komplexverbindungen der frühen Übergangsmetalle ist von allgemeinem Interesse. Eine besondere Motivation für Untersuchungen auf diesem Gebiet liegt in der Suche nach neuen single-site-Katalysatoren für die Olefinpolymerisation [162-167]. Andere Ziele sind die Synthese von Hydrodenitrogenierungs-Katalysatoren [30, 168-174] und von besseren Precursoren für Metall-Nitrido-Phasen [175, 176], um nur einige zu nennen. In den letzten Jahren wurden viele Beispiele für Komplexe mit Stickstoff-Donorliganden vorgestellt. Sie enthalten unter anderem Pyrazolylborate [177-180] oder Amidogruppen [181-184]. Ferner wurde schon ausführlich über den Einsatz von Pyrazolato-Liganden zur Darstellung von Komplexen der Hauptgruppen- [185-188] und Übergangsmetalle [189-192], aber auch der Lanthanoiden berichtet [193-197]. Es konnte gezeigt werden, dass Pyrazolato-Liganden bei Verbindungen der frühen Übergangsmetalle eine  $\eta^2$ -Koordination bevorzugen und dass Komplexe mit  $\eta^2$ -koordinierten Pyrazolato-Liganden strukturell und chemisch den analogen Cyclopentadienyl- und  $\beta$ -Diketonat-Derivaten ähneln [185-189].

Die Koordinationschemie von 1,2,4-Triazoloto- und 1,2,3,4-Tetrazolato-Liganden ist weit weniger erforscht als die der Pyrazolato-Liganden. Aufgrund der zunehmenden Anzahl von Stickstoffatomen und den damit verbundenen Möglichkeiten der Isomerisierung gibt es hier eine Reihe verschiedener Bindungsarten. So wurden für 1,2,4-Triazoloto-Liganden bisher folgende Bindungssituationen beobachtet:  $\eta^1$ ; 1,2- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ; 1,4- $\mu$ :  $\eta^1$ ;  $\eta^1$  und 1,2,4- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ . Weiter verbreitet sind Komplexe, in denen der Triazoloto-Ligand eine verbrückende Funktion aufweist, dagegen ist die  $\eta^1$ -Koordination eher selten. Vor kurzem ist ein Übersichtsartikel erschienen, der die bisher bekannten Bindungsarten bei 1,2,4-Triazoloto-Liganden zusammenfasst [198].

Im Falle der 1,2,3,4-Tetrazolato-Liganden sind folgende Bindungssituationen bekannt:  $\eta^1$  [199-202]; 1,2- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  [203]; 1,3- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  [204-205]; 2,3- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  [206]; 1,2,3- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  [207]; 1,2,4- $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,  $\eta^1$  [208];  $\mu$ -1,2-  $\eta^2$ , 3-  $\eta^1$  [209, 210];  $\mu$ -1,3-  $\eta^1$ -2,3-  $\eta^2$  [211] und  $\mu$ :  $\eta^1$ ,  $\eta^1$ ,

$\eta^1$ ,  $\eta^1$  [212]. Der am besten dokumentierte Bindungsmodus ist  $\eta^1$ , obwohl die Anzahl der kristallographisch charakterisierten Verbindungen noch klein ist.

Von besonderem Interesse ist die Synthese von Komplexen, die in ihrer Koordinationssphäre ausschließlich Stickstoffatome besitzen, und deren Anwendung als Precursoren für die Abscheidung dünner Filme von Metallnitriden [190-193]. 1,2,4-Triazolato- und 1,2,3,4-Tetrazolato-Liganden kommen für derartige Anwendungen in Frage, sie haben im Vergleich zu den entsprechenden Pyrazolato-Verbindungen einen höheren Stickstoffgehalt. Das führt möglicherweise zu niedrigeren Abscheidungstemperaturen und zu effizienteren Wegen der Precursor-Zersetzung, die unter Freisetzung von molekularem Stickstoff verläuft.

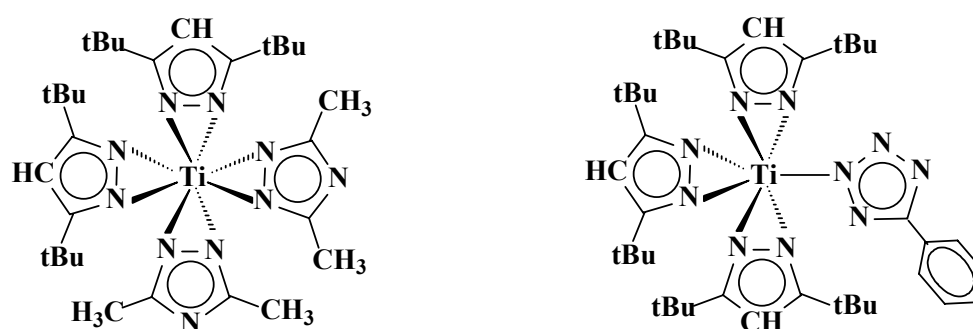
Vor kurzem ist über Synthese, Struktur und Eigenschaften von Titan-, Niob- und Tantal-Komplexen mit 1,2,4-Triazolato- und Tetrazolato-Liganden berichtet worden [213]. Dabei handelt es sich um die ersten Verbindungen der frühen Übergangsmetalle, die derartige Liganden enthalten. Es gibt Röntgenstrukturanalysen für einige repräsentative Komplexe, die die  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -Koordination der 1,2,4-Triazolato-Liganden belegen. Welchen Bindungsmodus der Ligand bevorzugt, hängt vom Ausmaß der sterischen Hinderung in der Koordinationssphäre ab. Bei den Tetrazolato-Liganden wurde stets  $\eta^1$ -Koordination beobachtet.

Die Synthese des in Abbildung 45 links gezeigten Titan-Komplexes Bis( $\eta^2$ -3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-bis( $\eta^2$ -(3,5-dimethyl-1,2,4-triazolato)-titan(IV)) kann durch Umsetzung von Dichloro-bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-titan(IV) mit einem Überschuss an Kalium-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolat in THF bei Raumtemperatur erfolgen. Er enthält neben zwei  $\eta^2$ -gebundenen Pyrazolato-Liganden zwei  $\eta^2$ -gebundene Triazolato-Liganden. Wird dagegen Chloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)titan(IV) als Edukt eingesetzt, so wird Tris-(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-mono( $\eta^1$ -3,5-dimethyl-1,2,4-triazolato)-titan(IV) erhalten. Aufgrund des größeren Raumanspruchs der *tert*-Butylreste am zusätzlichen Pyrazolato-Liganden ist nur noch eine  $\eta^1$ -Koordination des Triazolato-Liganden möglich.

Auch die analogen 1,2,4-Triazolato-Derivate des Niobs und Tantal konnten hergestellt werden, und zwar durch Reaktion von Dichloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-metall(V)

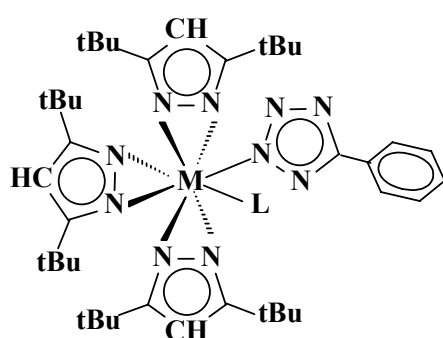
und Trichloro-bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-metall(V) mit Kalium-3,5-dimethyl-1,2,4-triazolat und mit Kalium-3,5-diethyl-1,2,4-triazolat in THF bei Raumtemperatur.

Der in Abbildung 45 (rechts) gezeigte Titan-Komplex Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-mono-( $\eta^1$ -5-phenyltetrazolato)-titan(IV) entsteht bei der Umsetzung von Chloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-titan(IV) mit Natrium-5-phenyltetrazolat in THF bei Raumtemperatur. Er kann in Form gelber Kristalle isoliert werden. In diesem Fall ist das Stickstoffatom 2 des Phenyltetrazolato-Liganden  $\eta^1$ -koordiniert, was durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden konnte.



**Abb. 45 :** Bis(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-(bis- $\eta^2$ -3,5-dimethyl-1,2,4-triazolato)-titan(IV) und Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-mono-( $\eta^1$ -5-phenyltetrazolato)-titan(IV) [213]

Die Herstellung von Tetrazolato-Komplexen des Niobs und des Tantal (Abb.46) erfolgt durch Behandlung von Dichloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-metall(V) mit Natrium-5-phenyltetrazolat in siedendem THF. Die beiden Komplexe Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-bis( $\eta^1$ -5-phenyltetrazolato)-niob(V) und Chloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-mono( $\eta^1$ -5-phenyltetrazolato)-tantal(V) können als gelbe Verbindungen erhalten werden. Obwohl das Edukt Dichloro-tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-tantal(V) sehr lange mit einem Überschuss an Natrium-5-phenyltetrazolat in siedendem THF gerührt wurde, konnte lediglich ein einziger Chloroligand substituiert werden. Auch diese beiden Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert [213].



a)  $M = \text{Nb}$ ,  $L = 2\text{-(5-phenyltetrazolat)}$

b)  $M = \text{Ta}$ ,  $L = \text{Cl}$

**Abb. 46** : Tris(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-bis(5-phenyltetrazolato)-niob(V) und Chloro-tris-(3,5-di-*tert*-butylpyrazolato)-(5-phenyltetrazolato)-tantal(V) [213]

#### 4.2 Darstellung von Halbsandwichkomplexen des Tantal mit Tetrazolato-Liganden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls versucht, Komplexe des fünfwertigen Tantal mit Tetrazolato-Liganden darzustellen. Bei der Synthese der in der Literatur beschriebenen Verbindungen waren Chloroliganden durch den bereits „fertigen“ Tetrazolato-Liganden mittels Umsetzung mit dem entsprechenden Natrium- oder Kaliumderivat substituiert worden. Im Gegensatz dazu wurde hier der dimere Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit unterschiedlich substituierten Nitrilen zur Reaktion gebracht. Es handelte sich also nicht um eine einfache Substitutionsreaktion, sondern um eine dipolare 2+3-Cycloaddition, die der am Metallzentrum koordinierte Azidoligand mit Nitrilen einzugehen vermag. Das Nitril musste stets im Überschuss zugegeben werden; die Umsetzung lief zumeist erst bei höheren Temperaturen ab, und die Reaktionszeiten waren lang.

Bei derartigen Ringbildungsreaktionen sind prinzipiell drei verschiedene Mechanismen denkbar, was letztendlich die Bildung von zwei Isomeren zur Folge hat, die sich von den beiden tautomeren Formen des 5-substituierten Tetrazols ableiten, d.h. der Tetrazolato-Ligand kann entweder über  $\text{N}^1$  oder  $\text{N}^2$  an das Metallzentrum gebunden sein [96, 105].

So kann einerseits das Nitril direkt mit dem koordinierten Azidoliganden reagieren, dabei sind zwei Isomere möglich. Andererseits kann das Nitril im Falle von koordinativ ungesättigten Komplexen [94, 95, 106] auch primär an das Zentralmetall gebunden werden, um anschließend über eine Dreizentren-Zwischenstufe am Metall mit dem Azidoliganden zu reagieren. Je nachdem, welche der beiden Metall-Stickstoff-Bindungen geöffnet wird, entsteht

dann das 1-oder das 2-Tetrazolat (mit dem – eventuell substituierten – Kohlenstoffatom in Position 5).

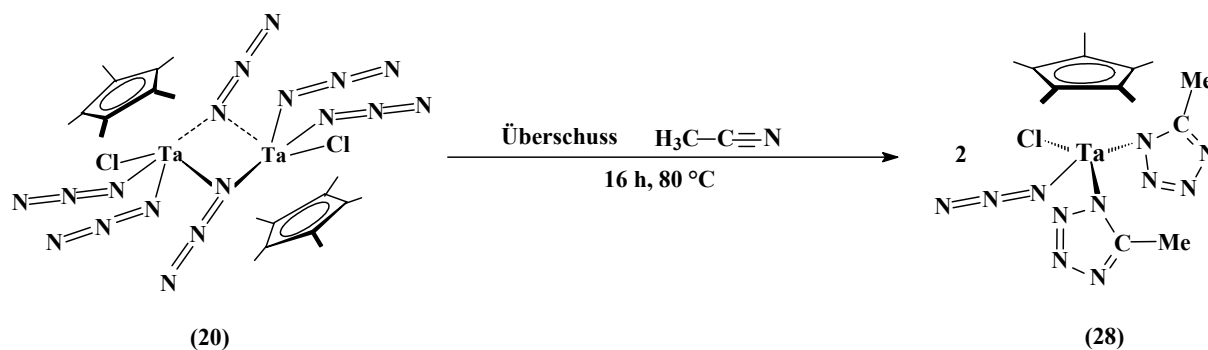
Bei der dritten Möglichkeit, im Falle koordinativ gesättigter Metallkomplexe, wird der Azidoligand primär durch das Nitril verdrängt und das freie Azid-Anion reagiert anschließend mit dem koordinierten Nitril. Unter der Voraussetzung, dass die Metall-Nitril-Bindung erhalten bleibt, entsteht hier ausschließlich das 1-Tetrazolat.

Bei den am dinuklearen Tri(azido)-Halbsandwichkomplex **20** durchgeführten Cyclisierungsreaktionen wurden zunächst Acetonitril, Benzonitril, Acrylnitril und cis-Propenylnitril verwendet, wobei durchwegs nur ein einziges Hauptprodukt säulenchromatographisch isoliert werden konnte. NMR-spektroskopisch ließ sich – auch bei mehrfacher Umsetzung pro Tantalatom – nur eine Art von Tetrazolato-Liganden nachweisen. Offenbar handelte es sich um 1,5-disubstituierte Tetrazolato-Derivate, die gemäß der dritten Möglichkeit der oben beschriebenen Mechanismen ausschließlich gebildet werden.

#### 4.2.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) mit Acetonitril

Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in siedendem Acetonitril entstehen im Laufe von 16 Stunden der Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-monoazido-monochlorobis(5-methyl-tetrazolato)-tantal(V) (**28**). Es handelt sich, wie in Abbildung 47 gezeigt, aller Wahrscheinlichkeit nach um eine einkernige Verbindung, da sich im IR-Spektrum lediglich eine Absorptionsfrequenz bei  $2097\text{ cm}^{-1}$  findet, was der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  eines terminalen Azidoliganden entspricht. Nun besteht im Prinzip die Möglichkeit, dass einer der beiden Tetrazolato-Liganden an das Tantalatom  $\eta^2$ -gebunden ist und die freie Koordinationsstelle der ursprünglichen Azidobrücke mitbesetzt. Wäre dies der Fall, so müssten sich die  $\eta^1$ - und  $\eta^2$ -gebundenen Tetrazolato-Liganden in den NMR-Spektren unterscheiden, was nicht beobachtet wird. Aus demselben Grund scheidet auch die Möglichkeit eines tetrazolato-verbrückten zweikernigen Komplexes aus. Die Möglichkeit, dass beide Tetrazolato-Liganden  $\eta^2$ -gebunden sind, ist aus sterischen Gründen eher unwahrscheinlich. Der einkernige Strukturvorschlag (Abbildung 47) ist also plausibel. Leider lässt sich auf spektroskopischem Wege nicht entscheiden, ob der entstehende Tetrazolato-Ligand über N(1) oder über N(2) koordiniert ist. Um eine zweifelsfreie Aussage

über die Bindungssituation in Komplex **28** machen zu können, wäre eine Röntgenstrukturanalyse erforderlich, jedoch konnten keine verwertbaren Einkristalle erhalten werden.



**Abb. 47:** Cyclisierungsreaktion an den Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in siedendem Acetonitril (Strukturvorschlag für **28**)

In Tabelle 17 sind die spektroskopischen Daten des Produkts **28** zusammengefasst. Der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand ist in der Regel als NMR-Sonde nicht gut geeignet. Trotzdem sind die chemischen Verschiebungen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **28** deutlich von denjenigen des Edukts **20** zu unterscheiden. Die beiden Tetrazolato-Liganden liefern im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Protonen der beiden Methylgruppen und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lediglich ein Signal im Aliphatenbereich und ein weiteres im Aromatenbereich. Letzteres entspricht dem Tetrazolato-Ringkohlenstoffatom.

Die Zuordnung der Ringschwingungen im IR-Spektrum bezieht sich auf Vergleiche mit Literaturdaten, auf die an späterer Stelle nochmals eingegangen werden wird.

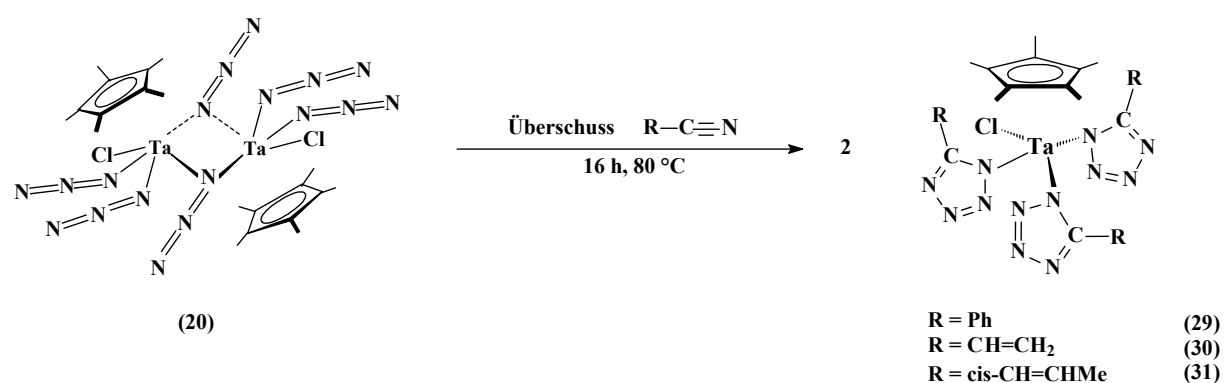


**Tab. 17:** Spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C-Me})_2$  (**28**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta(\text{Cp}^*) = 2.17$ (s), Integral: 1	$\delta(\text{Cp}^*) = 11.8, 126.2$
$\delta(\underline{\text{H}_3\text{C}}\text{-CN}_4) = 2.22$ (s), Integral: 0.4	$\delta(\text{H}_3\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}\text{N}_4) = 11.6$ $\delta(\text{H}_3\text{C}\text{-}\underline{\text{C}}\text{N}_4) = 125.4$
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2097$ (terminal), $\nu_{\text{s}} = 1261$	
$\nu(\text{CH}) = 2920$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1376$ (w)	
Ringschwingungen: 1407, 1096, 1024, 801	
Weitere Banden: 741, 702, 594	

#### 4.2.2 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) mit Benzonitril, Acrylnitril und cis-Propenylnitril

Unter analogen Bedingungen wurde der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) nun auch jeweils mit einem Überschuss an Benzonitril, Acrylnitril und cis-Propenylnitril umgesetzt. Im Gegensatz zur Reaktion mit Acetonitril findet hier die Ringschlussreaktion an allen 3 Azidoliganden statt, denn im IR-Spektrum des jeweiligen Produkts sind weder brückenständige noch terminale Azidoliganden nachweisbar. Allerdings konnten die gewünschten Produkte **29**, **30** und **31** nur in sehr geringen Ausbeuten bei der Säulenchromatographie isoliert werden. So konnten außer IR-Spektren lediglich  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen werden; für die Aufnahme von  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren waren die erhaltenen Substanzmengen zu klein.



**Abb. 48:** Cyclisierungsreaktion an den Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit Benzonitril, Acrylnitril und cis-Propenylnitril (Strukturvorschlag für **29-31**)

Tabelle 18 enthält die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Tris(Tetrazolato)-Halbsandwichkomplexe **29**, **30** und **31**, im Falle der Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-monochloro-tris(5-phenyl-tetrazolato)-tantal(V) (**28**) konnten die Integrale recht exakt bestimmt werden. Demnach ist das Verhältnis der Methylprotonen des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden zu denen der chemisch äquivalenten Phenylreste annähernd 1:1, was auch zu erwarten war (15 : 15).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexe Pentamethylcyclopentadienyl-monochloro-tris(5-acryl-tetrazolato)-tantal(V) (**30**) und Pentamethylcyclopentadienyl-monochloro-tris(5-cis-propenyl-tetrazolato)-tantal(V) (**31**) findet sich (vergleichbar mit **29**) auch nur eine Art von Acryl- bzw. cis-Propenylresten. Es handelt sich demnach wohl um einkernige Verbindungen, und die drei Tetrazolato-Liganden sind an das Metallzentrum  $\eta^1$ -gebunden. Würde neben der  $\eta^1$ -Koordinierung auch eine  $\eta^2$ -Verbrückung auftreten, so müssten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils die Signale zweier chemisch nicht äquivalenter Phenyl-, Vinyl- und cis-Propenylreste auftreten, eine gleichzeitige  $\eta^2$ -Koordinierung aller drei Tetrazolato-Liganden ist unwahrscheinlich.

Bei der mit Acrylnitril dargestellten Verbindung **30** ist das typische Kopplungsmuster der Vinylgruppe gut zu erkennen. Die Protonen der Methylengruppe sind durch zwei unterschiedliche Doppeldoublets charakterisiert. Dem trans-ständigen Proton ist das Multiplett bei 6.16 ppm zuzuordnen, welches die geminale Kopplung zum direkt benachbarten Proton,  $J_{\text{gem}}$  und die Kopplung zum trans-ständigen Proton,  $J_{\text{trans}}$ , enthält, beide sind relativ groß. Das Signal des cis-ständigen Protons bei 6.28 ppm ist durch die wesentlich kleinere cis-Kopplung  $J_{\text{cis}}$  charakterisiert. Dementsprechend ist das Protonensignal der am Tetrazolat-Ring sitzenden CH-Gruppe bei 5.70 ppm durch die beiden Kopplungen  $J_{\text{cis}}$  und  $J_{\text{trans}}$  aufgespalten.

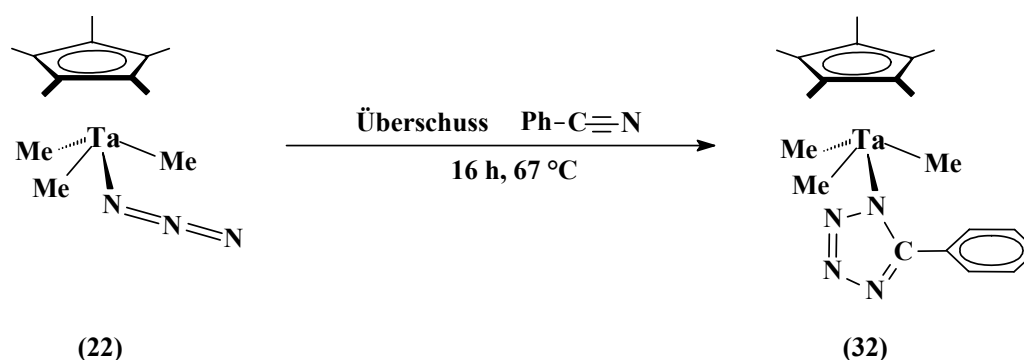
Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **31** sind die Signale lediglich durch eine cis-Kopplung gekennzeichnet.

**Tab. 18:**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **29**–**31**

$\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{CN}_4\text{Ph})_3$ ( <b>29</b> )	$\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{CN}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)]_3$ ( <b>30</b> )	$\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{CN}_4(\text{CH}=\text{CHMe})]_3$ ( <b>31</b> )
$\delta (\text{Cp}^*) = 2.21(\text{s})$ Integral: 3.83	$\delta (\text{Cp}^*) = 2.11(\text{s})$	$\delta (\text{Cp}^*) = 2.15(\text{s})$
$\delta (\text{Ph-CN}_4) =$ 7.80 (d) $^3\text{J} (\text{HCC}^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$ 7.45 (m) Integral: 3.84	$\delta (\text{CH}=\text{CH}_2) =$ 6.28 (dd) ( $J_{\text{gem}} = 17.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{cis}} = 2.5 \text{ Hz}$ ) 6.16 (dd) ( $J_{\text{gem}} = 17.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{trans}} = 10 \text{ Hz}$ ) $\delta (\text{CH}=\text{CH}_2) =$ 5.70 (dd) ( $J_{\text{cis}} = 2.5 \text{ Hz}$ und $J_{\text{trans}} = 10 \text{ Hz}$ )	$\delta (\text{CH}=\text{CHCH}_3) =$ 3.02 (d) $^3\text{J} (\text{HCC}^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$ $\delta (\text{CH}=\text{CHCH}_3) =$ 5.20 (d) $^3\text{J} (\text{HCC}^1\text{H}) = 5 \text{ Hz}$ $\delta (\text{CH}=\text{CHCH}_3) =$ 5.92 (m)

#### 4.2.3 Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$ (**22**) mit Benzonitril

Die [2+3]-Cyclisierungsreaktion wurde auch mit dem Monoazid  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) und einem Überschuß an Benzonitril durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden in siedendem THF hatte sich erwartungsgemäß der Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-trimethyl-(5-phenyl-tetrazolato)-tantal(V) (**32**) gebildet (Abbildung 49).



**Abb. 49:** [2+3]-Ringschlußreaktion am Azidoliganden von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) mit Benzonitril (Strukturvorschlag für **32**)

In Tabelle 19 sind die spektroskopischen Daten des Monotetrazolato-Halbsandwichkomplexes **32** zusammengestellt. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden und die der direkt an das Metallzentrum koordinierten Methylgruppen im Vergleich zum Edukt  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) deutlich zu höherem Feld verschoben. Sie sind also stärker abgeschirmt, demzufolge muss am Metallzentrum des Addukts **32** eine höhere Elektronendichte herrschen, als bei der Mono(azido)-Verbindung **22**. Der Tetrazolato-Ligand wirkt also im Vergleich zum Azidoliganden weniger elektronenziehend.

Die Beträge der Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmen mit den Erwartungswerten für einen Monotetrazolato-Halbsandwichkomplex recht gut überein.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **32** findet sich ein Signal bei 144.5 ppm, welches wohl zum Ringkohlenstoffatom des Tetrazolato-Liganden gehört. Vergleichswerte in der Literatur liegen jedoch zwischen 160 und 170 ppm [213], sind also zu tieferem Feld verschoben. Allerdings sind bei diesen oben bereits beschriebenen Komplexen des Tantal hauptsächlich Pyrazolato-Liganden koordiniert, die im Vergleich zu den Methylgruppen und dem  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden von Verbindung **32** stärker elektronenziehend wirken, was einen Tieffeldshift des Tetrazolato-Kohlenstoffsignals zur Folge haben kann. Ähnliche Halbsandwich-Verbindungen, deren spektroskopische Daten zum Vergleich herangezogen werden könnten, sind bisher nicht bekannt. Auch eine  $\eta^2$ -Koordinierung des Tetrazolato-Liganden würde zu einer Tieffeldverschiebung führen, was hier ausgeschlossen werden kann, Komplex **32** ist mit großer Wahrscheinlichkeit einkernig.

Im IR-Spektrum von **32** finden sich neben den charakteristischen Schwingungsfrequenzen der C-H-Bindungen, des Cp\*-Ringliganden und des Phenylrestes mehrere Absorptionen, die dem Tetrazolato-Liganden zuzuordnen sein dürften.

**Tab. 19:** Spektroskopische Daten von Cp\*Ta(N<sub>4</sub>C-Ph)Me<sub>3</sub> (**32**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 1.94 (s) Integral 1 $\delta$ (Me) = 0.21 (s) Integral 0.6	$\delta$ (Cp*) = 11.1, 116.6 $\delta$ (Me) = 53.9
$\delta$ (Ph-CN <sub>4</sub> ) = 7.39 (m) Integral 0.34	$\delta$ (Ph-CN <sub>4</sub> ) = 144.5, 128.9, 128.5 126.7, 122.0
IR-Absorptionsfrequenzen [cm <sup>-1</sup> ]	
v (CH) = 2925, 2854	
$\delta$ (Cp*) = 1377 (w)	
Ringschwingungen: 1459, 1449, 1024, 800, 721	
Weitere Banden: 670	

#### 4.2.4 Reaktionen von [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**20**) mit o-Amino-benzonitril, 4-Cyano-pyridin und 2-Cyano-furan

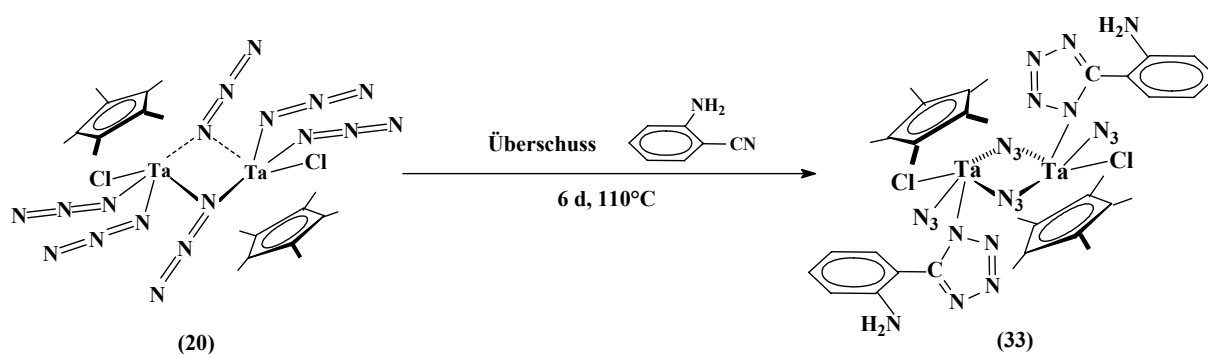
Mit dem Halbsandwichkomplex [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**20**) wurden noch weitere [2+3]-Cycloadditionsreaktionen durchgeführt, und zwar mit funktionellen Nitrilen, die neben der Cyanogruppe eine zusätzliche Donorgruppe enthalten. Ziel war eigentlich die Darstellung neuer Halbsandwich-Tetrazolato-Chelatkomplexe, in denen das donorfunktionalisierte Nitril prinzipiell als zweizähniger Chelatligand fungieren könnte. Unter der Voraussetzung, dass der Ligand mit seinem Donoratom primär an das Zentralatom koordiniert, sollten bei der

anschließenden Ringschlussreaktion aus sterischen Gründen ausschließlich 1,5-disubstituierte Tetrazolate gebildet werden.

Der dimere Tri(azido)-Komplex **20** ist verzerrt oktaedrisch gebaut und gilt als koordinativ gesättigt. Eine Addition des donorfunktionalisierten Nitrils an die Tantalatome unter Spaltung der Azidobrücken wäre im Prinzip möglich, scheint jedoch nicht zu erfolgen, denn die Reaktionsprodukte sind nach wie vor zweikernig, wie sich aus den IR-Spektren ableiten lässt.

Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) wurde mit einem ca. 10-fachen Überschuss an *o*-Amino-benzonitril sechs Tage in siedendem Toluol gerührt (Abbildung 50), und die Umsetzung wurde IR-spektroskopisch beobachtet. Die Absorptionsbanden der Azidoliganden von **20** waren tatsächlich erst nach so langer Reaktionszeit völlig verschwunden. Es fällt auf, dass *o*-Amino-benzonitril im Vergleich zu Benzonitril reaktionsträger ist; so wird pro Tantalatom nur ein einziger Azidoligand umgesetzt. Das mag mit den Donoreigenschaften der *ortho*-ständigen Aminogruppe zusammenhängen, die Elektronendichte an das aromatische System abgibt und so die Polarisierung der Cyanogruppe abschwächt, was die [2+3]-Cyclisierungsreaktion mit den Azidoliganden erschwert.

Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte die Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-diazido-[(*ortho*-amino-phenyl)-tetrazolato]-tantal(V)-Dimer (**33**) isoliert und NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert werden.



**Abb. 50:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit *o*-Aminobenzonitril (Strukturvorschlag für **33**)

In Tabelle 20 sind die spektroskopischen Daten von **33** zusammengefasst. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet sich ein breites Signal bei 5.47 ppm, was der *o*-Aminogruppe entspricht. Der

Wert ist mit dem des freien Anilins vergleichbar, was dafür spricht, dass die Aminogruppe nicht an das Metallzentrum koordiniert ist. Wenn dies der Fall wäre, müsste das Signal im Bereich von Ammoniumverbindungen zwischen 7 und 8 ppm liegen.

Der 1,2-disubstituierte Phenylrest ist im  $^1\text{H}$ -Spektrum von **33** erwartungsgemäß durch vier Doppeldoublets und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch sechs unterschiedliche Signale charakterisiert. Schwierig ist in diesem Fall die eindeutige Zuordnung eines  $^{13}\text{C}$ -Signals zum Kohlenstoffatom des Tetrazolato-Liganden. Durch die Donorwirkung der o-Aminogruppe ist das Signal hier offenbar zu höherem Feld verschoben und fällt somit in den Bereich der C-Atome des Benzolkerns.

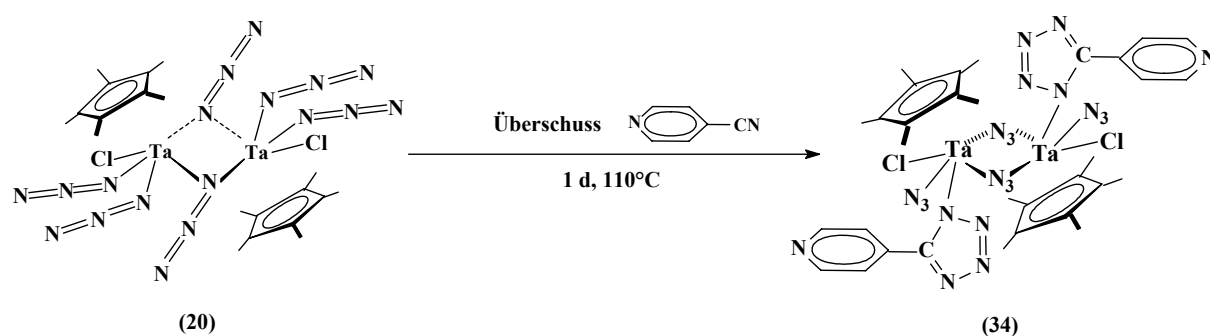
Im IR-Spektrum finden sich wieder die typischen Absorptionsbanden für  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  von terminalen und verbrückenden Azidoliganden. Ferner zeigt es die Absorptionen der C-H-Schwingungen und des Cp\*-Ringliganden, aber auch diejenigen des Benzolkerns und des Tetrazolat-Rings; die eindeutige Zuordnung ist schwierig.

**Tab. 20:** Spektroskopische Daten von  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}_3][\text{N}_4\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)][\mu-\text{N}_3]\}_2$  (**33**)

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ (Cp*) = 2.22 (s) $\delta$ (NH <sub>2</sub> ) = 5.47 (breit)	$\delta$ (Cp*) = 11.9, 126.2
$\delta$ [Ph(NH <sub>2</sub> )CN <sub>4</sub> ] = 8.16 (m), 7.69 (m) 7.51 (m), 6.76 (m)	$\delta$ [Ph(NH <sub>2</sub> )CN <sub>4</sub> ] = 132.8, 130.2, 128.9, 128.8, 125.5, 117.1 116.2
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	
$\nu_{\text{as}}$ (N <sub>3</sub> ) = 2114 (Brücke), 2093 (terminal), $\nu_{\text{s}}$ = 1313 (terminal)	
$\nu$ (CH) = 2924	
$\delta$ (Cp*) = 1378 (w)	
Ringschwingungen: 1481, 1439, 1249, 1160	
Weitere Banden: 723, 686, 419	

Völlig analog verläuft die Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit einem 4-fachen Überschuss an *p*-Cyano-pyridin. Die Bildung eines Tetrazolato-Chelatkomplexes kann in diesem Fall aber von vornherein ausgeschlossen werden, da das zur Cyanogruppe para-ständige Stickstoffatom aus sterischen Gründen nicht an das Metallzentrum koordinieren kann.

Nach einer Reaktionszeit von einem Tag in siedendem Toluol und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung wurde das zweikernige Produkt Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-diazido-[(*para*-pyridyl)-tetrazolato]-tantal(V)-Dimer (**34**) erhalten. Abbildung 51 zeigt den Reaktionsverlauf.



**Abb. 51:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit *para*-Cyano-pyridin (Strukturvorschlag für **34**)

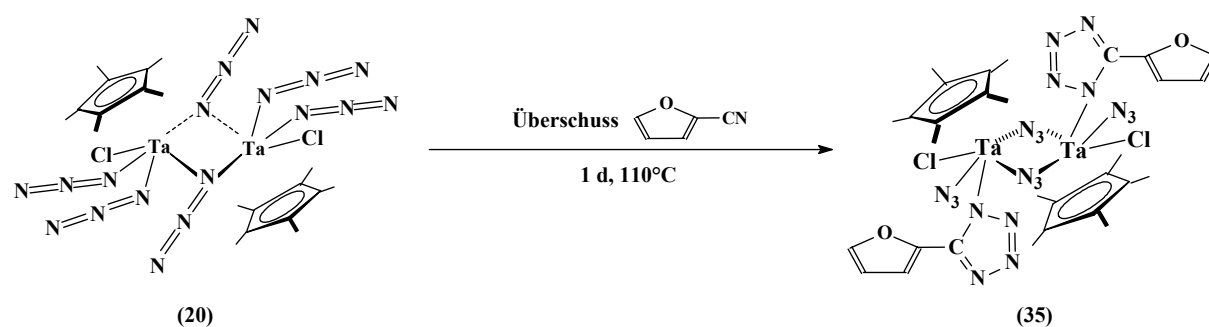
Tabelle 21 zeigt die spektroskopischen Daten des dimeren Komplexes **34**. Der Pyridylrest ist im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch zwei Dubletts und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum durch drei unterschiedliche Signale charakterisiert. Dem Tetrazolat-Ringkohlenstoffatom könnte das Signal bei 149.9 ppm zugeordnet werden. Die wichtigste Information aus dem IR-Spektrum ist auch hier, dass unterschiedliche symmetrische und asymmetrische Schwingungsbanden vorhanden sind, die beweisen, dass sowohl terminale als auch brückenständige Azidoliganden existieren. Zwischen 1500 und  $700\text{ cm}^{-1}$  finden sich eine Reihe von Absorptionen, die neben dem  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden sowohl dem Pyridinring, als auch dem Tetrazolat-Ring zugehören können.



**Tab. 21:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})(\mu-\text{N}_3)]_2$  (**34**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.24(s)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 11.5, 127.5
$\delta$ ( $\text{Py-CN}_4$ ) = 8.80 (d), $^3\text{J}(\text{HCC}^1\text{H}) = 5$ Hz 7.52 (d), $^3\text{J}(\text{H}^1\text{CCH}) = 5$ Hz	$\delta$ ( $\text{Py-CN}_4$ ) = 150.1, 149.9, 128.2, 121.0
IR-Absorptionsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2119$ (verbrückt), 2094 (terminal)	
$\nu(\text{CH}) = 2958, 2924, 2852$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1377$ (w)	
Ringschwingungen: 1450, 1422, 1351, 1220, 1122, 1073, 1024	
Weitere Banden: 990, 837, 744, 733, 701, 607, 599, 534, 488	

Als weiteres donorfunktionalisiertes Nitril wurde 2-Cyano-furan eingesetzt. Hier wurde gemäß Abbildung 52 nach einer Reaktionszeit von einem Tag in siedendem Toluol und anschließendem säulenchromatographischen Aufarbeiten die Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-diazido-(2-furyl-tetrazolato)-tantal(V)-Dimer (**35**) erhalten und spektroskopisch charakterisiert. Auch hier ist das Produkt zweikernig, die Metallzentren sind über brückenständige Azidoliganden miteinander verknüpft. Ähnlich wie bei Komplex **33** wäre auch in diesem Fall eine Koordinierung des Furylrestes an das Metallzentrum prinzipiell möglich, so dass der Tetrazolato-Ligand als zweizähliger Chelatligand fungieren könnte. Obwohl fünfwertiges Tantal in seinen Verbindungen im allgemeinen eine hohe Affinität zum Sauerstoff aufweist und bevorzugt Hydrolysereaktionen (siehe dazu auch Kapitel 3) eingeht, um Oxoverbindungen zu bilden, unterbleibt hier die Bindung des Furylsauerstoffatoms an das Metallzentrum. Das hängt offenbar mit den brückenständigen Azidoliganden zusammen, welche die freie Koordinationsstelle besetzt halten und sich durch die Donorfunktion des Tetrazolato-Liganden nicht aus ihrer Position verdrängen lassen.



**Abb. 52:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit 1-Cyanofuran (Strukturvorschlag für **35**)

Tabelle 22 enthält die spektroskopischen Daten von Verbindung **35**. Die Protonen der beiden Furylreste sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jeweils durch zwei Dubletts und ein Doppeldublett charakterisiert. Die Beträge der Integrale stimmen sehr gut mit den Erwartungswerten für Komplex **35** überein. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind für die beiden Furylreste vier unterschiedliche Resonanzen zu finden. Das Signal bei 144.1 ppm könnte dem Ringkohlenstoffatom des Tetrazolato-Liganden zugeordnet werden.

Die wichtigsten Informationen, die aus dem IR-Spektrum entnommen werden können, betreffen wieder die Absorptionen der asymmetrischen Streckenschwingungen, die beweisen, dass sowohl terminale als auch brückenständige Azidoliganden vorhanden sind. Zwischen 1500 und  $800\text{ cm}^{-1}$  finden sich einige Banden, die dem  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, dem Furyl-Ring bzw. dem Tetrazolat-Ring zuzuordnen sind.

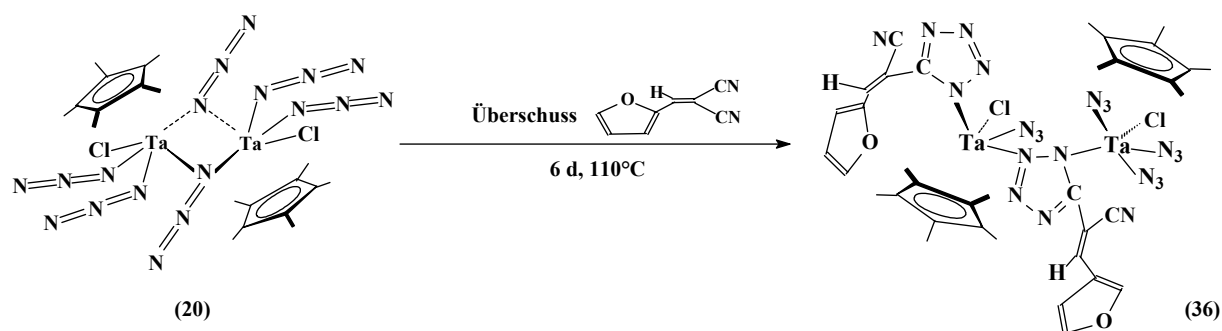
**Tab. 22:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**35**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.22 (s), Integral 1	$\delta$ (Cp*) = 11.4, 127.2
$\delta$ ( <u>Furyl-CN</u> <sub>4</sub> ) 7.57 (d), <sup>3</sup> J( <u><sup>1</sup>HCC<sup>1</sup>H</u> ) = 1.8 Hz Integral 0.07 7.11 (d), <sup>3</sup> J( <u><sup>1</sup>HCC<sup>1</sup>H</u> ) = 3.5 Hz Integral 0.07 6.52 (dd), <sup>3</sup> J <sub>1</sub> ( <u><sup>1</sup>HCC<sup>1</sup>H</u> ) = 3.5 Hz und <sup>3</sup> J <sub>2</sub> ( <u><sup>1</sup>HCC<sup>1</sup>H</u> ) = 1.8 Hz Integral 0.06	$\delta$ ( <u>Furyl-CN</u> <sub>4</sub> ) = 144.1, 128.5, 128.0, 111.5 111.3
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2116$ (Brücke), 2095 (terminal)	
$\nu(\text{CH}) = 2969, 2926$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1378$ (s)	
Ringschwingungen: 1460, 1437, 1254, 1236, 1152	
Weitere Banden: 931, 906, 811, 739, 717, 646, 599, 415, 479, 405	

#### 4.2.5 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) mit Furfuryl-malonsäure-dinitril

Der Azidokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) wurde ferner noch mit Furfuryl-malonsäure-dinitril zur Reaktion gebracht (Abb.53). In dieser etwas außergewöhnlichen Verbindung zeigt die Cyanofunktion einerseits hohe Reaktivität im Bezug auf die dipolare [2+3]-Cycloaddition, die durch die elektronenziehende Wirkung der zweiten Cyanogruppe hervorgerufen wird. Andererseits besitzt der Furfurylrest wieder eine Donorfunktion, die allerdings nur dann an das Metallzentrum koordinieren kann, wenn die zum Furylrest cis-ständige Cyanogruppe mit dem Azidoliganden reagiert.

Die höhere Reaktivität der Cyanogruppe wird offenbar durch den großen Raumanpruch des Dinitrils kompensiert, denn erst nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen in siedendem Toluol und anschließender säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte der zweikernige Komplex **36** in ausreichender Menge erhalten werden.



**Abb. 53:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit Furfuryl-malonsäuredinitril (Strukturvorschlag für **36**)

Der in Abbildung 53 dargestellte Strukturvorschlag leitet sich aus NMR- und IR-spektroskopischen Ergebnissen folgendermaßen ab:

Im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum finden sich jeweils zwei unterschiedliche Signale für den  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, das Verhältnis der Integrale ist annähernd 1:1. Des Weiteren existieren zwei chemisch nicht äquivalente Tetrazolato-Liganden. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lassen sich zwei Singulets und vier Multipletts für die einzelnen Protonen der beiden unterschiedlichen Furfurylreste beobachten. Die Integrale der Singulets verhalten sich zu denen der  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden wie 15:1, die der Multipletts wie 15:2. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gibt es 14 Signale für die einzelnen Kohlenstoffatome der Furfurylreste und der Tetrazolat-Ringe. Für die Cyanogruppe taucht dagegen nur ein Signal auf.

Im IR-Spektrum tritt eine etwas breitere Absorptionsbande bei  $2111\text{ cm}^{-1}$  auf, die wohl der asymmetrischen Schwingungsfrequenz von terminalen Azidoliganden entspricht.

Aus den spektroskopischen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass es sich offenbar um einen dinuklearen Komplex handelt, der asymmetrisch gebaut sein muss. Die Cyclisierungsreaktion hat in diesem Fall wahrscheinlich sowohl an einer Azidobrücke als auch an einem terminalen

---

Azidoliganden stattgefunden. So könnte einer der beiden Tetrazolato-Liganden an die beiden Tantalatome  $\eta^2$ -gebunden sein und diese miteinander verknüpfen, während der zweite Ligand an das Metallzentrum  $\eta^1$ -koordiniert ist. In den NMR-Spektren wären die tieffeldverschobenen Signale dem  $\eta^2$ -gebundenen Liganden zuzuordnen, da die Elektronendichte im Vergleich zum  $\eta^1$ -koordinierten Liganden geringer sein muss, was zu einer stärkeren Abschirmung führt. Der zweite brückenständige Azidoligand könnte durch Rückbindung des Furylsauerstoffatoms oder auch aufgrund hoher sterischer Ansprüche der Tetrazolato-Liganden aus seiner Position verdrängt worden sein.

Bei der in Abbildung 53 gezeigten Struktur von **36** handelt es sich jedoch lediglich um einen Vorschlag, das gilt auch für die Produkte der anderen Cyclisierungsreaktionen am koordinierten Azidoliganden. Ob die Tetrazolato-Liganden über N(1) oder über N(2) an das Zentralmetall Tantal koordiniert werden, könnte nur anhand von Röntgenstrukturanalysen geklärt werden; leider gelang es nicht, geeignete Einkristalle zu züchten.

**Tab. 23:** Spektroskopische Daten von  
 $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C}-\text{CCN}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})][\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_3(\text{N}_4\text{C}-\text{CCN}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O})]\}$  (36)

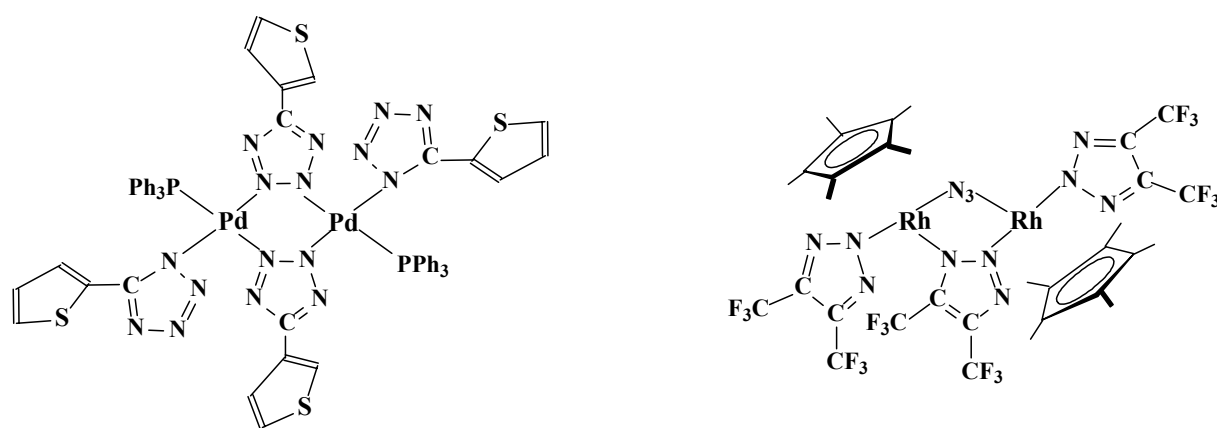
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.30 (s) und 2.13 (s) Integrale jeweils 1	$\delta$ (Cp*) = 12.0, 11.3 129.5, 127.2
$\delta$ ( <u>Furfuryl</u> -CN <sub>4</sub> ) 8.15 (s), Integral 0.06 7.80 (s), Integral 0.07 7.67 (m), Integral 0.13, 7.15 (m), Integral 0.13 6.60 (m), Integral 0.13	$\delta$ ( <u>Furfuryl</u> -CN <sub>4</sub> ) = 149.2, 147.7, 146.6, 146.4, 137.7, 133.0, 132.8, 132.7, 131.0, 130.5, 129.4, 129.0, 128.8, 127.1 (14 Signale) $\delta$ (Nitril) = 113.05
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2111$ (terminal)	
$\nu(\text{CN}) = 2224$	
$\nu(\text{CH}) = 2975, 2924$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1378$ (s)	
Ringschwingungen: 1618, 1465, 1218, 1147, 1026	
Weitere Banden: 931, 912, 886, 743, 733, 405	

#### 4.2.6 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu-\text{N}_3)]_2$ (20) mit 2-Cyano-thiophen

Tetrazolato-Komplexe, die einerseits aus Azidokomplexen synthetisiert wurden und andererseits sowohl  $\eta^1$ - als auch  $\eta^2$ -koordinierte Tetrazolato-Liganden enthalten, sind in der Literatur schon seit längerer Zeit bekannt. So erhielt W. Beck und al. [99] im Jahre 1983 den

in Abbildung 54 links dargestellten Palladiumkomplex, als sie den entsprechenden zweikernigen, azidoverbrückten Di(azido)-Komplex mit 2-Cyano-thiophen zur Reaktion brachten. Das Nitril reagierte sowohl mit den Azidobrücken als auch mit den terminalen Azidoliganden unter Erhalt der dinuklearen, quadratisch-planaren Gestalt. Obwohl dieser Palladium-Komplex ein koordinativ ungesättigtes System ist, kommt es auch hier nicht zur Rückbindung des Thiophenylrestes.

P.M. Maitlis gelang 1979 die Synthese eines triazoloto-verbrückten Halbsandwich-Dirhodium-Komplexes, der in Abbildung 54 rechts gezeigt ist [108]. Die Verbindung bildete sich aus dem homoleptischen Azidokomplex Pentamethylcyclopentadienyl-diazido-rhodium (III)-Dimer, der mit dem aktivierten Alkin 1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butin zur Reaktion gebracht wurde. Dabei setzten sich in einer ersten Stufe zunächst die terminalen Azidoliganden um, bevor in einer zweiten Stufe unter Verwendung eines Überschusses des gasförmigen Alkins auch eine der beiden Azidobrücken reagierte und ein  $\eta^2$ -verbrückender Triazoloto-Ligand gebildet wurde. Die zweite Azidobrücke blieb, offensichtlich aus sterischen Gründen, unbehelligt. Dieser Komplex konnte auch röntgenographisch charakterisiert werden, und die Aussagen, die vorher aufgrund spektroskopischer Ergebnisse gemacht worden waren, bestätigten sich.



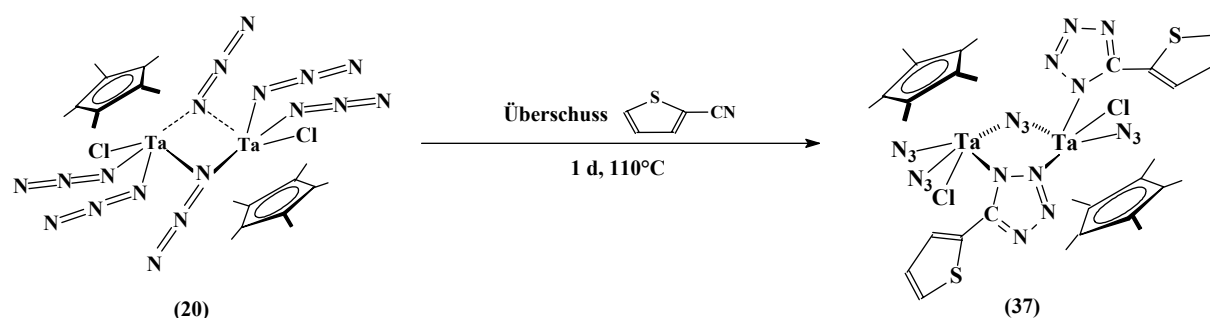
**Abb. 54:** Bis(tetrazolato)-verbrückter Dipalladiumkomplex **(a)** [99] und 1,2,3- triazoloto-verbrückter Dirhodiumkomplex **(b)** [108]

Ein ähnliches Produkt des Tantal wird erhalten, wenn  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit einem Überschuss an 2-Cyano-thiophen einen Tag in siedendem Toluol gerührt wird. Wie bei **36**

handelt es sich offensichtlich um eine zweikernige, asymmetrische Verbindung, denn im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind auch hier wieder die Signale zweier unterschiedlicher Cp\*-Ringliganden zu sehen, deren Integrale sich wie 1:1 verhalten. Es gibt sechs verschiedene Signale für die Protonen des Thiophenylrestes, wobei sich vier überlagern.

Deren Integrale verhalten sich zu den Werten der Cp\*-Ringliganden wie 15:1 bzw. wie 15:2. Es sind also wieder zwei chemisch nicht äquivalente Tetrazolato-Liganden vorhanden. Im IR-Spektrum finden sich Absorptionen asymmetrischer Streckschwingungen sowohl für verbrückende als auch für terminale Azidoliganden.

Abbildung 55 enthält den Strukturvorschlag für den dinuklearen, asymmetrischen Komplex **37**, der aufgrund der spektroskopischen Daten gemacht werden kann. Demnach reagiert 2-Cyano-thiophen offenbar sowohl mit einem terminalen Azidoliganden als auch mit einer der beiden Azidobrücken, woraus ein  $\eta^1$ -koordinierter und ein  $\eta^2$ -verbrückender Tetrazolato-Ligand resultieren. Im Gegensatz zu **36** bleibt hier eine Azidobrücke erhalten und der Komplex **37** ist genau wie der Halbsandwich-dirhodium(III)-Komplex von P.M. Maitlis [108] auch noch azidoverbrückt. In Tabelle 24 sind alle spektroskopischen Daten von **37** zusammengefasst.



**Abb. 55:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit 2-Cyano-thiophen (Strukturvorschlag für **37**)



**Tab. 24:** Spektroskopische Daten von  
 $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S})][\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C}-\text{C}_4\text{H}_3\text{S})](\mu-\text{N}_3)$  (**37**)

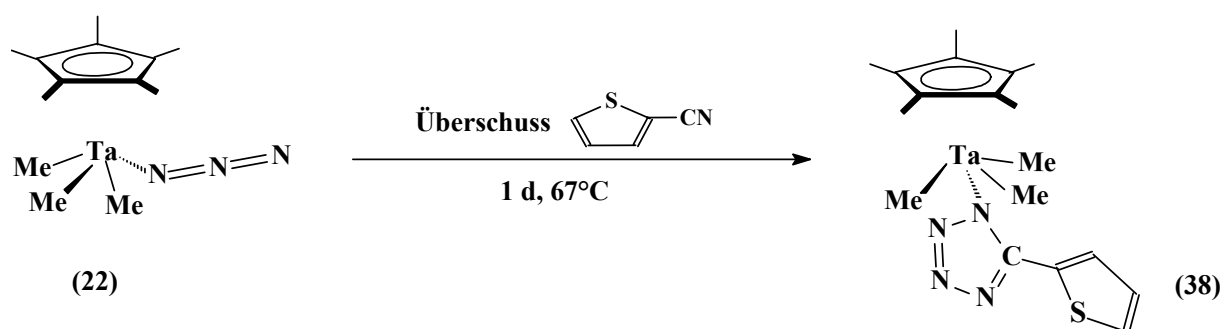
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.26 (s) und 2.37 (s) Integrale 1.2 und 1	$\delta$ (Cp*) = 11.8, 11.6, 126.2, 128.5
$\delta$ ( <u>Thiophenyl-CN<sub>4</sub></u> ) 7.78 (d), <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <u>H</u> ) = 3.5 Hz Integral 0.06 7.71 (d), <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <u>H</u> ) = 3.8 Hz Integral 0.08 7.31 (m) Integral 0.12 7.00 (m) Integral 0.12	$\delta$ ( <u>Thiophenyl-CN<sub>4</sub></u> ) = 131.8, 131.4, 129.3, 128.6, 127.7, 126.8, 126.2, 125.4, 124.9, 124.5 (10 Signale)
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>	
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2121$ (verbrückt) und $2095$ (terminal)	
$\nu(\text{CH}) = 2969, 2926$	
$\delta(\text{Cp}^*) = 1378$ (m)	
Ringschwingungen: 1516, 1457, 1439, 1180, 1072	
Weitere Banden: 1004, 908, 842, 756, 741, 730	

#### 4.2.7 Reaktion von Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Me<sub>3</sub> (**22**) mit 2-Cyano-thiophen

Das einkernige Monoazid Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Me<sub>3</sub> (**22**) reagiert mit 2-Cyano-thiophen unter milderer Bedingungen als das dimere Triazid [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**20**), die Umsetzung in siedendem THF ist bereits nach einem Tag abgeschlossen. Das hängt offensichtlich mit den Methylgruppen zusammen, die im Gegensatz zu den Chloro- bzw. Azidoliganden von **20** eher Elektronendichte ins Metallzentrum schieben und damit auch die Elektronendichte am Azidoliganden etwas erhöhen, was zu einer höheren Reaktivität im Bezug auf die [2+3]-

Cyclisierung führen kann. Vielleicht ist die höhere Elektronendichte im Metallzentrum auch dafür verantwortlich, dass Komplex **22** keine Azidobrücken bildet und einkernig bleibt.

Generell laufen diese Ringschlussreaktionen bei Azidokomplexen der späten Übergangsmetalle unter wesentlich milderen Bedingungen ab als im Falle des fünfwertigen Tantal mit  $d^0$ -Konfiguration. Die von W. Beck et al. [98, 99] untersuchten Azidokomplexe des zweiwertigen Palladiums besitzen  $d^8$ -Konfiguration, und sie sind bezüglich der Cyclisierungsreaktionen wesentlich reaktiver als Tantal(V)-Verbindungen.



**Abb. 56:** [2+3]-Cycloaddition am Azidoliganden von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) mit 2-Cyanothiophen (Strukturvorschlag für **38**)

Abbildung 56 zeigt den Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-trimethyl-[1-(2-thiophenyl)-tetrazolato]-tantal(V) (**38**), die NMR-Daten finden sich in Tabelle 25. Sämtliche Signale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden sind im Vergleich zum Monoazid **22** etwas zu höherem Feld verschoben, der Tetrazolato-Ligand hat offenbar eine geringere elektronenziehende Wirkung als der Azidoligand. Den direkt ans Metallzentrum koordinierten Methylgruppen ist im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum jeweils ein Signal zuzuordnen, das Kohlenstoffsignal ist im Vergleich zum Edukt **22** deutlich zu höherem Feld verschoben, der abschirmende Effekt des Tetrazolato-Liganden macht sich hier stärker bemerkbar als beim  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden. Die Methylgruppen eignen sich also gut als NMR-Sonde für Reaktionen, die direkt am Metallzentrum stattfinden. Die Beträge der Integrale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, der Methylgruppen und des Thiophenylrestes verhalten sich wie 1: 0.6: 0.18, was annähernd dem erwarteten Verhältnis (15:9:3) entspricht. Die schwachen Signale bei 127.4 und 122.0 ppm im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind wohl den beiden quartären C-Atomen des Thiophenyl- und des Tetrazolat-Rings zuzuordnen, allerdings ist das nicht eindeutig möglich.

**Tab. 25:** NMR-Daten von Cp\*Ta(N<sub>4</sub>C-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S)Me<sub>3</sub> (**38**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
<p><math>\delta</math> (Cp*) = 1.94 (s), Integral 1  <math>\delta</math> (Me) = 0.21 (s), Integral 0.6</p>	<p><math>\delta</math> (Cp*) = 11.1, 116.6  <math>\delta</math> (Me) = 53.9</p>
<p><math>\delta</math> (<u>Thiophenyl</u>-CN<sub>4</sub>)  7.61 (dd), Integral 0.12  <sup>3</sup>J<sub>1</sub>(<u><sup>1</sup>H</u>C<sup>1</sup>H) = 5 Hz  und <sup>3</sup>J<sub>2</sub>(<u><sup>1</sup>H</u>C<sup>1</sup>H) = 4 Hz</p> <p>7.12 (m), Integral 0.06</p>	<p><math>\delta</math> (<u>Thiophenyl</u>-CN<sub>4</sub>) =  137.4, 132.5, 127.6,  127.4, 122.0</p>

Zum Vergleich sind in Tabelle 26 sämtliche IR-Absorptionen literaturbekannter Tetrazolato-Metallkomplexe zusammengestellt, wobei es sich schwerpunktmäßig um Palladium-Verbindungen handelt, die ausschließlich von W. Beck et al. [94-102] synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert wurden.

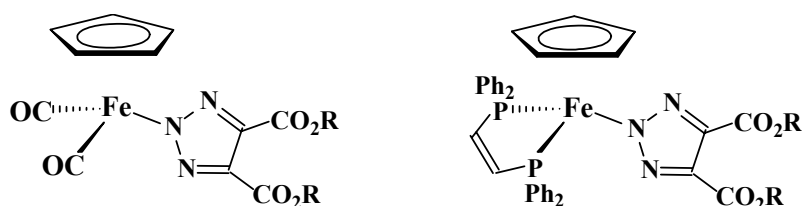
**Tab. 26** : Charakteristische IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] (Nujol) von Tetrazolato-Metallkomplexen

Verbindung	Ringschwingungen	Sonstige Absorptionen
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_3)_2$	1197 w, 1174, 1129 m, 1060, 985, 724 s	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1401, 1312 s, 1040, 1024, 757	1507 s (v C-CF <sub>3</sub> ), 1242, 1191 s, 1182 m, 1168, 1156, 1143 s (v CF <sub>3</sub> ), 746 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$	1195 w, 1112 m, 813, 730, 723 m	1743 vs (v CO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}=\text{CH}_2)_2$	1474 m, 1032 s, 1020 w, 988, 705 m	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$	1379, 1131 s	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCH}_2\text{CN})_2$	1470 s, 1182 w, 803 m	2257 s (v CN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-[\text{CH}_2]_2-\text{CN})_2$	1178 m, 1066 s, 1016 w, 785 s	2240 s (v CN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{C}-[\text{CH}_2]_4-\text{CN})_2$	1160, 1119 s	2251 s (v CN)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CC}_5\text{H}_4\text{N})_2$	1178, 1143 m, 1075, 959 s	
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCOCH}_3)_2$	1460 s, 1399, 1133 m, 1092 w, 960 s	1694 (v CO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCOC}_6\text{H}_5)_2$	1136 s, 810 s	1650 vs (v CO)
$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cu}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$	1051 m, 1026 s	1508 s (v C-CF <sub>3</sub> ), 1231, 1194, 1170 s, 1153 s, 1143 s (v CF <sub>3</sub> ) 745 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$\{\text{CH}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}]_2\}_2\text{Ru}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1043 m, 1028 s	1510 s, (v C-CF <sub>3</sub> ), 1232, 1195, 1161, 1135 s (v CF <sub>3</sub> ), 749 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$\text{Pd}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1415 s, 1072 s, 1053 w, 1028 s, 772 w	1522 s (v C-CF <sub>3</sub> ), 1230-1162 vs (v CF <sub>3</sub> ), 760 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$\text{Pt}(\text{N}_4\text{CCF}_3)_2$	1415 m, 1079 s, 1051, 1036 s, 777 m	1518 s (v C-CF <sub>3</sub> ), 1190-1142 vs (v CF <sub>3</sub> ) 750 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Rh}(\text{N}_4\text{CCF}_3)$	1042 m, 1029 s	1506 m (v C-CF <sub>3</sub> ), 1195 s, 1136 s (v CF <sub>3</sub> ), 749 s ( $\delta$ CF <sub>3</sub> )
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Ti}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)$ [213]	1559 w, 1540 w, 1508 m, 1365 s, 1256 s, 1236 m, 1205 w, 1168 w, 1073 w, 1027 m, 991, w, 976 w, 852 w, 800 s, 731 m, 721 w, 695 m	
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Nb}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)_2$ [213]	1522 m, 1507 m, 1257 m, 1232 m, 1165 w, 1068 w, 1026 s, 962 m, 800 m, 731 s, 693 m	
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{TaCl}(\text{N}_4\text{CC}_6\text{H}_5)$ [213]	1524 s, 1485 m, 1365 s, 1283 w, 1256 s, 1235 s, 1201 w, 1173 w, 1126 w, 1075 w, 1035 m, 1001 w, 973 s, 842 w, 822 m, 815 m, 732 m, 722 w, 694 m	

### 4.3 Darstellung von Halbsandwichkomplexen des Tantal mit 1,2,3-Triazoloto-Liganden

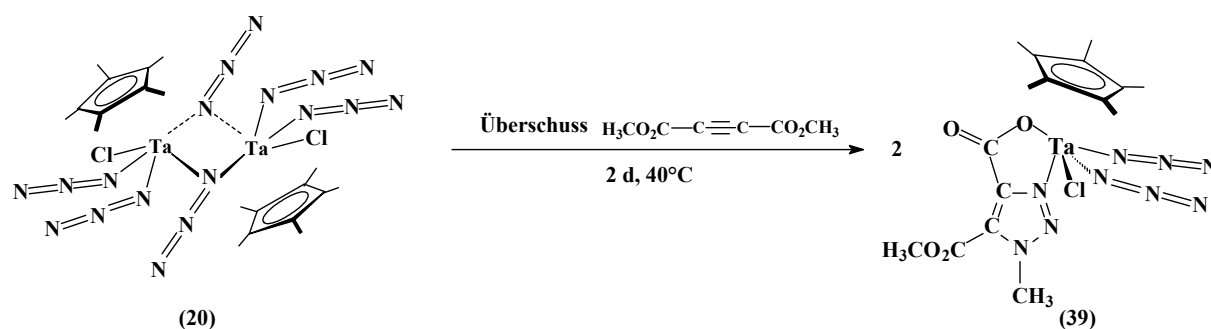
#### 4.3.1 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (20) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

[2+3]-Cyclisierungsreaktionen am Azidoliganden können nicht nur mit Nitrilen durchgeführt werden, sondern auch mit Alkinen. Allerdings haben letztere den Nachteil, dass die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung im Gegensatz zu der Cyanogruppe organischer Nitrile unpolar ist. Während also alkylsubstituierte Cyanide wie Acetonitril durchaus mit Azidoliganden zur Reaktion gebracht werden können, ist das mit dialkylsubstituierten Alkinen wie 2-Butin oder 3-Hexin nicht möglich. Die Dreifachbindung muss mit Hilfe von elektronenziehenden Substituenten aktiviert werden. Ein für die [2+3]-Cyclisierungsreaktion besonders geeignetes Alkin ist das durch Trifluormethylgruppen aktivierte 1,1,1,4,4,4-Hexafluoro-2-butin, das von P. M. Maitlis zur Synthese von Triazoloto-Halbsandwichkomplexen des dreiwertigen Rhodiums erfolgreich eingesetzt wurde [108]. Neben den Trifluormethylgruppen eignen sich auch Estergruppen zur Aktivierung der Dreifachbindung. So können Acetylendicarbonsäure-dialkylester oder auch Acetylenmonocarbonsäure-alkylester zum Einsatz kommen. Bei den Monosubstitutionsprodukten ist die Dreifachbindung stärker polarisiert als im Falle der disubstituierten Alkine, was von Vorteil wäre. Allerdings haben die monosubstituierten Alkine den Nachteil, dass sie unsymmetrisch gebaut sind, so dass bei der Ringschlussreaktion Isomere gebildet werden können, deren Trennung schwierig ist. Acetylendicarbonsäure-dialkylester wurden dagegen schon öfters erfolgreich eingesetzt. Ausgehend von der entsprechenden Azidoverbindung gelang M. Rosenblum im Jahre 1974 die Synthese eines 1,2,3-Triazoloto-Halbsandwichkomplexes des Eisens, den er IR- und NMR-spektroskopisch charakterisieren konnte [214]. (Abbildung 57, links). Von D. Sellmann wurde 1989 eine ähnliche Verbindung des Eisens vorgestellt, für die auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde (Abbildung 57 rechts) [215].



**Abb. 57:** 2-Triazoloto-4,5-dialkylester-Komplexe des Eisens [214, 215]

Im Rahmen der Untersuchungen über die Reaktivität von koordinierten Azidogruppen am Tantal (V) wurde der Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit einem Überschuss an Acetylendicarbonsäure-dimethylester zwei Tage in siedendem Dichlormethan gerührt. Auffällig ist, dass die [2+3]-Cyclisierung in diesem Fall unter mildereren Bedingungen abläuft als die Umsetzungen mit den Nitrilen. Allerdings kommt, wie in Abbildung 58 gezeigt, nur ein Azidoligand pro Tantalatom zur Reaktion.



**Abb. 58:** [2+3]-Cycloaddition an Azidoliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Das Reaktionsprodukt, der Chloro-di(azido)-triazolato-Halbsandwichkomplex **39** wurde anhand seiner IR-, NMR- und Massenspektren untersucht.

In Tabelle 27 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale sowie die IR-Absorptionen von Verbindung **39** zusammengestellt. Der Komplex ist offensichtlich nicht mehr azido-verbrückt, denn die asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  liegen eher im Bereich terminaler Azidoliganden. Auffällig ist die Tatsache, dass zwei verschiedene Absorptionsbanden für die Schwingung der Estercarbonylgruppen auftreten. Außerdem finden sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden zwei Resonanzen, die unterschiedlichen Methylgruppen zuzu-

ordnen sind. Die Differenz der beiden chemischen Verschiebungen beträgt 0.44 ppm. Ein derart großer Unterschied wäre nicht zu erwarten, wenn die beiden Estergruppen an der Reaktion nicht beteiligt gewesen wären und ohne Koordinierung frei in den Raum ragen würden. Es wird daher versuchsweise angenommen, dass eine der beiden Estermethoxygruppen über sein Sauerstoffatom an das Metallzentrum koordiniert ist.

Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) wurde ein Fragmentation der Masse  $m/e = 663$  mit einer Intensität von 100 % beobachtet. Dies entspricht der Zusammensetzung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N})[\text{C}_2\text{N}_3(\text{CO}_2\text{Me})_2]\}^+ \cdot \text{thf}$ , es handelt sich also offensichtlich um ein THF-Addukt des Di(azido)-triazolato-Halbsandwichkomplexes **39**. Allerdings fehlt zum Molekülion, das die Masse  $M^+ = 691$  haben müsste, ein Bruchstück der Masse 28, d.h. es wurde wohl ein Äquivalent Stickstoff von einem der beiden terminalen Azidoliganden eliminiert. Das gleiche Fragmentation ohne THF ist im FD-Massenspektrum ebenfalls zu finden, es hat die Masse  $m/e = 591$ , allerdings liegt die Intensität hier nur bei ca. 7 %.

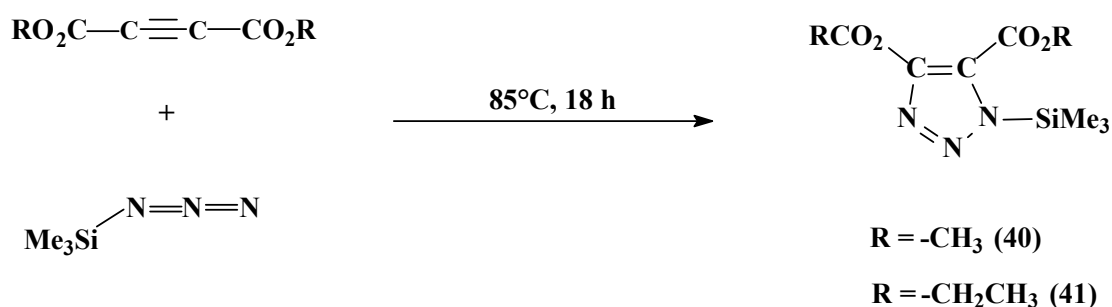
**Tab. 27:**  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**39**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.56 (s), Integral 1
$\delta_1$ (Me) = 4.02 (s), Integral 0.20 (evtl. OMe)
$\delta_2$ (Me) = 4.46 (s), Integral 0.20 (evtl. NMe)
IR-Absorptionsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2112, 2091$ (terminal)
$\nu(\text{CO}) = 1735, 1728$
$\nu(\text{CH}) = 2953, 2924, 2853$
$\delta(\text{Cp}^*) = 1379$ (w)
Ringschwingungen: 1458, 1439, 1263, 1098, 1023
$\nu(\text{C-O}) = 1216$
Weitere Banden: 805, 738, 598

Abbildung 58 zeigt einen Strukturvorschlag für den Di(azido)-triazolato-Halbsandwichkomplex **39**, der mit den spektroskopischen Daten (Tabelle 27) in Einklang steht. Die Bindung einer Methylgruppe an ein N-Atom ließ sich später (vgl. Abbildung 62 in Abschnitt 4.3.2.2) aus Röntgenstrukturdaten einer analogen Verbindung plausibel machen.

#### 4.3.2 Synthese von Triazoloto-Halbsandwichkomplexen des Tantal durch Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit silylierten Triazolen

Am Tantalatom koordinierte Triazolot-Ringe können, wie oben gezeigt wurde, durch Ringschlussreaktion direkt am Metallzentrum hergestellt werden. Ein Nachteil ist einerseits das Problem der Mehrfachumsetzung am Tri(azido)-Halbsandwichkomplex **20**, d.h. es werden mitunter komplexe Gemische gebildet, die schwer zu trennen sind. Andererseits muss ein Überschuss an Acetylendicarbonsäuredimethylester eingesetzt werden, damit sich in einer akzeptablen Reaktionszeit ausreichende Mengen an Produkt bilden. Deshalb wurde noch ein anderer Weg beschritten, um über vorgefertigte Triazololderivate zu Triazoloto-Halbsandwichkomplexen des Tantal zu gelangen. Zunächst wurde nach Literaturvorschrift [216] Acetylendicarbonsäure-dimethylester und Acetylendicarbonsäure-diethylester mit siedendem Trimethylsilylazid gemäß Abbildung 59 zur Reaktion gebracht, wobei in jeweils guter Ausbeute die beiden silylierten Triazole **40** und **41** entstanden.

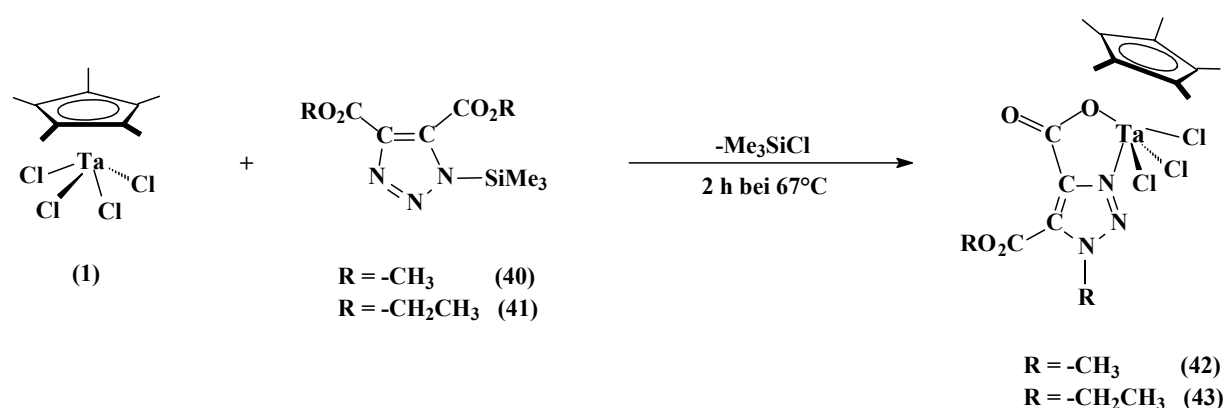


**Abb. 59:** [2+3]-Cycloaddition von Acetylen-dicarbonsäure-dialkylester mit Trimethylsilylazid [216]

Diese silylierten Triazole wurden anschließend mit einer stöchiometrischen Menge der Ausgangsverbindung Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) zwei Stunden in siedendem Hexan gerührt. Dabei wurde



der Triazolot-Ring unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan an das Metallzentrum koordiniert, es konnten die beiden Tetrazolato-Halbsandwichkomplexe **42** und **43** in guten Ausbeuten isoliert werden. Sie wurden IR-, NMR- und auch massenspektroskopisch charakterisiert. Von Verbindung **42** konnten Einkristalle gezüchtet werden, die sich für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse eignen. Nach den Befunden der Strukturbestimmung haben die beiden Komplexe **42** und **43** die in Abbildung 60 wiedergegebene Struktur, die mit sehr großer Wahrscheinlichkeit auch bei Verbindung **39** vorliegt, da auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **39** denen von **42** sehr ähnlich sind. Eine der beiden Estergruppen wird offenbar primär über das Alkoxysauerstoffatom an das Metallzentrum gebunden, wie bei der Charakterisierung von Komplex **39** postuliert worden war. Allerdings kommt hinzu, dass die Alkylgruppe vom Sauerstoffatom zum Stickstoffatom in Position 3 wandert, das der freien Estergruppe benachbart ist.



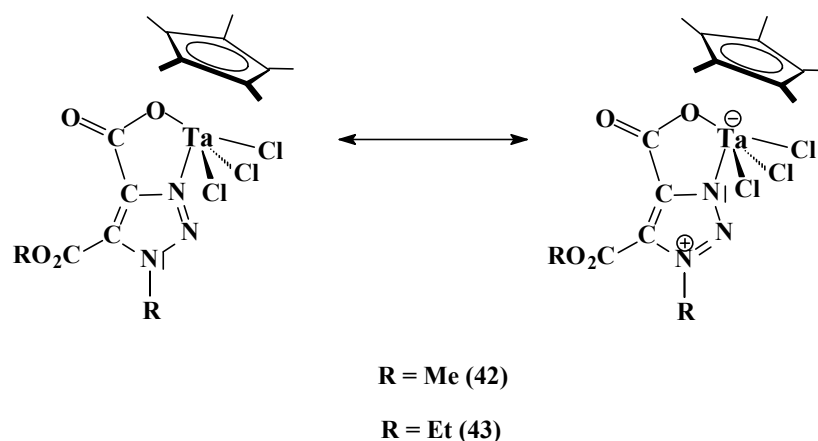
**Abb. 60:** Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 4,5-Di(alkoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40, 41**)

#### 4.3.2.1 Spektroskopische Charakterisierung der beiden Triazoloto-Halbsandwichkomplexe $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{R})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NR})]$ ( $\text{R} = \text{Me}$ (**42**) und $\text{R} = \text{Et}$ (**43**))

In Tabelle 28 sind sämtliche IR- und NMR-spektroskopischen Daten von **42** zusammengefasst. Komplex **42** unterscheidet sich hinsichtlich der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale kaum von Verbindung **39**, die chemischen Verschiebungen sind so gut wie äquivalent. Das Signal bei 4.47 ppm ist den Protonen derjenigen Methylgruppe zuzuordnen, die nun an das Stickstoffatom des Triazolot-Rings gebunden ist.

Der einzige Unterschied zwischen den Verbindungen **39** und **42** ist die Tatsache, dass anstelle der Azidoliganden von **39** in **42** Chloroliganden vorliegen, was an der elektronischen Situation am Metallzentrum jedoch kaum etwas ändern sollte. Im IR-Spektrum von **42** fehlen natürlich die Absorptionen der asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen der Azidoliganden.

Infolge der Bildung eines Metallacyclus finden sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Signale zweier chemisch unterschiedlicher Carbonylkohlenstoffatome. Das im fünfgliedrigen Metallacyclus enthaltene Carbonyl-C-Atom ist wohl zu tieferem Feld verschoben, weil durch die Rückbindung verstärkt Elektronendichte in das Lewis-saure Metallzentrum abfließt, was entschirmende Wirkung hat. Auch die beiden Kohlenstoffatome des Triazolot-Rings sind chemisch nicht äquivalent. Das Brückenkopfkohlenstoffatom, welches sowohl zum Metallacyclus als auch zum Triazolot-Ring gehört, wird dem C-Atom bei tieferem Feld zugeordnet. Bei überraschend hohem Feld findet sich das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal der am Stickstoff gebundenen Methylgruppe ( $\delta = 39.8$ ), bei quartären Ammoniumsalzen liegen diese Werte in der Regel bei ca. 50 ppm. Demzufolge kann man annehmen, dass die positive Ladung formal über die drei Stickstoffatome des Triazolot-Rings delokalisiert ist (Abbildung 61):



**Abb. 61:** Mesomere Grenzstrukturen von **42** und **43**

**Tab. 28:** Spektroskopische Daten von Cp\*TaCl<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)(CO<sub>2</sub>) N<sub>2</sub>(NMe)] (**42**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
δ (Cp*) = 2.57 (s) Integral 1	δ (Cp*) = 12.8, 132.7
δ (-CO <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 4.04 (s) Integral 0.2 δ (N- <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 4.47 (s) Integral 0.2	δ (-CO <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 53.0 δ (N- <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 39.8 δ (- <u>C</u> O <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 157.2 δ (- <u>C</u> O <sub>2</sub> Ta) = 159.1 δ (- <u>C</u> -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 133.6 δ (- <u>C</u> -CO <sub>2</sub> Ta) = 139.8
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>	
ν (CO) = 1740, 1732 (s)	
ν (CH) = 2960, 2919 (w)	
δ (Cp*) = 1378 (w)	
ν (C-O-Me) = 1217	
Ringschwingungen: 1578, 1453, 1452, 1404, 1353, 1313, 1266, 1186, 1133, 1074, 1046	
Weitere Banden: 947, 853, 827, 775, 690, 466	

Für den methylsubstituierten Triazoloto-Halbsandwichkomplex **42** liegt ein Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) vor, in dem auch das Molekülion M<sup>+</sup> = 605 zu sehen ist. Die beobachteten Bruchstücke sind in Tabelle 29 aufgeführt. Zunächst wird ein Chloroligand abgespalten, woraus die Fragmentation der Masse m/e = 570 resultiert. Nach Verlust der stickstoffgebundenen Methylgruppe und der Methoxygruppe des Esters bleibt das Bruchstück der Masse m/e = 525 mit der erstaunlich hohen Intensität von 100 % zurück. Werden alle 3 Chloroliganden und die beiden Methylgruppen aus dem Molekül abgespalten, so ergibt sich das Fragment m/e = 470. Beim Bruchstück mit der Masse m/e = 168 handelt es sich um den

Triazoloto-Liganden, es fehlt nur eine Methylgruppe. Daraus wird nun noch ein Äquivalent Distickstoff abgespalten, so dass sich das Fragment bei  $m/e = 140$  ergibt.

**Tab. 29:** Fragmentierung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**42**) im EI-Massenspektrum

Fragmentationen	m/e	relative Intensität [%]
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	605 ( $\text{M}^+$ )	35
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	570 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ )	70
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_3)]^+$	525	100
$[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{C}_4\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	470	60
$[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_4]^+$	168	100
$[\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}_4]^+$	140	70

Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) konnte das Molekülion von **42** mit einer Intensität von 100 % beobachtet werden. Für Verbindung **42** wurde auch die Isotopenverteilung berechnet, wobei sich mit der in der FD-Masse experimentell bestimmten Isotopenverteilung weitgehend Übereinstimmung ergab.

In Tabelle 30 sind nun der Vollständigkeit halber auch die NMR-spektroskopischen Daten der ethyl-substituierten Triazoloto-Halbsandwich-Verbindung **43** aufgeführt. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Carbonyl- und der Tetrazolat-Kohlenstoffatome stimmen erwartungsgemäß fast exakt mit denen von **42** überein. Auch die Ethylreste verhalten sich bezüglich der chemischen Verschiebungen sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum analog wie die Methylgruppen von **42**.

**Tab. 30:** NMR-Spektroskopische Daten von Cp\*TaCl<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Et)(CO<sub>2</sub>) N<sub>2</sub>(NEt)] (**43**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.58 (s) Integral 1	$\delta$ (Cp*) = 12.8, 132.7
$\delta$ (-CO <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 4.49 (q) <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz Integral 0.13 $\delta$ (-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 1.46 (t) <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz Integral 0.21 $\delta$ (N- <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 4.90 (q), <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz Integral 0.13 $\delta$ (N-CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 1.64 (t) <sup>3</sup> J( <u>H</u> CC <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz Integral 0.20	$\delta$ (-CO <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 63.5 $\delta$ (-CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 14.1 $\delta$ (N- <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 48.4 $\delta$ (N-CH <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) = 15.4 $\delta$ ( <u>C</u> -CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 157.2 $\delta$ ( <u>C</u> -CO <sub>2</sub> Ta) = 159.1 $\delta$ ( <u>C</u> -CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 133.6 $\delta$ ( <u>C</u> -CO <sub>2</sub> Ta) = 139.8

Hinsichtlich der Fragmentierung im EI-Massenspektrum verhält sich der ethyl-substituierte Triazolato-Halbsandwichkomplex **43** etwas anders als Verbindung **42** (Tabelle 31). Einerseits können sowohl das Molekülion, als auch die übrigen tantalhaltigen Fragmente nur mit einer wesentlich geringeren Intensität detektiert werden, andererseits werden zum Teil andere Fragmente registriert als bei **42**. Das Bruchstück mit der Masse m/e = 598 ergibt sich aus der Abspaltung eines Chloroliganden, ein entsprechendes Fragment findet sich auch bei **42**. Das Ion mit der Masse m/e = 553 resultiert aus dem Verlust einer Ethoxygruppe, diese Fragment taucht im Massenspektrum von **42** nicht auf. Die Abspaltung sämtlicher Chloroliganden und einer Ethylgruppe führt zu m/e = 498, das analoge Fragment tritt auch bei **42** auf. Bei m/e = 196 (Intensität 100%) handelt es sich wie im Fall von **42** um den freien Triazolato-Liganden,

auch hier wurde eine Methylgruppe abgespalten. Der Verlust einer Ethylgruppe führt schließlich zu  $m/e = 168$ .

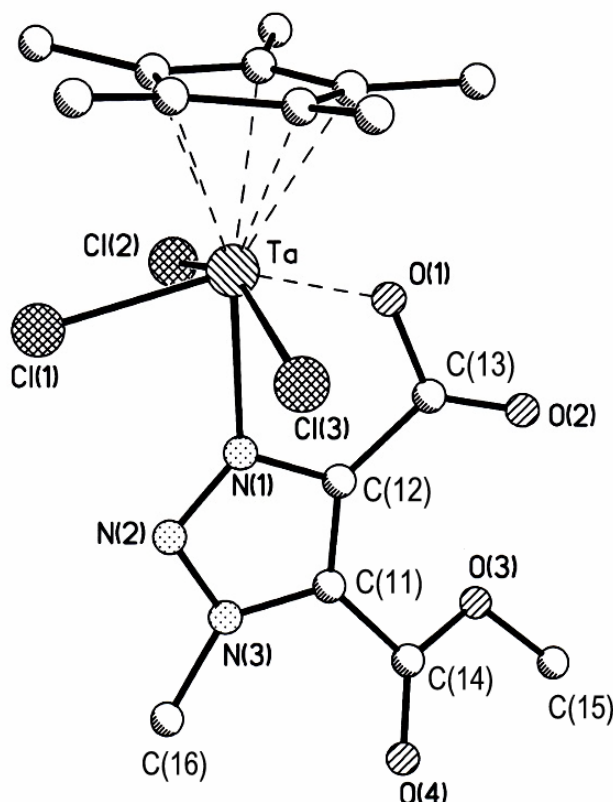
**Tab. 31:** Fragmentierung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NEt})]$  (**43**) im EI-Massenspektrum

Fragmentationen	$m/e$	relative Intensität [%]
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	633 ( $\text{M}^+$ )	5
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	598 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ )	7
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3)]^+$	553	8
$[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4)]^+$	498	18
$[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4]^+$	196	100
$[\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_4]^+$	168	95

#### 4.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung des Triazoloto-Halbsandwichkomplexes $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$ (**42**)

Abbildung 62 zeigt die Molekülstruktur des Triazoloto-Halbsandwichkomplexes **42**; relevante Bindungsabstände und Winkel sind in Tabelle 32 angegeben. Das Metallzentrum ist pseudo-oktaedrisch vom  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, drei Chloroliganden, dem ersten Stickstoffatom des Triazolot-Rings sowie vom rückkoordinierten Sauerstoffatom O(1) umgeben. Der Tantal-Sauerstoff-Abstand Ta-O(1) liegt mit 202.3 pm im Bereich einer Einfachbindung, was auch für den Tantal-Stickstoff-Abstand Ta-N(1) (229.6 pm) gilt. Auch beim oxoverbrückten Halbsandwich-Azidokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**), dessen röntgenographische Charakterisierung in Kapitel 3 dieser Arbeit beschrieben wurde, ist der Tantal-Sauerstoff-Abstand der Oxobrücke deutlich kleiner als sämtliche Tantal-Stickstoff-Abstände der Azidoliganden. Die Tantal-Sauerstoff-Bindungslängen betragen beim asymmetrischen, oxoverbrückten Azidokomplex **13** 194.0(9) bzw. 193.1(10) pm, die Tantal-Stickstoff-Abstände schwanken zwischen 221 und 229 pm. Dies ist auf die Donoreigenschaften der Oxobrücken zurückzuführen, die offensichtlich im Vergleich zu den N-Atomen der Azido- bzw. des Triazoloto-Liganden stärker sind. Dieser Effekt sollte zu einer Aufweitung des Win-

kels am verbrückenden Sauerstoffatom führen, was in der Regel tatsächlich beobachtet wird. Es gibt eine ganze Reihe zweikerniger, sauerstoffverbrückter Tantal-Komplexe, die eine lineare Oxobrücke enthalten und deren Ta-O-Abstände mit denjenigen von **13** und **42** vergleichbar sind (vgl.  $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3]_2(\mu\text{-O})$  ( $\text{X} = \text{Br}$  190.4(1) pm [152] oder  $\text{CH}_3$  190.9(7) pm [40]) und  $[\text{X}_5\text{Ta-O-TaX}_5]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{F}$  187.5(1) pm [154],  $\text{Cl}$  188.0(1) pm [155],  $\text{Br}$  187.7(2) pm [156]).



**Abb. 62:** Molekülstruktur von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**42**)

Beim oxoverbrückten Azidokomplex **13** beträgt der Winkel Ta-O-Ta nur  $108.7(4)^\circ$ , beim oxo-kordinierten Triazolato-Komplex **42** ist der Winkel am Sauerstoff  $127.7(3)^\circ$ , in beiden Fällen also trotz vergleichbarer Ta-O-Abstände weit entfernt von  $180^\circ$ . Das hat zweifelsohne sterische Gründe. Im Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**) existieren neben der Sauerstoffbrücke noch verbrückende Azidoliganden, welche die beiden Metallzentren zusätzlich miteinander verknüpfen, was zu einer „Stauchung“ der Oxobrücke führt. Beim Triazolato-Komplex **42** ist das Sauerstoffatom Teil eines fünfgliedrigen Metallacyclus, so dass ein  $180^\circ$ -Winkel in diesem Fall unmöglich ist.

Die Winkel am  $sp^2$ -hybridisierten Brückenkopf-Kohlenstoffatom C(11) betragen  $107.4(4)^\circ$  innerhalb des Triazol-Rings,  $115.2(4)^\circ$  im Metallacyclus sowie  $137.2(5)^\circ$  außerhalb von beiden Ringsystemen. Das Kohlenstoffatom C(12) ist nur am Triazol-Ring beteiligt, die drei Winkel sind hier  $103.8(4)^\circ$ ,  $122.7(5)^\circ$  und  $133.2(5)^\circ$ . Erwartungsgemäß werden die Winkel am Brückenkopf-Kohlenstoffatom C(11) durch die Bildung des Metallacyclus sowohl im Triazol-Ring als auch außerhalb davon aufgeweitet.

Die Winkel am Metallzentrum betragen im regelmäßigen Oktaeder  $90^\circ$ . Am Tantalatom von **42** beträgt der Winkel innerhalb des Metallacyclus (N-Ta-O) nur  $71.45(14)^\circ$ . Die Abweichung resultiert einerseits natürlich aus der Ringbildung, andererseits ist aber auch der große sterische Anspruch des Cp\*-Ringliganden für die Verkleinerung dieses Winkels verantwortlich. Letzteres gilt auch für die drei Winkel N(1)-Ta-(Cl<sub>1,2,3</sub>), die zwischen  $75.36(10)^\circ$  und  $81.01(10)^\circ$  beobachtet werden.

Die beiden Abstände des rückkoordinierten Sauerstoffatoms O(1) und des methylsubstituierten Sauerstoffatoms O(3) zu den entsprechenden Carbonylkohlenstoffatomen haben partiellen Doppelbindungscharakter, der Unterschied zwischen ihnen ist wider Erwarten sehr gering. Das gleiche gilt für die beiden Abstände innerhalb der Carbonylgruppen O(2)-C(13) und O(4)-C(14), in beiden Fällen handelt es sich erwartungsgemäß um eindeutige Doppelbindungen.

Wie aus den Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen N(1) und N(2) bzw. N(2) und N(3) im Triazol-Fünfring hervorgeht, besitzen die N-N-Bindungsabstände mit 129.9 pm und 133.3 pm partiellen Doppelbindungscharakter. Aus der Planarität des Fünfrings sowie den C-N- bzw. C-C Bindungsabständen von 134.6 und 135.8 pm bzw. 137.4 pm lässt sich damit eine Elektronendelokalisierung innerhalb des positiv geladenen Heterocyclus folgern. Dies wurde auch für andere neutrale Triazolato- [217] und Tetrazolato-Komplexe [218, 219] bereits früher beobachtet.

Innerhalb des Triazol-Heterocyclus sind die beiden Winkel an N(1) und N(3) mit  $111.1$  bzw.  $111.7^\circ$  praktisch gleich groß. Wäre die positive Ladung ausschließlich an N(3) lokalisiert, so wäre der Winkel an diesem Stickstoffatom mit ziemlicher Sicherheit größer als an N(1). Dies ist jedoch nicht der Fall und die Tatsache, dass die beiden Winkel annähernd gleich sind, spricht für die Delokalisierung der positiven Ladung innerhalb des Heterocyclus,



die in Abbildung 61 durch zwei mesomere Grenzstrukturen des Triazoloto-Halbsandwichkomplexes **42** verdeutlicht wird.

**Tabelle 32:** Relevante Bindungsabstände [pm] und Winkel [°] in der Molekülstruktur des Triazoloto-Halbsandwichkomplexes **42**

<b>Abstände [pm]</b>			
Ta-O(1)	202.3 (3)	N(1)-C(11)	134.6 (6)
Ta-N(1)	229.6 (4)	N(2)-N(3)	133.3 (6)
O(1)-C(13)	132.5 (6)	N(3)-C(12)	135.8 (7)
O(2)-C(13)	118.9 (6)	N(3)-C(16)	147.2 (7)
O(3)-C(14)	131.8 (7)	C(11)-C(12)	137.4 (7)
O(3)-C(15)	145.1 (7)	C(11)-C(13)	148.6 (7)
O(4)-C(14)	118.5 (7)	C(12)-C(14)	149.1 (7)
N(1)-N(2)	129.9 (5)		
<b>Winkel [°]</b>			
O(1)-Ta-N(1)	71.45 (14)	N(2)-N(3)-C(12)	111.7 (4)
O(1)-Ta-Cl(1)	152.46 (11)	N(2)-N(3)-C(16)	119.5 (4)
N(1)-Ta-Cl(1)	81.01 (10)	C(12)-N(3)-C(16)	128.7 (5)
O(1)-Ta-Cl(3)	85.46 (13)	N(1)-C(11)-C(12)	107.4 (4)
N(1)-Ta-Cl(3)	76.15 (10)	N(1)-C(11)-C(13)	115.2 (4)
Cl(1)-Ta-Cl(3)	87.73 (7)	C(12)-C(11)-C(13)	137.2 (5)
O(1)-Ta-Cl(2)	86.26 (13)	N(3)-C(12)-C(11)	103.8 (4)
N(1)-Ta-Cl(2)	75.36 (10)	N(3)-C(12)-C(14)	122.7 (5)
Cl(1)-Ta-Cl(2)	87.13 (7)	C(11)-C(12)-C(14)	133.2 (5)
Cl(3)-Ta-Cl(2)	151.50 (5)	O(2)-C(13)-O(1)	124.4 (5)
C(13)-O(1)-Ta	127.7 (3)	O(2)-C(13)-C(11)	125.0 (5)
C(14)-O(3)-C(15)	115.8 (5)	O(1)-C(13)-C(11)	110.5 (4)
N(2)-N(1)-C(11)	111.1 (4)	O(4)-C(14)-O(3)	127.2 (5)
N(2)-N(1)-Ta	134.7 (3)	O(4)-C(14)-C(12)	122.8 (5)
C(11)-N(1)-Ta	114.3 (3)	O(3)-C(14)-C(12)	110.0 (5)
N(1)-N(2)-N(3)	106.0 (4)		

Zum Vergleich sind in Tabelle 33 die charakteristischen IR-Frequenzen einiger literaturbekannter Triazoloto-Komplexe des Titans, des Niobs und des Tantal zusammengestellt.

**Tab. 33:** Charakteristische IR-Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] einiger 1,2,3-Triazoloto-Komplexe [213]

Verbindung	Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$(\text{tBu}_2\text{pz})_2\text{Ti}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]_2$	3080 m, 1522 m, 1500 m, 1402 m, 1306 m, 1261 m, 1232 m, 1204 w, 1100 s, 1020 s, 965 m, 902 w, 800 s, 752 w, 722 w
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Ti}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]$	1507 m, 1398 w, 1365 s, 1291 m, 1252 m, 1233 m, 1204 w, 1112 w, 1019 m, 989 m, 843 w, 810 m, 802 s, 754 w, 722 m, 693 w
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Ti}(\text{N}_3\text{C}_2\text{Ph}_2)$	1507 m, 1481 m, 1364 s, 1287 w, 1251 s, 1233 m, 1205 w, 1175 m, 1141 w, 1064 m, 1019 m, 988 m, 955 w, 861 m, 816 m, 809 s, 716 w, 670 m
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Nb}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]_2$	3080 m, 1522 m, 1500 m, 1402 m, 1306 m, 1261 m, 1232 m, 1204 w, 1100 s, 1020 s, 965 m, 902 w, 800 s, 752 w, 722 w
$(\text{tBu}_2\text{pz})_3\text{Ta}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]_2$	3085 m, 1525 s, 1511 m, 1403 s, 1365 s, 1308 s, 1263 m, 1233 s, 1203 w, 1158 w, 1105 w, 1068 w, 1033 w, 999 w, 967 s, 901 m, 811 s, 752 m, 723 w, 697 w, 619 w
$(\text{tBu}_2\text{pz})_2\text{Nb}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]_3$	3081 m, 1508 vs, 1398 vs, 1306 s, 1286 s, 1256 w, 1238 s, 1204 w, 1143 w, 1115 w, 1103 w, 1019 m, 994 m, 983 m, 877 w, 823 m, 754 m, 735 m, 694 w, 668 w, 617 s
$(\text{tBu}_2\text{pz})_2\text{Ta}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]_3$	3085 m, 1508 s, 1399 s, 1308 m, 1292 s, 1257 m, 1238 m, 1205 w, 1108 w, 1023 w, 994 m, 983 w, 823 w, 755 m, 736 w, 721 m

pz = Pyrazolyl,  $\text{tBu}_2\text{Pz}$  = 3,5-Di(*tert*-butyl)pyrazolyl

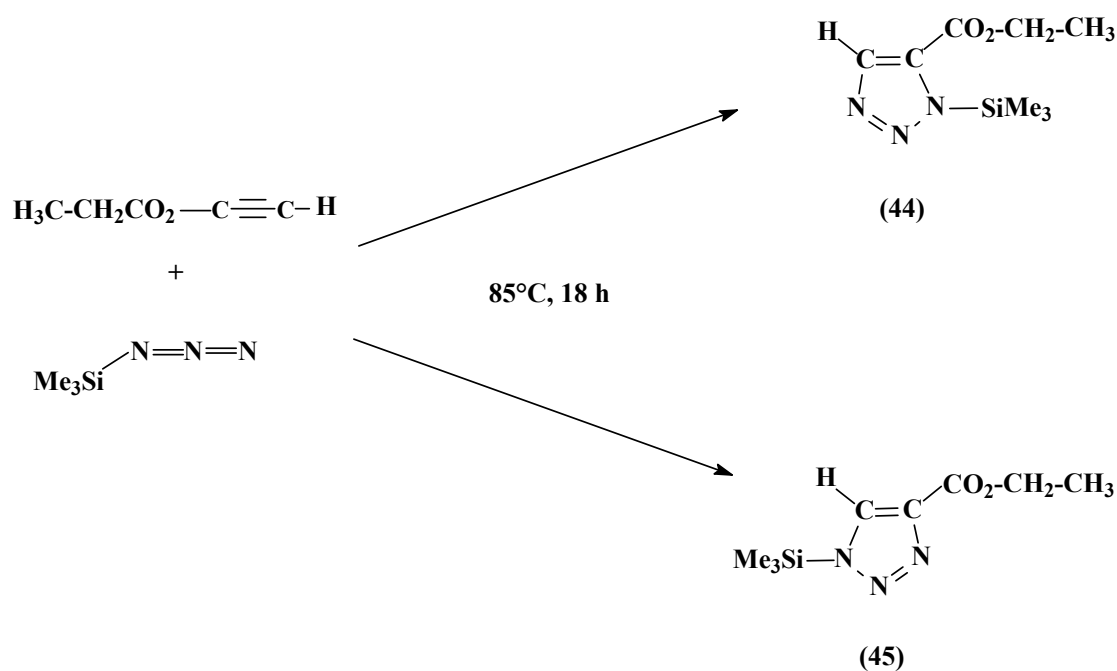
#### 4.4 Darstellung weiterer Triazoloto-Halbsandwichkomplexe

##### 4.4.1 Reaktion von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1) mit 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (44)

Die [2+3]-Ringschlußreaktion mit Trimethylsilylazid wurde nicht nur mit Acetylen-dicarbon-säureestern durchgeführt, sondern auch mit dem unsymmetrisch substituierten Alkin Acetylen-monocarbonsäureethylester. Die C,C-Dreifachbindung ist bei den monosubstituierten Alkinen in stärkerem Maße polarisiert als bei den disubstituierten, da der elektronenziehende Effekt der Estergruppe nur aus einer Richtung wirken kann. Daher sollten monosubstituierte Alkine im Bezug auf Cyclisierungsreaktionen eigentlich reaktiver sein als die disubstituierten Spezies. Bei der Umsetzung mit Trimethylsilylazid waren jedoch die gleichen Bedingungen notwendig wie bei den Reaktionen mit den beiden Acetylen-dicarbon-säuredialkylestern. Analog wurde auch das monosubstituierte Alkin 18 Stunden in siedendem Trimethylsilylazid gerührt. Im Gegensatz zur Cyclisierungsreaktion mit symmetrisch substituierten Alkinen bilden sich bei der Umsetzung mit monosubstituierten Alkinen zwei verschiedene Isomere, wie in Abbildung 63 gezeigt wird. Als Hauptprodukt kann die Verbindung 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**44**) isoliert werden, sie wird zu ca. 80% gebildet. Daneben entsteht noch 4-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**45**). Die Trennung dieser beiden Isomere erfolgte säulenchromatographisch. Eine eindeutige Identifizierung der beiden Isomere als 1,5- und als 1,4-disubstituierte Verbindungen ist NMR-spektroskopisch kaum möglich, die Unterschiede der chemischen Verschiebungen

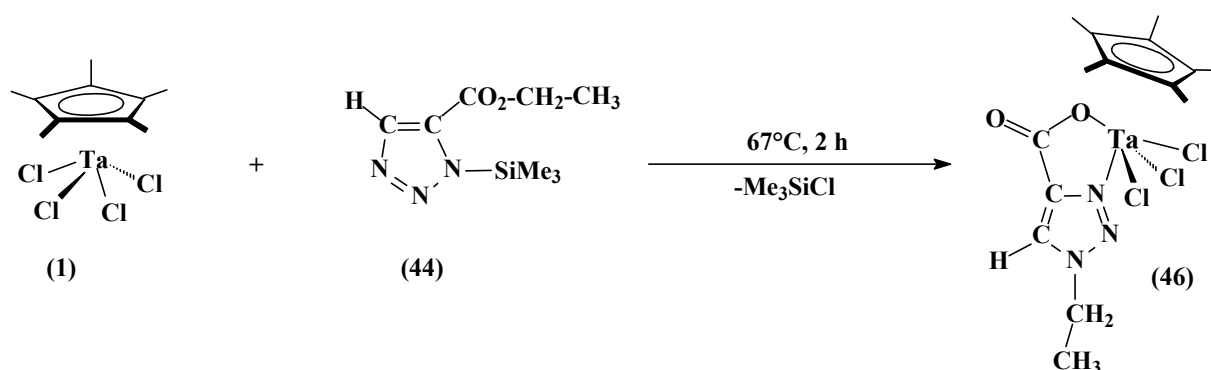
sind sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum äußerst gering. In den <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren finden sich zwei Signale bei 25.4 und 21.8 ppm, hier sind die beiden Isomere unterscheidbar. Erst durch die Umsetzung des Hauptproduktes mit Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1) wurde deutlich, bei welchem von beiden es sich um die 1,5-disubstituierte Spezies handelt.

Die bevorzugte Bildung von **44** ist durchaus nachvollziehbar. Das Lewis-basische Elektronenpaar des Trimethylsilylazidmoleküls am trimethylsilyl-substituierten Stickstoffatom addiert sich erwartungsgemäß primär an das ester-substituierte Kohlenstoffatom des Alkins, das durch den elektronenziehenden Effekt der Estergruppe stärker positiviert ist als das benachbarte unsubstituierte Kohlenstoffatom.



**Abb. 63:** [2+3]-Cycloaddition von Acetylen-monocarbonsäureethylester mit Trimethylsilylazid

Das säulenchromatographisch gereinigte Hauptprodukt **44** obiger Reaktion wurde mit  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) umgesetzt. Gemäß Abbildung 64 wird der Triazol-Ring unter Freisetzung eines Äquivalents Trimethylchlorosilan an das Metallzentrum koordiniert. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden in siedendem Hexan konnte der Triazolato-Halbsandwichkomplex **46** isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



**Abb. 64:** Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**44**)

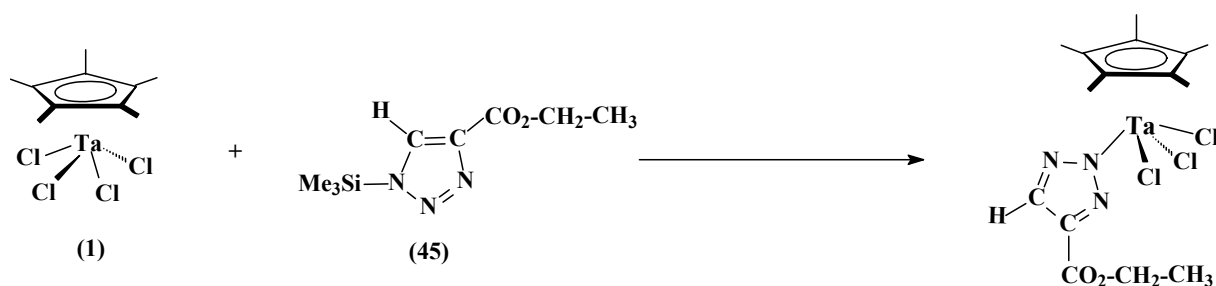
In Tabelle 34 sind die NMR-spektroskopischen Daten des Triazolato-Halbsandwichkomplexes **46** zusammengestellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Ethylprotonen sind im Vergleich

---

zum Edukt **44** (4.28 und 1.26 ppm) deutlich tieffeldverschoben. Ein derartige Veränderung kann eigentlich nur dann eintreten, wenn die Estergruppe an der Reaktion beteiligt ist, d.h. auch hier koordiniert offensichtlich das Sauerstoffatom der Ethoxygruppe an das Metallzentrum, und der Ethylrest wird an das Stickstoffatom in Stellung 3 addiert. Ergebnis ist eine zu den beiden Verbindungen **42** und **43** analoge zwitterionische Struktur, wie sie in Abbildung 64 gezeigt wird. Anstelle der zweiten Estergruppe findet sich hier ein Proton, dessen Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt **44** (8.03 ppm) zu tieferem Feld (9.05 ppm) verschoben ist. Das hängt offensichtlich mit der über den Heterocyclus delokalisierten positiven Ladung zusammen, die entschirmend auf dieses Proton wirkt. Dieses Ring-Proton ist also eine gute NMR-Sonde für diese Umsetzung.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **46** ist das Signal des C-Atoms der N-gebundenen Methylengruppe im Vergleich zu **43** unerwartet deutlich zu tieferem Feld verschoben, was offenbar mit der fehlenden Estergruppe am benachbarten Kohlenstoffatom zusammenhängt.

Rückkoordinierung des Ethoxysauerstoffatoms und Wanderung der Ethylgruppe an den Triazolot-Ring sind in diesem Fall aus sterischen Gründen nur dann möglich, wenn sich die Estergruppe direkt neben der Trimethylsilylgruppe befindet, d.h. beim Edukt **44** handelt es sich eindeutig um die 1,5-disubstituierte Verbindung 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol. Aus dem 1,4-disubstituierten Produkt 4-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**45**) würde gemäß Abbildung 65 lediglich ein Triazoloto-Halbsandwich-Komplex ohne Rückkoordinierung des Ethoxysauerstoffatoms entstehen. Verbindung **45** konnte nur als Nebenprodukt in geringer Menge isoliert werden.



**Abb. 65:** Mögliches Produkt bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 4-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**45**)

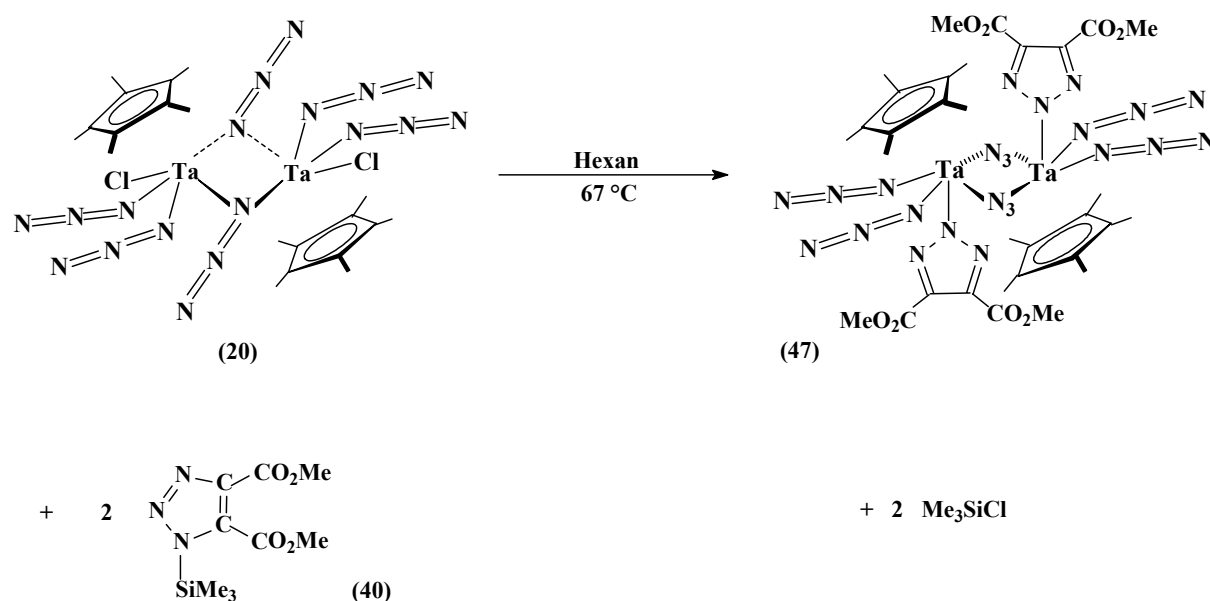
**Tab. 34:** Spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NEt})]$  (**46**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.79 (s) Integral 1	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 14.1, 135.1
$\delta$ ( $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$ ) = 4.80 (q) $^3\text{J}(\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz Integral 0.13 $\delta$ ( $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$ ) = 1.53(t) $^3\text{J}(\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz Integral 0.19 $\delta$ ( $-\text{C-H}$ ) = 9.05 s	$\delta$ ( $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$ ) = 67.2 $\delta$ ( $\text{N-CH}_2\text{CH}_3$ ) = 13.5 $\delta$ ( $-\text{CO}_2\text{Ta}$ ) = 170.1 $\delta$ ( $-\text{C-H}$ ) = 133.1 $\delta$ ( $-\text{C-CO}_2\text{Ta}$ ) = 138.4

#### 4.4.2 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**)

Auch der Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) wurde mit 2 Äquivalenten der Verbindung 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) über Nacht in siedendem Hexan gerührt. Aus den IR- und NMR-spektroskopischen Daten

ergab sich, dass gemäß Abbildung 66 zwar die Chloroliganden unter Trimethylchlorsilanabspaltung gegen Triazoloto-Liganden substituiert werden, aber eine Rückbindung der Methoxysauerstoffatome mit anschließender Wanderung der Methylgruppen zu einem N-Atom des jeweiligen Triazolot-Ringes in diesem Fall unterbleibt. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Substitutionsverbindung  $\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**47**) findet sich jeweils nur ein Signal bei 3.98 (Verhältnis der Integrale  $\text{Cp}^* : \text{MeO} = 1 : 0.4$ ) bzw. 53.0 ppm für die Ester-Methoxygruppen. Im IR-Spektrum von **47** sind die Absorptionsbanden der asymmetrischen Streckschwingungen von brückenständigen als auch von terminalen Azidoliganden vorhanden. Die brückenständigen Azidoliganden von **20** blockieren offenbar die Koordinationsstelle am Metallzentrum, so dass eine Rückkoordinierung der Sauerstoffatome in diesem Fall nicht möglich ist.

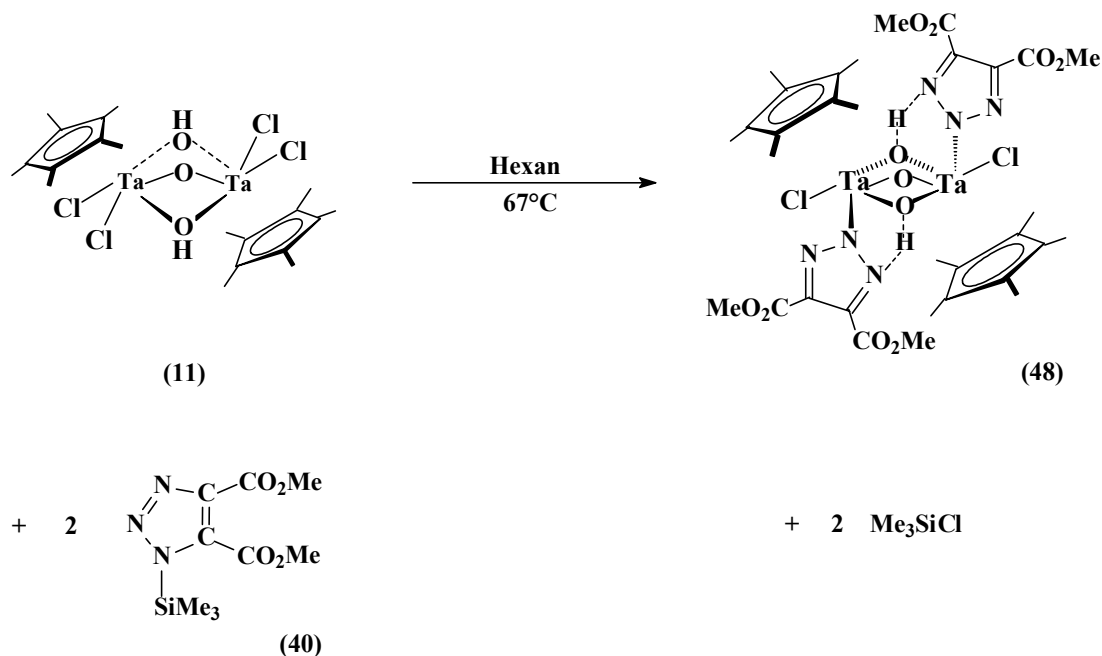


**Abb. 66:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**)

#### 4.4.3 Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$ (11) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (40)

Außerdem wurde auch der Dihydroxo-oxo-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (11) mit 4,5-Dimethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (40) über Nacht in siedendem Hexan umgesetzt, wobei zwei Chloroliganden gegen Triazoloto-Liganden substituiert werden. Danach konnte ein zweikerniger Triazoloto-Halbsandwichkomplex isoliert werden, der offensichtlich nur noch einfach oxoverbrückt ist, wie in Abbildung 67 gezeigt wird. In Tabelle 35 sind seine spektroskopischen Daten zusammengestellt.

Interessant ist, dass es sich um eine asymmetrische Verbindung handelt, die beiden  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden haben im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen, wobei sich die Werte ihrer Integrale genau wie 1:1 verhalten. Dagegen findet sich in den NMR-Spektren wider Erwarten nur eine Art von Triazoloto-Liganden, aber im IR-Spektrum werden zwei unterschiedliche Carbonylschwingungen detektiert.



**Abb. 67:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (11) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (40)



Aus der IR-spektroskopischen Beobachtung der Umsetzung wird ersichtlich, dass die beiden brückenständigen Hydroxogruppen offenbar an der Reaktion beteiligt sind, da die O-H-Absorption bei  $3591\text{ cm}^{-1}$  im Zuge dieser Reaktion verschwindet. Statt dessen erscheint eine starke Schwingungsbande bei  $3243\text{ cm}^{-1}$ , die der Absorption einer O-H-Gruppe entspricht, deren Proton eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Lewis-basischen Zentrum ausgebildet hat. Dafür kommt aus sterischen Gründen das Stickstoffatom in Position 1 des 1,2,3-Triazolato-Liganden in Frage, so dass ein fünfgliedriger Ring entsteht. Im IR-Spektrum von Komplex **48** findet sich ferner eine Absorption bei  $838\text{ cm}^{-1}$ , die einer Sauerstoffbrücke entspricht, so dass angenommen werden kann, dass **48** wie **11** auch noch oxoverbrückt ist. Nach diesen Befunden lässt sich versuchsweise annehmen, dass bei der Reaktion, wie in Abbildung 67 gezeigt, zwei Äquivalente Trimethylchlorsilan,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , abgespalten werden, wobei die beiden Hydroxobrücken von **11** ihre Brückenposition beibehalten und zum N(1) des Heterocyclus eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden. Die Möglichkeit, dass die beiden Hydroxogruppen terminal sind und die Triazolato-Liganden in Komplex **48** über die beiden Stickstoffatome in Position 2 und 3  $\eta^2$ -gebunden sind sowie anstelle der Hydroxogruppen die beiden Metallzentren verbrücken, scheidet aus, da N(1) durch die Wasserstoffbrückenbindung als Lewis-basisches Zentrum blockiert ist. Im Falle einer  $\eta^2$ -Verknüpfung müsste es auch zu einer Tieffeldverschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der beiden Triazolot-Ringkohlenstoffe im Vergleich zum silylierten Triazolot-Ring kommen, was aber nicht beobachtet wird.

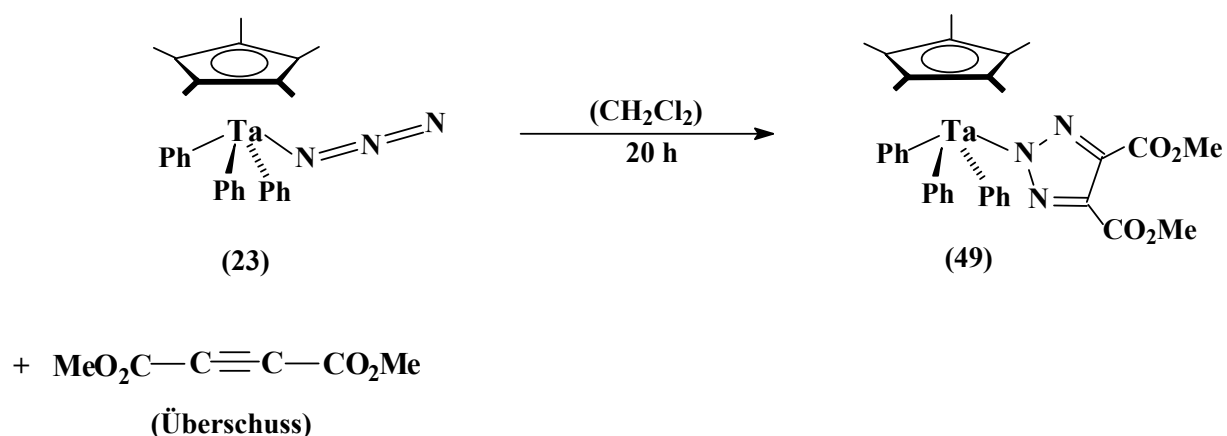
Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) tritt ein Fragmention von Komplex **48** mit der Masse  $m/e = 1063$  auf, allerdings beträgt die Intensität nur ca. 10 %. Das entspricht der Zusammensetzung  $\{\text{Cp}^*_2\text{Ta}_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2\text{O}[\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2][\text{N}_3\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})]\}^+$ , es wurde also eine Methoxycarbonylgruppe abgespalten.

**Tab. 35:** Spektroskopische Daten von  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3]\}_2(\mu\text{-O})$  (**48**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.37 (s) und 2.33 (s) Integrale 1 und 1	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 12.2 und 12.0, 130.5 und 127.9
$\delta$ ( $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ ) = 3.96 (s) Integral 0.81	$\delta$ ( $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ ) = 53.0 $\delta$ ( $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ ) = 160.3 $\delta$ ( $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ ) = 128.5
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>	
$\nu$ (O-H) = 3243 (s)	
$\nu$ (CO) = 1743, 1739	
$\nu$ (CH) = 2966, 2913, 2857	
$\nu$ (O-Me) = 1306	
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 1388 (s)	
Ringschwingungen: 1524, 1438, 1233, 1192, 1080, 1084	
838 (O-Brücke)	
Weitere Banden: 991, 952, 892, 806, 772 643, 595, 512	

#### 4.4.4 Reaktion von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$ (**23**) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Die Darstellung des einkernigen triphenylsubstituierten Triazoloto-Halbsandwichkomplexes **49** verläuft analog der Synthese des Di(azido)-triazolato-Halbsandwichkomplexes **39** über die [2+3]-Ringschlußaddition am Azidoliganden. Dazu wurde der entsprechende Azidokomplex  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$  (**23**) gemäß Abbildung 68 mit einem Überschuss an Acetylendicarbonsäuredimethylester über Nacht in siedendem Dichlormethan gerührt, anschließend wurde Verbindung **49** isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Daten sind in Tabelle 36 zusammengefasst.



**Abb. 68:** [2+3]-Cycloadditionsreaktion von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$  (**23**) mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester

Wie aus den NMR-Daten in Tabelle 36 entnommen werden kann, findet auch in diesem Fall keine Rückbindung des Methoxysauerstoffatoms an das Metallzentrum statt, der Triazolring ist lediglich über das Stickstoffatom in Position 2 an das Tantalatom koordiniert. Das hängt offensichtlich mit dem relativ großen Raumanpruch der Phenylreste zusammen. Die chemischen Verschiebungen der beiden Ester-Methoxygruppen unterscheiden sich weder im  $^1\text{H}$ - noch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Dementsprechend sind auch die beiden Kohlenstoffatome des Triazolringes chemisch äquivalent.

Die Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen die für Komplex **49** erwarteten Werte, wobei die Protonen der Phenylreste ein nicht näher charakterisiertes Multiplett bilden. Im Aromatenbereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums finden sich insgesamt acht Signale, die den drei Phenylresten zugeordnet werden müssen. Es existieren offensichtlich zwei verschiedene Arten von Phenylringen, die chemisch nicht äquivalent sind. Einer der drei Phenyl-Liganden (Verhältnis 2:1) wird offenbar durch die räumliche Nähe zum sterisch anspruchsvollen Triazolato-Liganden von diesem beeinflusst, woraus die Änderungen bei den chemischen Verschiebungen resultieren können.

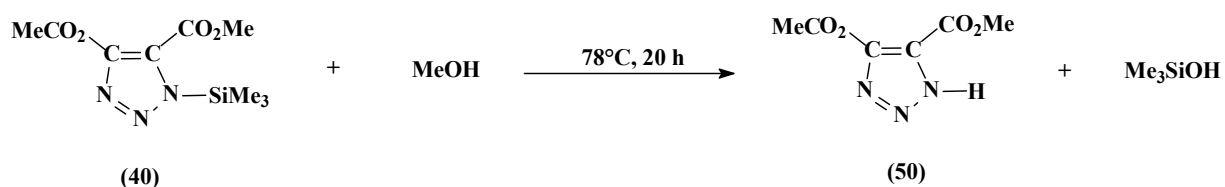
**Tab. 36:** Spektroskopische Daten von Cp\*TaPh<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>] (**49**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
δ (Cp*) = 1.50 (s) Integral 1	δ (Cp*) = 11.5, 120.22
δ (C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 3.96 (s) Integral 0.40	δ (C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 52.9 δ (C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 138.5 δ (C-CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) = 158.3
δ (Ph) = 7.33 (m) Integral 1.07	δ (Ph) = 130.1, 129.3 (2:1) 128.2, 127.9 (2:1) 126.3, 125.9 (2:1) 124.6, 124.5 (2:1)

#### 4.4.5 Reaktion von Cp\*TaCl<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>Me) N<sub>2</sub>(NMe)] (**42**) mit 4,5-Di-(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazol (**50**)

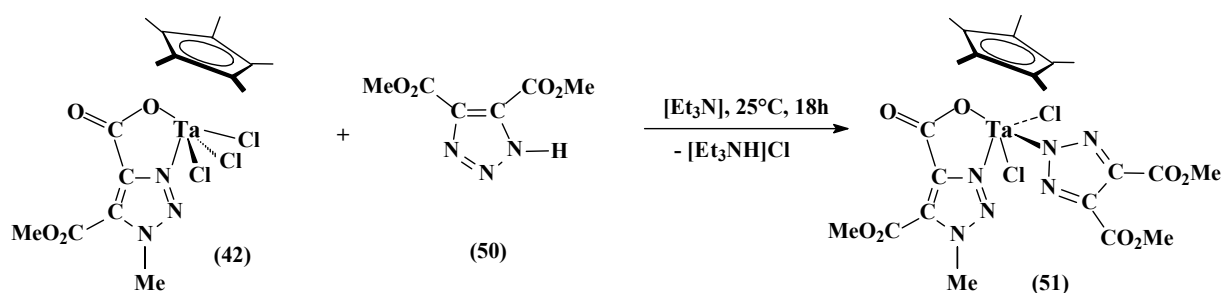
Es wurde auch versucht, zwei Chloroliganden des Edukts Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan gegen Triazolato-Liganden zu substituieren. Aber bei Verwendung der zweifachen stöchiometrischen Menge 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) wurde lediglich ein Äquivalent umgesetzt, und es entstand wieder der zwitterionische Monotriazolato-Halbsandwichkomplex **42**. Die Koordinierung eines zweiten Triazolato-Liganden wird wahrscheinlich einerseits durch den großen Raumanpruch des bereits an das Metallzentrum gebundenen Triazolato-Rings und des durch die Rückkoordinierung resultierenden Metallacyclus, andererseits durch die voluminöse Trimethylsilylgruppe unterbunden. Außerdem wird durch die Rückbindung des Sauerstoffatoms eine freie Koordinationsstelle blockiert und der Lewis-acide Charakter des Metallzentrums durch die dort lokalisierte negative Ladung herabgesetzt. Nun wurde noch ein weiterer Versuch

unternommen, einen zweiten Triazol-Ring einzuführen. Dazu wurde 4,5-Dimethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) einer Methanolyse unterworfen. Diese Vorstufe wurde in siedendem Methanol gerührt, wodurch die Trimethylsilylgruppe unter Freisetzung von Trimethylsilanol gegen ein Proton substituiert wurde (Abbildung 69).



**Abb. 69:** Methanolyse von 1,2-Di-methoxycarbonyl-3-trimethylsilyl-3,4,5-triazol (**40**)

Das auf diese Weise gewonnene 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazol (**50**) wurde anschließend mit dem zwitterionischen Triazolato-Halbsandwichkomplex **42** in Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase bei Raumtemperatur über Nacht in THF-Lösung gerührt, wobei ein weißer Niederschlag von Triethylammoniumchlorid ausfiel. Unter diesen Bedingungen ist es also doch möglich, einen zweiten Triazolato-Liganden an das Metallzentrum von Komplex **42** zu koordinieren. Aus den NMR-Daten (siehe experimenteller Teil) lässt sich entnehmen, dass der zweite Triazolato-Ligand des Bis-triazolato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})][\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3]$  (**51**) erwartungsgemäß keine Rückbindung an das Tantalatom eingeht, wie in Abbildung 70 gezeigt wird.



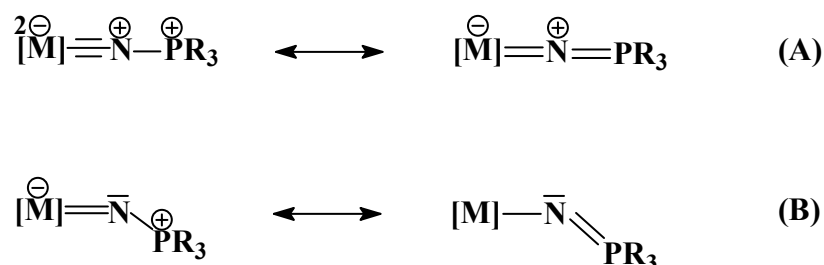
**Abb. 70:** Einführung eines zweiten Triazolatrings in  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2)(\text{CO}_2\text{Me})\text{N}_2(\text{NMe})]$

**(42)**

## 5 Halbsandwichkomplexe des Tantals mit Nitridobrücken zu Hauptgruppenelementen

### 5.1 Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe des Tantals

Als Phosphoraniminato-Komplexe werden Verbindungen bezeichnet, an deren Metallzentrum ein oder mehrere  $\text{NPR}_3^-$ -Liganden koordiniert sind. Bei den Resten R, die an das Phosphoratom gebunden sind, handelt es sich zumeist um organische Substituenten wie Phenyl- oder Alkylreste, seltener um Halogen- oder Dialkylaminogruppen. Es gibt nun eine Vielzahl von Liganden, die mit der  $\text{NPR}_3^-$ -Gruppe isoelektronisch sind; Silylimido-Komplexe  $[\text{M}]\text{NSiR}_3$  sowie Siloxo-Komplexe  $[\text{M}]\text{OSiR}_3$  sind hierfür die bekanntesten Beispiele. So sei an dieser Stelle die Verbindung Trimethylsilylimido-vanadiumtrichlorid,  $\text{Me}_3\text{SiN-VCl}_3$ , genannt, über die K. Dehnicke bereits 1985 berichtete [220]. Diskrete  $\text{NPR}_3^-$ -Ionen sind bisher unbekannt. Auch bei den Alkalimetallderivaten existieren sie nicht. So bildet die Verbindung  $[(\text{LiNPPh}_3 \cdot \text{LiBr})_2 \cdot 4\text{THF}]$  [221] eine Heterocubanstruktur, und in den Kristallstrukturen von  $\text{MNPPh}_3$  mit  $\text{M} = \text{Li}$  [222],  $\text{Na}$  [223] und  $\text{K}$  [224] liegen hexamere Einheiten vor, die in Toluol löslich sind. Außerdem gibt es eine Vielzahl von Verbindungen, in denen diese Phosphoraniminato-Liganden an Hauptgruppenelemente koordiniert sind. Bei den Übergangsmetallen treten ausschließlich kovalente Element-Stickstoff-Bindungen auf. Komplexe mit linearen und gewinkelten terminalen  $\text{NPR}_3$ -Liganden werden hauptsächlich von Metallen in hohen Oxidationsstufen ausgebildet, die leere d-Orbitale zur Verfügung haben. Sie können am besten jeweils durch zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden (A und B) [32]:



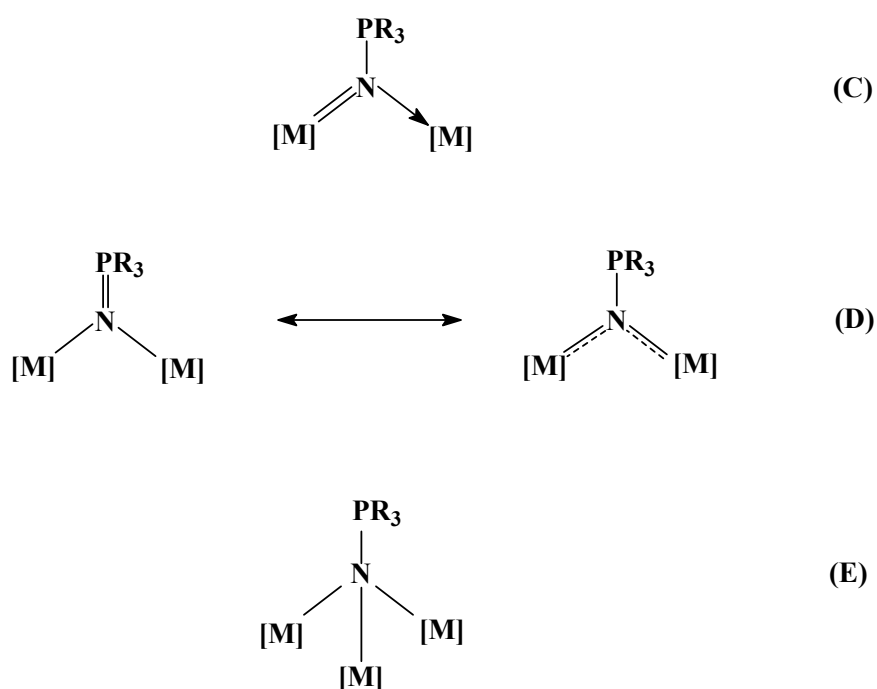
**Abb. 71:** Mesomere Grenzstrukturen einer linearen und einer gewinkelten Nitridobrücke

---

Zur Ausbildung der Metall-Stickstoff-Dreifachbindung im Fall A sind ein bindendes  $\sigma$ - und zwei bindende  $\pi$ -Molekülorbitale erforderlich. Die Situation ist hier also vergleichbar mit derjenigen in den  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Komplexen. Zwischen dem Phosphoraniminato-Liganden  $\text{NPR}_3^-$  und dem Cp-Liganden besteht also eine Isolobal-Beziehung. Strukturchemische Eigenschaften wie Bindungslängen und Bindungswinkel von Verbindungen eines Übergangsmetalls mit Cp-Liganden einerseits und  $\text{NPR}_3$ -Liganden andererseits sind demzufolge sehr ähnlich. Im gewinkelten Fall (B) wird keine Metall-Stickstoff-Dreifachbindung ausgebildet; am Stickstoffatom befindet sich ein freies Elektronenpaar.

Komplexe, die Metallatome mit mittleren Oxidationsstufen enthalten, sind vorwiegend dimer gebaut. Das Stickstoffatom des Phosphoraniminato-Liganden nimmt eine  $\mu_2$ -verbrückende Funktion ein. Dabei können einerseits asymmetrische Verbindungen vom Typ C gebildet werden, andererseits symmetrische Komplexe vom Typ D. Es ist bei mittleren Oxidationsstufen aber auch möglich, dass zwei verschiedene Bindungstypen nebeneinander auftreten, zum Beispiel A/B oder A/D.

Niedrige Oxidationsstufen des Metallkerns führen schließlich zu Verbindungen, in denen das Stickstoffatom  $\mu_3$ -verbrückend wirkt, woraus Strukturen mit einem Heterocubangerüst resultieren E [32]:



**Abb. 72:**  $\mu_2$ -N-verbrückte und  $\mu_3$ -N-verbrückte Strukturen

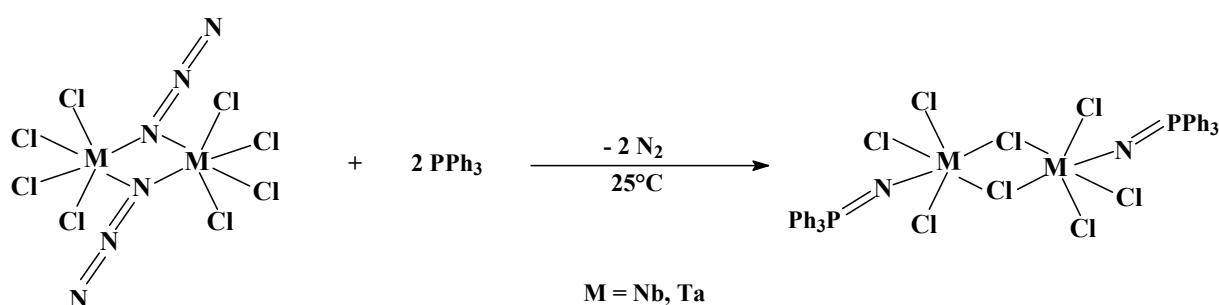
Darüber hinaus bestimmen Art und Anzahl der übrigen Liganden am Metallzentrum, welcher Bindungstyp ausgebildet wird. Auch dürfen sterische Besonderheiten und induktive Effekte der organischen Reste R, welche an das Phosphoratom gebunden sind, nicht vernachlässigt werden. Einige Phosphoraniminato-Komplexe, speziell die des Titans und der Lanthanoiden, sind als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation und für die ringöffnende Polymerisation von Lactonen geeignet [225]. Außerdem wird derzeit untersucht, inwieweit metallorganische Phosphoraniminato-Komplexe für Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Einfachbindungen in der organischen Chemie brauchbar sind [226, 227].

### 5.1.1 Darstellung von Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (20)

Ein Weg, der zu Phosphoraniminato-Komplexen der Übergangsmetalle führt, ist die Staudinger-Reaktion der entsprechenden Metallazide mit Phosphanen. Er wurde von J. Strähle bereits 1979 besprochen [76], als er das bis 120°C thermisch beständige Tetrachlorazido-niob(V)  $\text{Nb}(\text{N}_3)\text{Cl}_4$  mit Triphenylphosphan ( $\text{PPh}_3$ ) bei Raumtemperatur zur Reaktion brachte (Abb.73). Dabei entstand unter Freisetzung von Distickstoff die zweikernige



Verbindung Tetrachloro-triphenylphosphoraniminato-niob(V)  $\text{Nb}[\text{NP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]\text{Cl}_4$ , in welcher der Phosphoraniminato-Ligand eine lineare  $\text{Nb}=\text{N}=\text{P}$ -Gruppe mit Niob-Stickstoff-Doppelbindung ausbildet. Nach der Röntgenstrukturanalyse sind die beiden Niobatome über asymmetrische Chlorbrücken miteinander verknüpft, wobei jedes Niobatom die bevorzugte Koordinationszahl sechs in Form eines verzerrten Oktaeders erreicht. Die analoge Tantalverbindung konnte 1982 auf dieselbe Weise dargestellt und ebenfalls röntgenographisch charakterisiert werden [78] (Abb.73).



**Abb. 73:** Staudinger-Reaktion der dimeren Monoazide  $[\text{Nb}(\text{N}_3)\text{Cl}_4]_2$  und  $[\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Cl}_4]_2$  mit Triphenylphosphan

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde an die Ergebnisse von J. Strähle angeknüpft und ebenfalls versucht, Staudinger-Reaktionen an Azidokomplexen des Tantals durchzuführen, um auf diese Weise Phosphoraniminato-Komplexe zu erhalten. Der Unterschied bestand darin, dass nun ein Halbsandwich-Azidokomplex eingesetzt wurde, nämlich die zweikernige Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**), die in Kapitel 3 der vorliegenden Arbeit beschrieben ist. Zunächst wurden die von J. Strähle angegebenen Reaktionsbedingungen übernommen, d.h. es wurde eine stöchiometrische Menge an Triphenylphosphan zugesetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils IR-spektroskopisch anhand der asymmetrischen Valenzbanden der Azidoliganden untersucht. Auch nach längerem Rühren bei Raumtemperatur (ca. 1d) war im IR-Spektrum keine Abnahme der Intensitäten von  $\nu_{\text{as}}$  und somit kein Umsatz festzustellen. Auch die Verwendung eines Überschusses an Triphenylphosphan in siedendem Dichlormethan (40°C) und in siedendem THF (67 °C) brachte keinen Erfolg. Erst bei einer Temperatur von 110 °C (siedendes Toluol) findet die Reaktion statt. Der Halbsandwich-Azidokomplex **20** ist im Bezug auf die Staudinger-Reaktion also offensichtlich wesentlich reaktionsträger als J. Strähles zweikerniges

---

Tetrachloroazid. Dies ist wohl auch hier auf die großvolumigen, sterisch sehr anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Ringliganden zurückzuführen, die eine Abnahme der Reaktivität der azidreichen Verbindung **20** im Bezug auf Abspaltung von molekularem Distickstoff hervorrufen. Wie in Kapitel 3 erwähnt, sind die Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums und des Tantals auch sehr beständig in Bezug auf thermische Zersetzung. Es wurden durchwegs Zersetzungstemperaturen über 100 °C beobachtet.

Bei Komplex **20** handelt es sich um eine dimere Tri(azido)-Verbindung, d.h. pro Tantalatom sind drei Azidoliganden koordiniert. Bei der Staudinger-Reaktion sind also prinzipiell 3 Reaktionsprodukte möglich, wenn ein Überschuß an Triphenylphosphan eingesetzt wird. Nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen ließ sich nur der zweikernige Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-di(azido)-monochloro-mono(phosphoraniminato)-tant(V)-Dimer (**52**) isolieren und NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisieren. Aus dem IR-Spektrum lässt sich entnehmen, dass es sich um einen azido-verbrückten Komplex handelt. Offenbar findet die Staudinger-Reaktion bei dieser ersten Stufe an einem terminalen Azidoliganden statt. Es ist aber auch denkbar, dass zunächst der verbrückende Azidoligand reagiert und dann terminale Azidoliganden in die Brückenposition übergehen. Denn aufgrund röntgenstrukturanalytischer Daten, die in Kapitel 3 diskutiert wurden, sollten die verbrückenden Azidoliganden in der Regel reaktiver sein als terminale Azidoliganden. So sind die inneren N,N-Bindungsabstände der Azidobrücken deutlich länger als die äußeren, so dass die Abspaltung von vorgefertigten Distickstoffmolekülen mit großer Wahrscheinlichkeit primär an den Brückenliganden erfolgt.

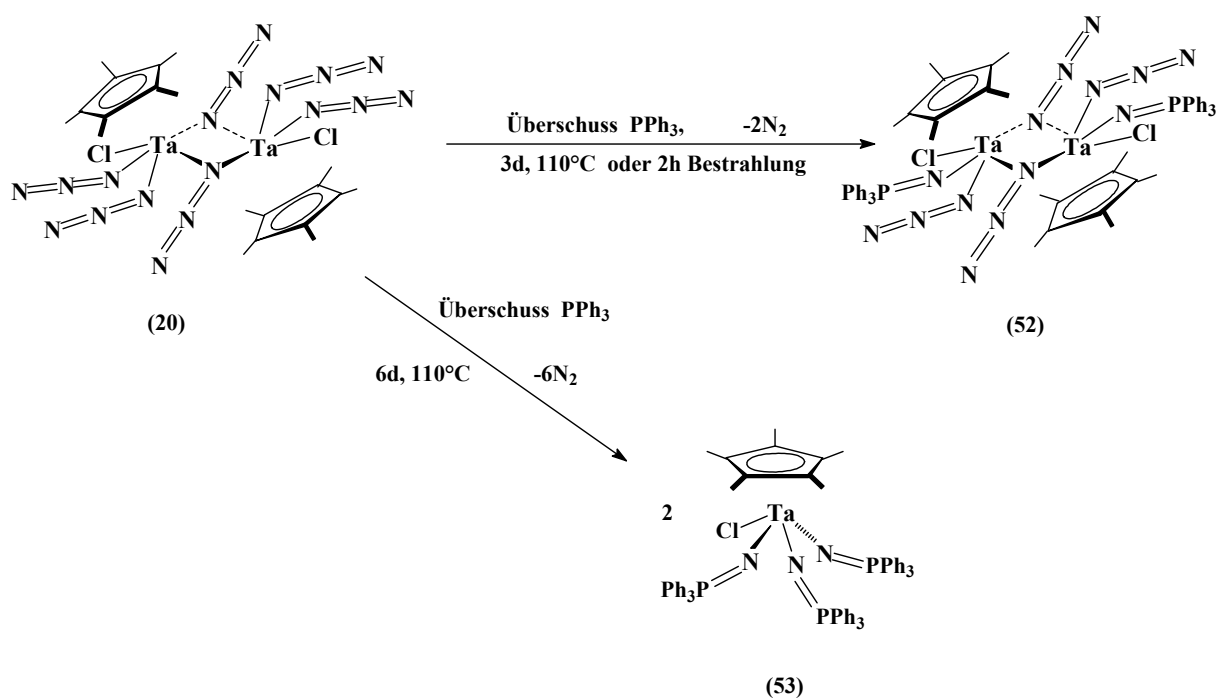
Nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen in siedendem Toluol hatte sich schließlich der Halbsandwichkomplex Pentamethylcyclopentadienyl-monochloro-tris(phosphoraniminato)-tant(V) (**53**) gebildet, der sowohl NMR- und IR-spektroskopisch als auch durch das Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) charakterisiert wurde. Letztendlich werden also alle Azidoliganden von **20** in einer Staudinger-Reaktion umgesetzt.

Die Bildung von Halbsandwich-Phosphoraniminato-Komplexen aus den entsprechenden Azidoverbindungen erfordert also selbst bei Temperaturen von mehr als 100 °C ziemlich lange Reaktionszeiten. Aus der Literatur sind aber Beispiele bekannt, wo die Staudinger-

---

Reaktion photochemisch durchgeführt wurde. So erhielten U. Müller und K. Dehnicke [81, 82] im Jahre 1980 die beiden anionischen Phosphoraniminato-Komplexe  $[\text{Cl}_5\text{Ta}=\text{N}=\text{PPh}_3]^-$  und  $[\text{Br}_5\text{Ta}=\text{N}=\text{PPh}_3]^-$  aus den entsprechenden Azidotantalaten  $[\text{Cl}_5\text{Ta}\text{N}_3]^-$  und  $[\text{Br}_5\text{Ta}\text{N}_3]^-$  unter photochemischer Aktivierung. Die analogen Niobverbindungen entstanden dagegen schon bei Raumtemperatur.

Deshalb wurde eine THF-Lösung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) und einem Überschuss an Triphenylphosphan 2 Stunden lang bestrahlt, und es wurde wiederum Verbindung **52** in durchaus akzeptabler Ausbeute (67%) erhalten. Des Weiteren wurde auch versucht, Komplex **52** durch längere Bestrahlung in das Endprodukt **53** überzuführen, was jedoch nicht gelang. Nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden konnte kein definiertes Endprodukt mehr isoliert werden, weil sich  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) bei längerer Bestrahlung zersetzt. Auch im Hinblick auf Hydrolyse ist Verbindung **52** empfindlich. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeitsspuren im Lösungsmittel zersetzt sie sich unter Abspaltung des Phosphoraniminato-Liganden, der danach in Form des Phosphoniumions  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+$  vorliegt. Dieses Kation konnte auch im FD-Massenspektrum beobachtet werden. Ein zweites Hydrolyseprodukt, also etwa ein sauerstoffhaltiger Tantal-Komplex, konnte dagegen an dieser Stelle nicht nachgewiesen werden. Abbildung 74 veranschaulicht die eben erläuterten Reaktionsverläufe.



**Abb. 74:** Staudinger-Reaktion des Halbsandwich-Azidokomplexes

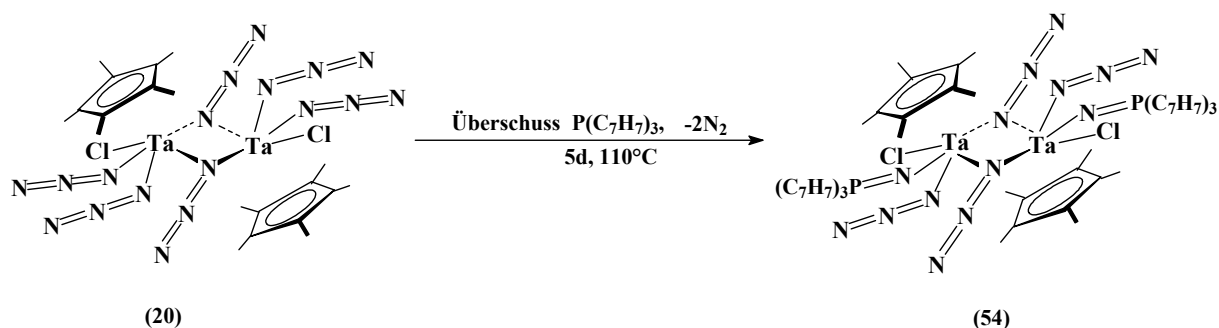


Anstelle von Triphenylphosphan wurde auch ein weiterer Phosphanligand eingesetzt, nämlich das Tri(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphan, dessen Synthese in unserer Arbeitsgruppe 1994 von K. Bauer [228] entwickelt worden war und der bis heute für die Darstellung neuartiger Phosphankomplexe der Übergangsmetalle verwendet wird. In  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  sind die Cycloheptatrienylringe – im Gegensatz zu den Phenylresten des Triphenylphosphans – nicht planar und nicht starr, denn die am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome sind  $\text{sp}^3$ -hybridisiert, d.h. hier herrscht ein Bindungswinkel von ca.  $109^\circ$ . Einerseits resultiert daraus für die Cycloheptatrienylringe ein größerer Raumanspruch, andererseits ist dieser Phosphanligand nun auch in der Lage, über die Doppelbindungen der Siebenringe an das Metallzentrum zu koordinieren und somit die Funktion eines mehrzähligen Liganden zu übernehmen. In unserer Arbeitsgruppe sind viele Übergangsmetallkomplexe synthetisiert und charakterisiert worden [161, 229, 230], in denen das Tri(cyclohepta-2,4,6-trienylphosphan als Chelatligand fungiert. So existiert eine Verbindung des Rhodiums, bei der alle drei Siebenringe an das Metallzentrum koordiniert werden, der Phosphanligand also als vierzähliger Chelatligand auftritt [228, 229]. Versuche, mit diesem Liganden Staudinger-

Reaktionen durchzuführen und auf diese Weise Phosphoraniminato-Komplexe zu erhalten, waren bisher jedoch noch nicht unternommen worden.

Deshalb wurde der Halbsandwich-Azidokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit einem Überschuss an Tri(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphan zur Reaktion gebracht (Abb.75). Ähnlich wie bei der Umsetzung mit Triphenylphosphan findet die Staudinger-Reaktion erst bei Temperaturen oberhalb  $100^\circ\text{C}$  statt. Außerdem ist eine Reaktionszeit von 5 Tagen erforderlich, um zum Mono(phosphoraniminato)-Komplex **54** zu gelangen. Der Fortgang der Umsetzung wurde auch hier IR-spektroskopisch anhand der abnehmenden Intensitäten der asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  der Azidoliganden beobachtet.

Im Gegensatz zur Reaktion mit Triphenylphosphan war es nicht möglich, alle Azidoliganden mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  umzusetzen, um so zu einem Tris(phosphoraniminato)-Komplex zu gelangen. Nach einer Reaktionszeit von mehr als fünf Tagen wurde nur der Mono(phosphoraniminato)-Komplex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)[\text{NP}(\text{C}_7\text{H}_7)_3](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**54**) erhalten. Dies ist wahrscheinlich auf die im Vergleich zu den Phenylresten sterisch anspruchsvolleren Cycloheptatrienylringe zurückzuführen. Die Koordinierung eines Siebenringes, die hier prinzipiell auch möglich wäre, findet nicht statt. Wie sich aus dem IR-Spektrum entnehmen lässt, ist **54** wie der Mono(phosphoraniminato)-Komplex **52** azidoverbrückt und damit zweikernig, d.h. die Azidobrücken blockieren die mögliche Koordinationsstelle für einen Cycloheptatrienylring. Hinzu kommt, dass bei **54** im Gegensatz zu den Übergangsmetall-Phosphankomplexen ein Stickstoffatom zwischen Metallzentrum und Phosphoratom liegt, so dass die  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringe weiter vom Kern entfernt sind, was eine Koordination natürlich erschwert.



**Abb. 75:** Staudinger-Reaktion des Halbsandwich-Azidokomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit Tri(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphan

In den IR-Spektren der Phosphoraniminato-Komplexe tritt eine charakteristische starke Absorptionsbande im Bereich von ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  auf, die der asymmetrischen Streck-schwingung  $\nu_{\text{as}}$  der MNP-Gruppe entspricht. Die korrespondierende symmetrische Streck-schwingung  $\nu_{\text{s}}$  konnte nur in wenigen Fällen exakt zugeordnet werden; sie liegt generell im Bereich um  $600\text{ cm}^{-1}$ . Handelt es sich um eine lineare Nitridobrücke  $\text{M}=\text{N}=\text{P}$ , so ist die Kopplung der beiden Schwingungen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  maximal und die Differenz der beiden Absorptionsfrequenzen am größten. Als Beispiel sei der Molybdänkomplex  $[\text{MoCl}_4(\text{NPPH}_3)\text{-(pyridin)}]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  genannt [231]: Der Winkel am Stickstoffatom der Nitridobrücke beträgt hier  $177^\circ$ , die Frequenzen der beiden Streck-schwingungen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  liegen bei  $1130$  und  $560\text{ cm}^{-1}$ , das entspricht einer Differenz von  $570\text{ cm}^{-1}$ . Im Unterschied dazu beträgt der MNP-Winkel im Rheniumkomplex  $[\text{Re}(\text{NO})(\text{NPPH}_3)\text{Cl}_3(\text{OPPh}_3)]$  [231] nur  $139^\circ$ , die Nitridobrücke ist in diesem Fall also gewinkelt gebaut. Die beiden Absorptionen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  haben die Werte  $1017$  und  $627\text{ cm}^{-1}$ , die Differenz ist hier mit  $390\text{ cm}^{-1}$  wesentlich kleiner als beim oben genannten Molybdänkomplex. Je kleiner der Winkel am Stickstoffatom, desto kleiner ist der Unterschied zwischen  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  und damit die Kopplung der beiden Schwingungen. Da jedoch der Wert der symmetrischen Streck-schwingung in den meisten Fällen nicht eindeutig bestimmt werden kann, ist es auch nicht möglich, die Differenz zur asymmetrischen Streck-schwingung zu ermitteln. Aber oftmals genügt schon der Wert von  $\nu_{\text{as}}$  allein, um die Größe von Bindungswinkeln bei den Phosphoraniminato-Komplexen abschätzen zu können. So beträgt der MNP-Winkel in der Nitridobrücke von  $[\text{MoCl}_4(\text{NPPH}_3)]_2$   $166^\circ$  [231], die entsprechende Absorptionsfrequenz  $\nu_{\text{as}}$  liegt hier bei  $1128\text{ cm}^{-1}$ . Dagegen hat der MNP-Winkel im Molybdänkomplex  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NPMePh}_2)(\text{dttd})]$  ( $\text{dttd} = 2,3,8,9\text{-dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadekan}$ ) [232] nur einen Wert von  $130^\circ$  und auch  $\nu_{\text{as}}$  liegt mit  $1050\text{ cm}^{-1}$  deutlich niedriger.

Es sollte erwähnt werden, dass auch die negative Ladung bei anionischen Komplexen einen gewissen Einfluss auf den Wert der Absorptionsfrequenz  $\nu_{\text{as}}$  hat. So wird beim Übergang vom Neutralkomplex zum anionischen Komplex im Falle der beiden von J. Strähle und K. Dehnicke synthetisierten Niobverbindungen  $[\text{NbCl}_4(\text{NPPH}_3)]_2$  [78] und  $\text{PPh}_4[\text{NbCl}_5(\text{NPPH}_3)]_2$  [81] der Wert der Schwingungsabsorption  $\nu_{\text{as}}$  von  $1177$  nach  $1138\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben.

Die schwingungsspektroskopischen Daten des azidoverbrückten, zweikernigen Mono-(phosphoraniminato)-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) und des einkernigen Tri(phosphoraniminato)-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3]$  (**53**) sind in den Tabellen 37 und 38 zusammengestellt. Sowohl die verbrückenden als auch die terminalen Azidoliganden von **52** lassen sich auch hier eindeutig durch die asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  charakterisieren. Die Frequenz von  $2132\text{ cm}^{-1}$  entspricht der Azidobrücke, sie ist im Vergleich zu den phosphoraniminato-freien Azidokomplexen, die in Kapitel 3 beschrieben wurden, geringfügig zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies könnte auf die Donoreigenschaften des Phosphoraniminato-Stickstoffatoms zurückzuführen sein, das als eine relativ starke Lewis-Base wirkt, welche Elektronendichte zum Metallzentrum transportiert und somit eine Verkleinerung der Absorptionsfrequenz bei den Azidoliganden hervorrufen kann. Gleiches gilt für die asymmetrische Streckschwingung des terminalen Azidoliganden. Genau ermittelt werden konnten in diesem Fall auch die beiden symmetrischen Absorptionsfrequenzen  $\nu_{\text{s}}$  der Azidobrücke und der terminalen Azidoliganden. Erwartungsgemäß ist die Differenz  $\nu_{\text{as}}(\text{Brücke})$  zu  $\nu_{\text{s}}(\text{terminal})$  mit  $844\text{ cm}^{-1}$  gleich der Differenz  $\nu_{\text{as}}(\text{terminal})$  zu  $\nu_{\text{s}}(\text{Brücke})$ .

Charakteristische Ringschwingungen der Phenylreste bzw. des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden liegen bei  $1439$  bzw.  $1379\text{ cm}^{-1}$ , sie sind für die beiden Verbindungen **52** und **53** identisch.

Die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der  $\text{TaNPPH}_3$ -Gruppe von **52** absorbiert bei  $1111$ , die von **53** bei  $1125\text{ cm}^{-1}$ . Beide liegen damit im erwarteten Bereich. Die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}$  kann auch in diesem Fall nicht eindeutig ermittelt werden, im Falle von **52** ist es vermutlich die Absorption bei  $607\text{ cm}^{-1}$ .

Vom azidoverbrückten, zweikernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex **52** wurde auch ein Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) aufgenommen. Es wurde eine Fragmentation der Masse  $m/e = 885$  mit einer Intensität von 100 % ermittelt. Das entspricht einer dinuklearen Spezies mit der Zusammensetzung  $[\text{TaCl}(\text{N})(\mu\text{-N})(\text{N}=\text{PPh}_2)]_2$ , d. h. es fehlen hier bereits beide  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, von den beiden Phosphoraniminato-Liganden jeweils ein Phenylrest, und aus den insgesamt vier Azidoliganden wurde viermal Stickstoff eliminiert.

**Tab. 37:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.34 (s) Integral: 1	$\delta$ (Cp*) = 11.9, 129.0	
$\delta$ (N=PPh <sub>3</sub> ) = 7.69 (m) Integral: 1	$\delta$ (N=PPh <sub>3</sub> ) = 134.1 (d), (C <sup>i</sup> ), <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 100 Hz 130.8 (d), (C <sup>o</sup> ), <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 13 Hz 128.6 (d), (C <sup>m</sup> ), <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> PCC <sup>13</sup> C) = 11 Hz 134.5 (s), (C <sup>p</sup> )	$\delta$ (N=PPh <sub>3</sub> ) = 24.3
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>		
ν <sub>as</sub> (N <sub>3</sub> ) = 2132 (Brücke), 2106 (terminal), ν <sub>s</sub> (N <sub>3</sub> ) = 1287 (terminal), 1263 (Brücke)		
ν (CH) = 2969, 2913 (s),		
δ (Phenyl) = 1439 (m), δ (Cp*) = 1379 (w)		
ν <sub>as</sub> (TaNPPh <sub>3</sub> ) = 1111 (m)		
Weitere Banden: 845, 725, 691, 643, 607, 528		



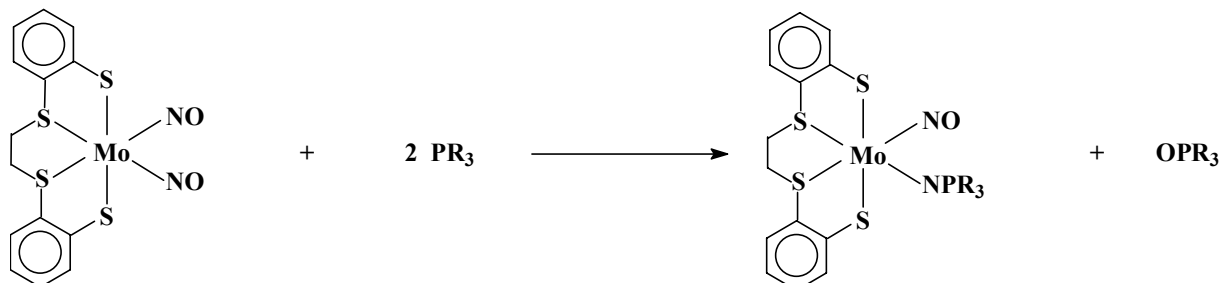
**Tab. 38:** Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3]$  (**53**)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )
$\delta(\text{Cp}^*) = 1.63$ (s)	$\delta(\text{Cp}^*) = 11.8, 118.6$	
$\delta(\text{N}=\text{PPh}_3) = 7.64$ (m)	$\delta(\text{N}=\text{PPh}_3) =$ 124.0 (d), ( $\text{C}^i$ ), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 101$ Hz 128.5 (d), ( $\text{C}^o$ ), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 13$ Hz 132.2 (d), ( $\text{C}^m$ ), $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 10$ Hz 133.9 (d), ( $\text{C}^p$ ), $^4\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3$ Hz	$\delta(\text{N}=\text{PPh}_3) = 13.2$
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b>		
$\nu(\text{CH}) = 2922, 2852$ (s),		
$\delta(\text{Phenyl}) = 1438$ (m), $\delta(\text{Cp}^*) = 1379$ (w)		
$\nu_{\text{as}}(\text{TaNPPH}_3) = 1125$ (m)		
Weitere Banden: 999, 961, 775, 748, 726, 693, 534, 517		

Ergebnisse NMR-spektroskopischer Untersuchungen an Phosphoraniminato-Komplexen sind in der Literatur nicht zahlreich. Oft beschränken sich diese auf die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, nur in wenigen Fällen ist es offenbar möglich,  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren aufzunehmen. D. Sellmann konnte 1986 an einigen Molybdän-Komplexen  $^{14}\text{N}$ - und darüber hinaus auch  $^{95}\text{Mo}$ -Messungen durchführen [232]. Es wurden Komplexe des Typs  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NPR}_3)(\text{dttd})]$  ( $\text{dttd} = 2,3,8,9$ -Dibenzo-1,4,7,10-tetrathiadekan) untersucht, wobei die chemischen Verschiebungen in den  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren (-333 bis -380 [ppm]) für den Stickstoff die Oxidationsstufe -3 bestätigen.

Molybdän hat in diesen Verbindungen die Oxidationsstufe +3, wie sich anhand der chemischen Verschiebungen (393 bis 430 ppm) aus den  $^{95}\text{Mo}$ -Spektren ableiten lässt. An dieser Stelle sollte nicht unerwähnt bleiben, auf welche außergewöhnliche Weise D. Sellmann et al. die oben genannten Molybdänkomplexe synthetisiert hat. Er ging von einem Dinitrosyl-

Komplex des Molybdäns aus, den er mit verschiedenen Phosphanen  $\text{PR}_3$  in THF gemäß folgender Gleichung (Abb. 76) zur Reaktion brachte:



**Abb. 76:** Reaktion des Dinitrosyl-Komplexes  $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{dttd})]$  mit verschiedenen Phosphanen [232]

Pro Äquivalent Molybdän müssen zwei Äquivalente des entsprechenden Phosphans eingesetzt werden, wobei ein Phosphanmolekül den Sauerstoff von der Nitrosylgruppe übernimmt und zum Phosphanoxid oxidiert wird, während das zweite Phosphanmolekül mit dem Stickstoff den Phosphoraniminato-Komplex bildet. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über einen zweistufigen Mechanismus, wobei das Phosphan jeweils primär ans Molybdän koordiniert wird. Die NMR-spektroskopisch festgestellten Oxidationsstufen von Molybdän und Stickstoff bestätigen einen Transfer von fünf Elektronen gemäß obiger Gleichung zu einem der beiden Nitrosyl-Stickstoffatome. Zwei stammen von der Oxidation zum  $\text{NPR}_3^-$ -Liganden, zwei von der Oxidation zum Phosphanoxid, und das letzte kommt von der Oxidation von Mo(II) zu Mo(III).

Die Erwartungswerte für die Resonanzen der Phosphorkerne liegen für ungeladene, einkernige Phosphoraniminato-Komplexe im Bereich zwischen 22.5 und 50.6 ppm [93]. In den  $^{31}\text{P}$ -Spektren der Phosphoraniminato-Komplexe von Nebengruppenmetallen finden sich im Vergleich zu Verbindungen, die nicht an ein solches Metallzentrum koordiniert sind, wie z.B.  $\text{Ph-NPPh}_3$  ( $\delta = 17.5$  ppm) oder  $\text{Me}_3\text{Si-NPPh}_3$  ( $\delta = 2$  ppm) [233], generell tieffeldverschobene Signale. Dies lässt sich auch nachvollziehen, wenn bedacht wird, dass selbst der an das Metallzentrum koordinierte Phosphoraniminato-Ligand eine relativ starker  $\pi$ -Donor ist. Das fünfwertige Tantalatom verfügt als  $d^0$ -System über leere d-Orbitale und stellt somit eine starke Lewis-Säure dar. Es wird negative Ladungsdichte auf das Metallzentrum übertragen, was die entschirmende Wirkung am Phosphoratom erklärt.

Das  $^{31}\text{P}$ -Signal des azidoverbrückten zweikernigen Mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) liegt mit 24.3 ppm schon an der unteren Grenze dieses Erwartungsbereichs, d. h. der Phosphorkern ist hier relativ stark abgeschirmt. Von J. Sundermeyer wurde 1999 die einkernige Verbindung  $\text{Ta}[\text{NP}(\text{NMe}_2)_3]_2\text{Cl}_3$  erhalten, die einen sehr ähnlichen Phosphorshift von 25.1 ppm hat [93]. Das ist aber wohl hauptsächlich auf die Donorwirkung der drei elektronenschiebenden  $\text{NMe}_2$ -Substituenten zurückzuführen. Offenbar ist der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand in **52** für das relativ hohe Feld des  $^{31}\text{P}$ -Signals verantwortlich, die Azidoliganden dürften sich als Pseudohalogenide weitgehend wie Chloroliganden verhalten. Wie oben erwähnt wurde, sind Vergleichsdaten in der Literatur rar, es gibt fast keine derartigen Halbsandwichverbindungen.

Komplex **52** ist natürlich auch durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden und der Phenylreste des Phosphoraniminato-Liganden charakterisiert (Tabelle 37). Das Verhältnis der Integrale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beträgt 1:1, d.h. auf einen  $\text{Cp}^*$ -Liganden kommen drei chemisch äquivalente Phenylreste, was die 1:1-Umsetzung mit  $\text{PPh}_3$  bestätigt. Die Signale sind im Vergleich zu denen des freien Phosphans  $\text{PPh}_3$  ( 7.2-7.3 [ppm] ) tieffeldverschoben. Aufgrund der oben erwähnten Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Stickstoffatom übt die  $\text{TaNP}$ -Gruppe des Phosphoraniminato-Komplexes offenbar auch auf die Protonen der Phenylreste eine entschirmende Wirkung aus.

Der Mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) lässt sich wohl am ehesten mit der von J. Strähle im Jahr 1982 publizierte [78] Verbindung Tetrachloro-triphenylphosphoraniminato-tantal(V),  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)\text{Cl}_4]_2$  vergleichen. Es handelt sich ebenfalls um einen dimeren Komplex, mit dem Unterschied, dass anstelle der Azidobrücken Chlorobrücken vorliegen, was aber auf die Bindungssituation am Phosphoraniminato-Liganden wenig Einfluss haben dürfte. Nach der Röntgenstrukturanalyse finden sich hier ein Ta-N-Bindungsabstand von 180.1 pm, ein P-N-Bindungsabstand von 159,8 pm sowie ein Ta-N-P-Winkel von  $176.8^\circ$ . Demnach können Ta-N- und Ta-P-Doppelbindungen mit negativer Partialladung am Tantal und positiver Partialladung am Stickstoff formuliert werden, und die Nitridbrücke ist annähernd linear (Typ **A**). Eben diese Bindungssituation ergibt sich aus dem Elektronentransfer in das Lewis-saure Metallzentrum des Tantals und kann bei Verbindung **52** so angenommen werden. Leider konnten keine brauchbaren Einkristalle von **52** gezüchtet werden.

Mit 13.2 ppm liegt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des einkernigen Tri(phosphoraniminato)-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) sogar unterhalb der oben erwähnten Erwartungsgrenze, der Phosphorkern ist noch stärker abgeschirmt als beim Mono(phosphoraniminato)-Komplex **52**. Wie bereits erläutert wurde, sind koordinierte Phosphoraniminato-Liganden relativ starke Lewis-Basen, und das Tantal(V) ist als  $d^0$ -System eine starke Lewis-Säure. Im Fall des Tri(phosphoraniminato)-Komplexes **53** sind drei Phosphoraniminato-Liganden koordiniert, d.h. es wird von drei Seiten Elektronendichte in das Metallzentrum geschoben, wodurch der Donor-Effekt der einzelnen Phosphoraniminato-Liganden abgemindert wird, so dass sowohl am Stickstoff- als auch am Phosphoratom der  $\text{TaNPPH}_3$ -Gruppe mehr Elektronendichte verbleibt, was einerseits das hohe Feld des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals erklärt und andererseits eine gewinkelte Struktur des Phosphoraniminato-Liganden gemäß Typ **B** erwarten lässt.

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{NPPH}_3)_3$  (**53**) finden sich in Tabelle 38. Die Signale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden sind im Vergleich zum Mono(phosphoraniminato)-Komplex **52** ebenfalls zu höherem Feld verschoben, was möglicherweise auch mit den Donoreigenschaften der Phosphoraniminato-Liganden zusammenhängt.

Komplex **53** wurde auch massenspektroskopisch charakterisiert. Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) wurde eine Fragmention  $M^+ = 1144$  beobachtet, die der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NPPH}_3)_3]^+$  entspricht, es ist also kein Chloroligand mehr vorhanden. Ein weiteres Molekülion  $M^+ = 278$  zeigt das Phosphoniumion  $[\text{Ph}_3\text{P}=\text{NH}_2]^+$  an, welches als Hydrolyseprodukt entsteht, sobald **53** mit Luftfeuchtigkeit in Berührung kommt.

Tabelle 39 enthält die spektroskopischen Daten des Tris(tricyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphoraniminato-Komplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}_3][\text{N}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3][\mu\text{-N}_3]\}_2$  (**54**). Der Phosphorshift im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt im Erwartungsbereich der Phosphoraniminato-Komplexe. Aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom erscheinen die Kohlenstoffatome der Cycloheptatrienyl-Ringe als Dubletts während die Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Multipletts darstellen.

Im IR-Spektrum von **54** finden sich wieder die Absorptionen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von Azidobrücke und terminalen Azidoliganden, ferner die charakteristischen C-H-Absorptionen sowie die Absorptionsbanden des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden

und der Cyclohepta-2,4,6-trienylringe. Die asymmetrische Streckschwingung der TaNP-Gruppe liegt mit  $1103\text{ cm}^{-1}$  im Erwartungsbereich.

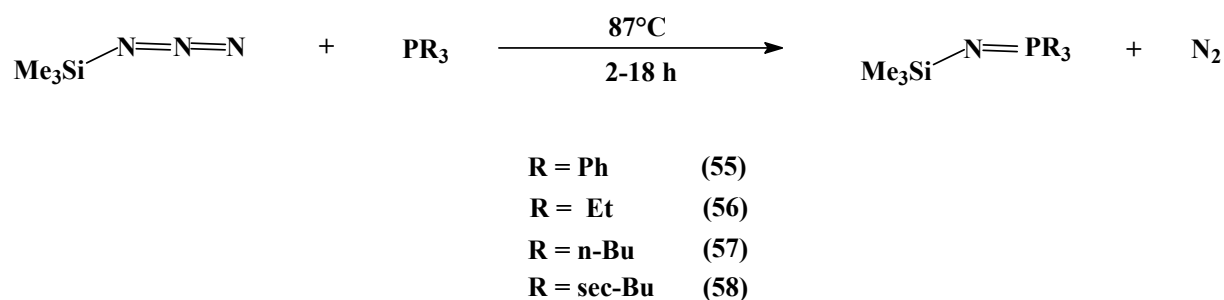
**Tab. 39:** Spektroskopische Daten von  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}_3][\text{N}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3][\mu\text{-N}_3]\}_2$  (**54**)

<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> )	<sup>31</sup> P-NMR (CDCl <sub>3</sub> )
$\delta$ (Cp*) = 2.24 (s)	$\delta$ (Cp*) = 11.6, 127.4	
$\delta$ [N=P(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ] = 6.44 (m), 6.22 (m) 5.13 (m), 2.65 (m)	$\delta$ [N=P(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ] = 36.6 (d), <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 19 Hz 118.6 (d), <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 13 Hz 126.8 (d), <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 6 Hz 128.9 (d), <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 4 Hz	$\delta$ [N=P(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> ] = 55.0
<b>IR-Absorptionsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>]</b>		
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2125$ (Brücke), $2098$ (terminal), $\nu_{\text{s}} = 1262$ (Brücke)		
$\nu(\text{CH}) = 3025, 2924, 2857$ (s),		
$\delta(\text{Cp}^*) = 1376$ (w)		
Ringschwingung (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ): 1410		
$\nu_{\text{as}}(\text{Ta}=\text{N}=\text{P}) = 1103$ (m)		
Weitere Banden: 1070, 704, 650		

### 5.1.2 Darstellung von Phosphoraniminato- Halbsandwichkomplexen des Tantals aus $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ (1) und Iminophosphoranen

#### 5.1.2.1 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ (1) mit den silylierten Iminophosphoranen $\text{Me}_3\text{Si-NPR}_3$ , $\text{R} = \text{Ph, Et, } n\text{-Bu, } sec\text{-Bu}$ (55 - 58)

Die Synthese der N-Silylphosphanimine wurden nach der Methode von Staudinger synthetisiert. Dazu wurde das jeweilige Triorganophosphan mit einem leichten Überschuss an Trimethylsilylazid versetzt, anschließend wurde langsam aufgeheizt, bis die Entwicklung von Stickstoff einsetzte. Danach wurden die Reaktionsgemische jeweils noch bei einer Temperatur von  $87^\circ\text{C}$ , dem Siedepunkt von Trimethylsilylazid, gehalten, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten. Die Reaktion verlief im Falle von Triethyl-N-silylphosphanimin (**56**) überraschenderweise wesentlich schneller als bei der Darstellung der übrigen N-Silyl-phosphanimine **55**, **57** und **58**. Sie konnte daher schon nach zwei Stunden abgebrochen werden, während die anderen Reaktionen noch über Nacht bei  $87^\circ\text{C}$  weiter gerührt wurden. Die Reinigung der Produkte erfolgte über Destillation und Umkristallisation [233].



**Abb. 77:** Herstellung silylierter Iminophosphorane durch Staudinger-Reaktion mit Trimethylsilylazid [233]

In Tabelle 40 sind die NMR-spektroskopischen Daten der silylierten Iminophosphorane (**55-58**) zusammengestellt. Auffällig ist die drastische Tieffeldverschiebung des Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei N-Trimethylsilyl-triethyl-phosphanimin (**56**) im Vergleich zur trimethylsubstituierten Verbindung ( $-3.5$  ppm). Daraus lässt sich schließen, dass die chemische Verschiebung des Phosphors auf geringe Veränderungen im Molekül empfindlich

anspricht. Die Substitution eines zum Phosphoratom  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatoms durch eine Methylgruppe wirkt demnach stark entschirmend. Dieser sogenannte  $\beta$ -Effekt wird einerseits durch einen magnetischen Anisotropieeffekt hervorgerufen, der wiederum auf der Tatsache beruht, dass die Elektronen in C-H-Einfachbindungen nicht besonders fest gebunden sind. Steht eine Methylgruppe in  $\beta$ -Stellung zum NMR-spektroskopisch beobachteten Kern, so ergibt sich eine Verschiebung zum tiefem Feld, steht sie jedoch in  $\alpha$ -Stellung, so erfolgt umgekehrt eine solche zu hohem Feld. Werden in einer Methylgruppe nun ein oder mehrere Wasserstoffatome durch organische Reste R ersetzt, so verringert sich der Einfluss dieser Gruppe, weil die Elektronen in C-C-Bindungen fester gebunden sind als in C-H-Bindungen. Andererseits können diese induktiven Effekte nicht ausschließlich für den drastischen Tieffeldshift der ethyl-substituierten Verbindung **56** im Vergleich zur methyl-substituierten Spezies verantwortlich gemacht werden. Es wird daher angenommen, dass die  $\pi$ -Elektronendichte in der Triethylverbindung höher ist als in der Trimethylverbindung. Eine solche Erhöhung kann durch sogenannte intramolekulare Koordination hervorgerufen werden. Dabei greifen die Elektronen der bindenden  $\sigma$ -Orbitale der  $\beta$ -Methylgruppen auf die d-Orbitale des Phosphors über [Vgl.234]. Werden jedoch die Wasserstoffatome gegen Alkylreste ausgetauscht, also die  $\gamma$ -Positionen mit Kohlenstoff besetzt, so nimmt die Wirksamkeit der intramolekularen Koordination ab, weil die Bindungselektronen in C-C-Bindungen stärker lokalisiert sind als in C-H-Bindungen. Diese Abschwächung der intramolekularen Koordination durch zunehmenden Einbau von Methylgruppen anstelle von Wasserstoffatomen in  $\gamma$ -Position zum Phosphoratom wird durch die gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der silylierten Iminophosphorane **56-58** bestätigt. Es erfolgt eine Verschiebung von 22 ppm im Falle der ethyl-substituierten Spezies **56** über 18 ppm beim *n*-butyl-substituierten Vertreter **57** bis hin zu 11 ppm bei der *sec*-butyl-substituierten Verbindung **58**. Werden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der direkt am Phosphor gebundenen Kohlenstoffatome betrachtet, so wird in gleicher Reihenfolge eine Tieffeldverschiebung beobachtet, hervorgerufen durch den zunehmenden Austausch der Wasserstoffatome an der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe und der daraus resultierenden Abschwächung des  $\alpha$ -Effektes.

Unwesentlich sind dagegen die Änderungen der  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Trimethylsilylgruppen; sie sind durch das dazwischenliegende Stickstoffatom zu weit von den variierenden Alkylgruppen entfernt.

Auch die Verbindung N-Trimethylsilyl-triphenylphosphanimin (**55**) wurde dargestellt. Die NMR-spektroskopischen Daten sind in Tabelle 40a angegeben. Die mittels der Staudinger-

---

Reaktion dargestellten silylierten Iminophosphorane **55-58** dienen als Vorstufen für die Synthese von einkernigen Phosphoraniminato-Komplexen des Tantals.



**Tab. 40** : NMR-spektroskopische Daten der silylierten Iminophosphorane  $\text{Me}_3\text{SiN}=\text{PR}_3$   
(56- 58) (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
<b>R = Ethyl</b> <b>56</b>	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -0.16 (s)  $\delta$ ( <b>N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ) = 0.91 (dt) $^3J_1$ ( $^{31}\text{PCC}^1\text{H}$ ) = 16.3 Hz $^3J_2$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 7.8 Hz  $\delta$ ( <b>N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ) = 1.40 (dq) $^2J_1$ ( $^{31}\text{PCC}^1\text{H}$ ) = 27.3 Hz $^3J_2$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 7.8 Hz	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = 4.1 (d) $^3J(^{31}\text{PNSi}^{13}\text{C}) = 3$ Hz  $\delta$ ( <b>N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ) = 6.0 (d) $^2J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 5$ Hz  $\delta$ ( <b>N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ) = 20.9 (d) $^1J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 65$ Hz	$\delta$ ( <b>N=P-ethyl</b> ) = 22.3	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -12.3 (d) $^2J(^{31}\text{PN}^{29}\text{Si}) = 15$ Hz
<b>R = n-Butyl</b> <b>57</b>	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -0.14 (s)  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub></b> ] = 0.79 (t) $^3J$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 7.5 Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub></b> ] = 1.35 (m)	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = 4.2 (d), $^3J(^{31}\text{PNSi}^{13}\text{C}) = 3$ Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub></b> ] = 13.5 (s)  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ] = 24.2 (d), $^2J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 4$ Hz und 24.02 (s)  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub></b> ] = 29.0 (d), $^1J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 65$ Hz	$\delta$ [ <b>N=P-(n-butyl)</b> ] = 18.2	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -12.4 (d) $^2J(^{31}\text{PN}^{29}\text{Si}) = 15$ Hz
<b>R = sec-Butyl</b> <b>58</b>	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -0.09 (s)  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 0.95 (d), $^3J$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 6.5 Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 1.91 (m), $^3J$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 7.5 Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 1.44 (dd) $^2J_1$ ( $^{31}\text{PCC}^1\text{H}$ ) = 11.5 Hz $^3J_2$ ( $^1\text{HCC}^1\text{H}$ ) = 6.5 Hz	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = 4.3 (d), $^3J(^{31}\text{PNSi}^{13}\text{C}) = 3$ Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 24.9 (d), $^3J(^{31}\text{PCC}^{13}\text{C}) = 8$ Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 23.6 (d), $^2J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 4$ Hz  $\delta$ [ <b>N=P-(CH<sub>2</sub>)-(CH)-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] = 40.7 (d), $^1J(^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 64$ Hz	$\delta$ [ <b>N=P-(sec-butyl)</b> ] =11.1	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -14.8 (d) $^2J(^{31}\text{PN}^{29}\text{Si}) = 20$ Hz

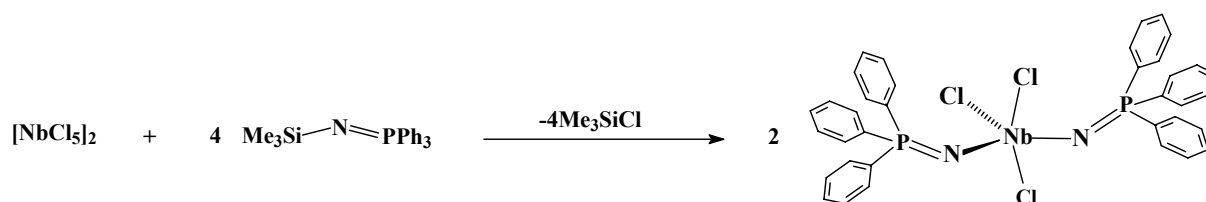
**Tab. 40a:** NMR-spektroskopische Daten vom N-Trimethylsilyl-triphenylphosphinimin (**55**)

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -0.07 (s)  $\delta$ ( <b>N=P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b> ) = 7.55 (m)	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = 3.4 (d) $^3\text{J} (^{31}\text{PNSi}^{13}\text{C}) = 4 \text{ Hz}$  $\delta$ ( <b>N=P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b> ) = 134.8 (d), C <sup>i</sup> , $^1\text{J} (^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 105 \text{ Hz}$ 127.7 (d), C <sup>o</sup> , $^2\text{J} (^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 13 \text{ Hz}$ 131.7 (d), C <sup>m</sup> , $^3\text{J} (^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 10 \text{ Hz}$ 130.5 (d), C <sup>p</sup> , $^4\text{J} (^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3 \text{ Hz}$	$\delta$ ( <b>N=P-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub></b> ) = 2.1	$\delta$ ( <b>Si-CH<sub>3</sub></b> ) = -10.1 (d) $^2\text{J} (^{31}\text{PN}^{29}\text{Si}) = 18 \text{ Hz}$

Die Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen durch Umsetzung von silylierten Iminophosphoranen mit den entsprechenden Metallchloriden ist in der Literatur bereits öfters beschrieben worden. So wurde von K. Dehnicke et al. im Jahre 1992 über die Röntgenstrukturanalyse eines einkernigen Bis(triphenylphosphoraniminato)-Komplexes des fünfwertigen Niobs berichtet; der bei der Reaktion des dimeren Niobpentachlorids mit vier Äquivalenten N-Trimethylsilyl-triphenylphosphanimin (**55**) in Acetonitril bei 40°C in guter Ausbeute erhalten worden war [235]. Bei den meisten damals bekannten Phosphoraniminato-Komplexen der Übergangsmetalle handelte es sich um Monosubstitutionsprodukte, so dass die in Abbildung 78 gezeigte neutrale Niobverbindung mit zwei Triphenylphosphoraniminato-Liganden etwas Außergewöhnliches darstellte. Es gelang nicht, durch die Verwendung eines größeren Überschusses an Me<sub>3</sub>Si-NPPh<sub>3</sub> (**55**) einen dritten Phosphoraniminato-Liganden einzuführen.

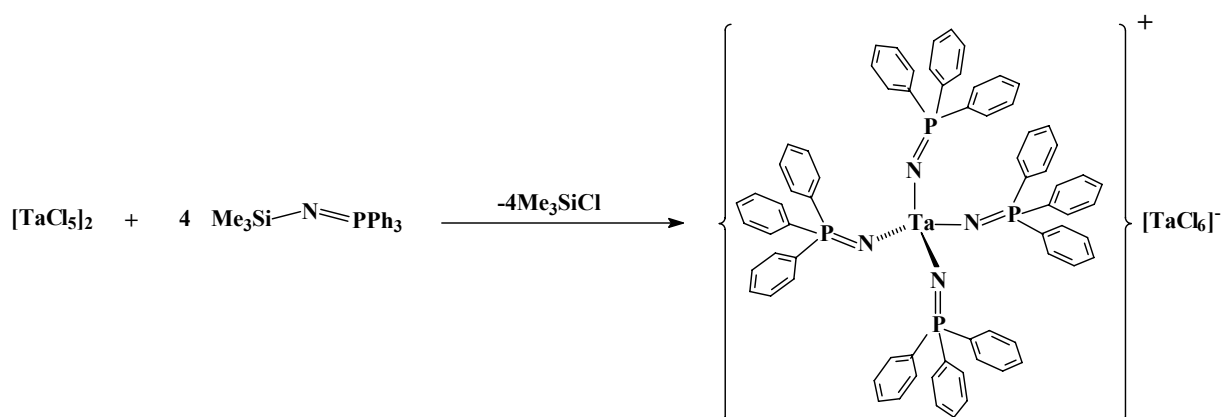
Im IR-Spektrum von Bis(triphenylphosphoraniminato)-niobtrichlorid wurde die charakteristische Bande der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  (NbNP) als Dublett bei 1110/1097 cm<sup>-1</sup> beobachtet, während die symmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{s}}$  (NbNP) bei 532 cm<sup>-1</sup> zugeordnet wurde.

In der Molekülstruktur ist das Niobatom verzerrt trigonal-bipyramidal von den drei Chloroliganden und den beiden N-Atomen der Phosphoraniminato-Liganden umgeben, wobei letztere zusammen mit einem Chloroliganden die Äquatorialebene besetzen.



**Abb. 78** : Darstellung eines neutralen Bis(triphenylphosphoraniminato)-Komplexes des Niobs durch Umsetzung mit Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran (**55**)

K. Dehnicke bemühte sich auch um die Synthese der entsprechenden Bis(triphenylphosphoraniminato)-Verbindung des fünfwertigen Tantals,  $\text{TaCl}_3(\text{NPPh}_3)_2$ . Dazu wurde Tantalpentachlorid mit der zweifach molaren Menge an Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran (**55**) in siedendem Acetonitril (80 °C) zur Reaktion gebracht. Das Ergebnis war jedoch nicht das gleiche wie beim Niob [236]. Der Bis(triphenylphosphoraniminato)-Komplex, der offenbar primär gebildet wird, lagert sich in Lösung zu der in Abbildung 79 dargestellten ionischen Verbindung  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+[\text{TaCl}_6]^-$  um, von der auch eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt. Sowohl beim Niob als auch beim Tantal verläuft die Reaktion wahrscheinlich stufenweise, wobei primär die Monosubstitutionsprodukte  $\text{MCl}_4(\text{NPPh}_3)$ , (M = Nb, Ta) gebildet werden. Weiterer Ligandenaustausch führt dann zu den Bis(triphenylphosphoraniminato)-Komplexen, wobei in Lösung nur der des Niobs stabil ist, der entsprechende Tantalkomplex aber sich zu der oben bereits erwähnten ionischen Verbindung umlagert.



**Abb. 79** : Synthese eines kationischen Tetrakis(triphenylphosphoraniminato)-Komplexes des Tantals

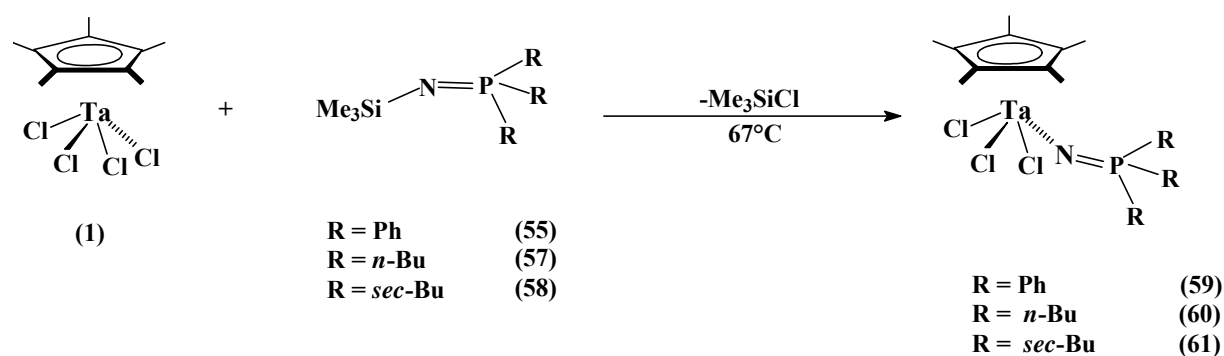
Im IR-Spektrum von  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+[\text{TaCl}_6]^-$  tritt die asymmetrische Streckschwingung TaNP als relativ breite Bande bei  $1155\text{ cm}^{-1}$  auf. Es finden sich ferner zwei Begleitbanden geringerer Intensität bei  $1192$  und  $1107\text{ cm}^{-1}$ . Sie stehen mit dem kristallographischen Ergebnis eines verzerrt tetraedrisch koordinierten Tantalatoms im Kation und der Existenz zweier symmetrie-unabhängiger Kationen  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+$  in Einklang, die sich trotz ihres prinzipiell gleichen Aufbaus in ihren Abständen und Winkeln voneinander unterscheiden.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Salzes wird in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung nur ein einziges Signal bei  $13.0$  ppm gemessen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Tris(triphenylphosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{NPPh}_3)_3$  (**53**), der durch Staudinger-Reaktion an den Azidoliganden des dimeren Tri(azido)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) dargestellt wurde, findet sich ebenfalls ein Signal bei  $13.2$  ppm, also nahezu identisch mit dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Shift der Dehnicke'schen Verbindung  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4][\text{TaCl}_6]$ .

Zu Beginn dieses Kapitels wurde bereits erwähnt, dass zwischen dem Cp- bzw. Cp\*-Ringliganden und den Phosphoraniminato-Liganden eine Isolobal-Beziehung besteht. Sowohl bei der  $\eta^5$ -Bindung des Cp-Liganden als auch bei der Koordination der  $\text{NPR}_3^-$ -Einheit an das Metallzentrum sind ein bindendes  $\sigma$ - und zwei bindende  $\pi$ -Molekülorbitale beteiligt. Der Halbsandwichkomplex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{NPPh}_3)_3$  (**53**) wurde bisher als Neutralverbindung aufgefasst, der gemäß seiner Entstehung aus dem Tri(azido)-monochloro-Halbsandwichkomplex **20** noch einen Chloroliganden enthalten sollte. Im Hinblick auf die annähernd gleichen  $^{31}\text{P}$ -Signale von **53** und dem Dehnicke'schen Kation  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+$ , ist jedoch die Annahme, dass es sich bei Verbindung **53** möglicherweise um eine ionische Spezies der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_3]^+\text{Cl}^-$  handeln könnte, bedenkenswert. Es ist ein Phosphoraniminato-Ligand gegen einen Cp\*Ringliganden substituiert, d.h.  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_3]^+$  wäre ein zu  $[\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_4]^+$  isolobales Kation. Es wäre also nicht überraschend, dass die Elektronen- und Bindungsverhältnisse der Phosphoraniminato-Liganden in beiden Komplexen recht ähnlich sind. Diese Annahme wird auch durch das Ergebnis der Felddesorptions-Massenspektroskopie (FD-MS) gestützt, wo eine Fragmentation der Masse  $m/e = 1144$  detektiert wurde, was der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{NPPh}_3)_3]^+$  entspricht. Allerdings kann nichts Genaues über den Verbleib des Chloridanions ausgesagt werden; zumindest gibt es keine Hinweise auf die Existenz eines Anions der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{NPPh}_3)_3]^-$ .

Der Hochfeldshift im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, also die Abnahme der Entschirmung im Vergleich zu monosubstituierten, neutralen Phosphoraniminato-Komplexen, deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale im Bereich zwischen 22.5 ppm und 50.6 ppm liegen [93], erklärt sich wahrscheinlich aus den  $\pi$ -Donoreigenschaften der zusätzlichen  $\text{NPR}_3^-$ -Liganden gegenüber dem  $\pi$ -aciden Metallzentrum.

Wie bereits erwähnt, können Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe des Tantals nicht nur durch Staudinger-Reaktion am koordinierten Azidoliganden synthetisiert werden, sondern auch durch die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit silylierten Iminophosphoranen unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan. Dazu wurde die Ausgangsverbindung **1** gemäß Abbildung 80 jeweils mit der stöchiometrischen Menge an Trimethylsilyl-triphenyliminophosphoran (**55**), Trimethylsilyl-tri(*n*-butyl)-iminophosphoran (**57**) und Trimethylsilyl-tri(*sec*-butyl)-iminophosphoran (**58**) zur Reaktion gebracht. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden in siedendem THF waren die drei Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe Pentamethylcyclopentadienyl-trichloro-(triorganyl-phosphoraniminato)-tantal(V) (**59-61**) in befriedigenden Ausbeuten entstanden.



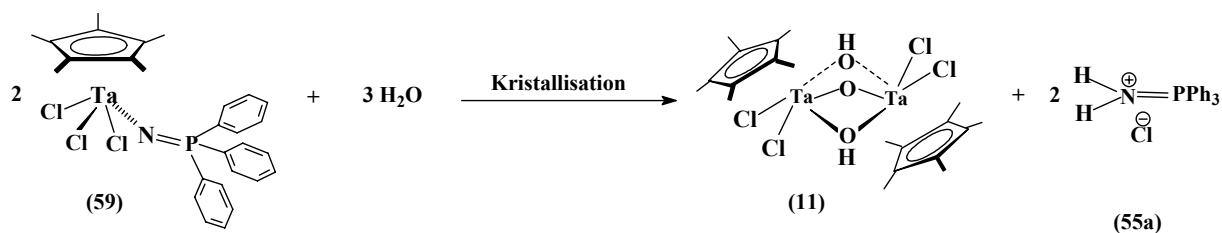
**Abb. 80:** Synthese der Phosphoraniminato-Halbsandwich-Komplexe  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**59**),  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{N}=\text{P}(n\text{-butyl})_3]$  (**60**) und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{N}=\text{P}(sec\text{-butyl})_3]$  (**61**)

Es wurde auch versucht, durch Verwendung eines doppelten bzw. dreifachen Überschusses des entsprechenden Trimethylsilylphosphoranimins Di- bzw. Tri(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexen zu synthetisieren, was im Gegensatz zur Staudinger-Reaktion an koordinierten Azidoliganden jedoch nicht gelang. Offensichtlich ist der große Raumanpruch

des Cp\*-Ringliganden, der Trimethylsilylgruppe der Ligandenvorstufe und des bereits koordinierten Phosphoraniminato-Liganden dafür verantwortlich, dass die Reaktion stets auf der Stufe der Monosubstitutionsprodukte stehen bleibt. Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**11**) mit einem vierfachen Überschuss an Trimethylsilyl-triphenylphosphanimin (**55**) konnte ein Produkt isoliert werden, das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum durch ein Signal bei 18.2 ppm charakterisiert ist, was auf ein mehrfach substituiertes Produkt hinweist. Offenbar ist die Abspaltung von Bis(trimethylsilyl)ether und Trimethylsilanol thermodynamisch günstiger als die von Trimethylchlorsilan. Über die gleiche Beobachtung berichtete auch J. Sundermayer [93], als er die Oxotrichloride des Niobs und des Tantals mit einem silylierten Iminophosphoran umsetzte und auf diese Weise einen Trichloro-di(phosphoraniminato)-Komplex erhielt.

Bei  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{NPPH}_3)$  (**59**) handelt es sich um eine zum Di(phosphoraniminato)-Komplex  $\text{TaCl}_3(\text{NPPH}_3)_2$  isolobale Verbindung. Letzterer ist nach K. Dehnicke [236] in Lösung nicht stabil und wird zu der ionischen Verbindung  $[\text{Ta}(\text{NPPH}_3)_4]^+[\text{TaCl}_6]^-$  umgelagert. Die entsprechende Niobverbindung konnte dagegen isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden [235]. Der Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex **59** ist wesentlich stabiler und konnte auch durch  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Das Signal liegt bei 21.3 ppm, für die nicht isolierbare Verbindung  $\text{TaCl}_3(\text{NPPH}_3)_2$  kann ein ähnlicher Wert angenommen werden.

Der einkernige Mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplex **59** ist allerdings hydrolyseempfindlich. Dabei wird er gemäß Abbildung 81 zum bekannten dinuklearen Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**11**) abgebaut, der sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen lässt (OH-Bande bei  $3587\text{ cm}^{-1}$ ). Der abgespaltene Phosphoraniminato-Ligand wird zweifach protoniert und bildet ein Phosphoniumsalz **55a**, für das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 36 ppm beobachtet wird. Die gleiche Verbindung trat auch bei der Synthese von **53** durch die Staudinger-Reaktion auf. Versuche, Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse von **59** zu erhalten, lieferten stets farblose Einkristalle des Phosphoniumsalzes **55a**, die röntgenographisch charakterisiert werden konnten.



**Abb. 81:** Hydrolyse des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{NPPH}_3)$  (**59**)

In Tabelle 41 sind die NMR-spektroskopischen Daten der einkernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe **59-61** zusammengestellt. Die Signale der Phosphorkerne in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind im Vergleich zu denjenigen der trimethylsilyl-substituierten Vorstufen **55**, **57** und **58** deutlich zu tieferem Feld verschoben. Dies ist zweifelsohne auf die Akzeptoreigenschaften des stark  $\pi$ -aciden  $d^0$ -Metallzentrums und der daraus resultierenden entschirmenden Wirkung auf den Phosphorkern zurückzuführen. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfahren die zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome der alkylsubstituierten Phosphoraniminato-Liganden eine Verschiebung zu höherem, die entsprechenden Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dagegen eine Verschiebung zu tieferem Feld. Die Signale der Methylprotonen des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden sind im Vergleich zum Edukt  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) zu höherem Feld verschoben, was auch für die Ringkohlenstoffe im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum gilt. Die Signale der Methylkohlenstoffatome sind dagegen fast unverändert.

Die *n*-butyl-substituierte Verbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{NP}(n\text{-Bu})_3]$  (**60**) konnte auch durch ein Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) charakterisiert werden. Es findet sich ein Fragment-ion der Masse  $m/e = 602$ , was der Zusammensetzung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_2[\text{NP}(n\text{-Bu})_3]\}^+$  entspricht, d.h. es wurde bereits ein Chloroligand abgespalten. Die Intensität beträgt allerdings nur etwas über 20 %. Ein Fragmention mit einer Intensität von 100 % hat die Masse  $m/e = 502$  und entspricht der Zusammensetzung  $\{\text{TaCl}_3[\text{NP}(n\text{-Bu})_3]\}^+$ , in diesem Fall fehlt also der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand.

Vom *sec*-butyl-substituierten Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex **61** wurde ein Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) aufgenommen. Das Fragmention der Masse  $m/e = 472$  (Intensität 100 %) entspricht der Zusammensetzung  $\{\text{TaCl}_3[\text{N}=\text{P}(\text{C}_{10}\text{H}_{21})]\}^+$ , d.h. es fehlt der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand und aus den *sec*-Butylresten des Phosphoraniminato-Liganden wurden zwei Methylgruppen eliminiert.

---

Von den Verbindungen **59**, **60** und **61** wurden ferner IR-Spektren gemessen. Im Falle des triphenylsubstituierten Komplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**59**) finden sich im Absorptionsbereich der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der Ta-N=P-Gruppe 4 Banden bei 1192, 1175, 1161 und 1115  $\text{cm}^{-1}$ . Offenbar war die hydrolyseempfindliche Verbindung zum Zeitpunkt des Messvorgangs schon teilweise zersetzt. Diese Vermutung wird durch die Präsenz der O-H-Bande ( $3588 \text{ cm}^{-1}$ ) des Hydrolyseendproduktes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) bestätigt. Bei den alkylsubstituierten Vertretern  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{P}(n\text{-bu})_3)$  (**60**) und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{P}(\text{sec-bu})_3)$  (**61**) findet sich dagegen erwartungsgemäß nur eine Absorption der Ta-N=P-Gruppe bei 1141  $\text{cm}^{-1}$ .

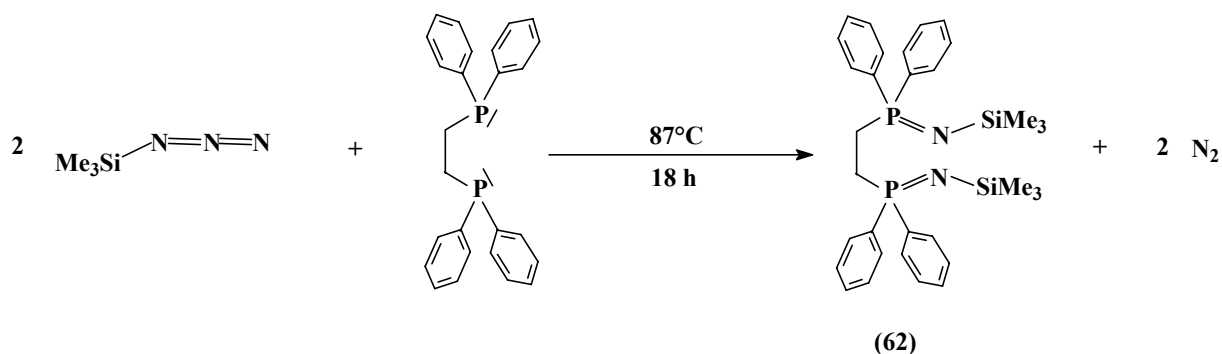


**Tab. 41 :** NMR-spektroskopische Daten der einkernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**59**),  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]$  (**60**) und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{N}=\text{P}(sec\text{-Bu})_3]$  (**61**) (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
R = Phenyl <b>59</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.13 (s), Integral 1  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ) = 7.68 (m), Integral 0.3 7.45 (m), Integral 0.7	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 132.0, 12.9  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}_6\text{H}_5$ ) = 126.0 (d), $\text{C}^i$ , $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 163$ Hz 129.0 (d), $\text{C}^o$ , $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 13$ Hz 132.9 - 132.7, 2 überlagerte Dubletts $\text{C}^m$ und $\text{C}^p$	$\delta$ ( $\text{N}=\underline{\text{P}}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) = 21.3
R = n-Butyl <b>60</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.26 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ] = 0.91 (t), Integral 0.6 $^3\text{J}(\underline{\text{H}}\text{CC}^1\text{H}) = 7.3$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3-\text{C}\text{H}_3$ ] = 1.80 (m), Integral 0.4 und 1.47 (m), Integral 0.8	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 124.0, 13.0  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_3-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ] = 13.57 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2-\text{C}\text{H}_3$ ] = 23.44 (d), $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4$ Hz 24.00 (d), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 16$ Hz  $\delta$ $\text{N}=[\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_2-\text{C}\text{H}_3] =$ 25.00 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 63$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-(n\text{-Butyl})$ ] = 41.7
R = sec-Butyl <b>61</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.30 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ] = 1.08 (d), Integral 1.2 $^2\text{J}(\underline{\text{H}}\text{C}^1\text{H}) = 8$ Hz $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\text{C}\text{H}_3)_2$ ] = 2.14 (m)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\text{C}\text{H}_3)_2$ ] = 1.85 (dd), Integral 0.4 $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 12$ Hz $^2\text{J}(\underline{\text{H}}\text{C}^1\text{H}) = 8$ Hz	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 124.0, 13.0  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$ ] = 24.97(d), $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 8$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\text{C}\text{H}_3)_2$ ] = 23.32 (d), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 18$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{C}}\text{H}_2)-(\underline{\text{C}}\text{H})-(\text{C}\text{H}_3)_2$ ] = 36.19 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 58$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-(sec\text{-Butyl})$ ] = 39.3

### 5.1.2.2 Reaktionen mit dem Chelatliganden 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**)

Die Synthese silylierter Iminophosphorane beschränkt sich nicht nur auf die monofunktionellen Verbindungen **55-58**, sondern es ist auch möglich, bifunktionelle Iminophosphorane darzustellen, welche dann als zweizählige Chelatliganden die Herstellung cyclischer Phosphoraniminato-Komplexe ermöglichen. Wird beispielsweise das in der Komplexchemie oft eingesetzte Bis(diphenylphosphanyl)-ethan in siedendem Trimethylsilylazid gelöst und 18 Stunden bei dieser Temperatur belassen, so verläuft die Staudinger-Reaktion gemäß Abbildung 82 an beiden Phosphoratomen quantitativ, und 1,2-Bis-(N-trimethylsilyl-diphenylphosphinimino)-ethan (**62**) wird nach Umkristallisation in guten Ausbeuten erhalten.



**Abb. 84:** Darstellung eines bifunktionellen Iminophosphorans aus 1,2-Bis-(diphenylphosphino)-ethan (**62**) durch die Staudinger-Reaktion

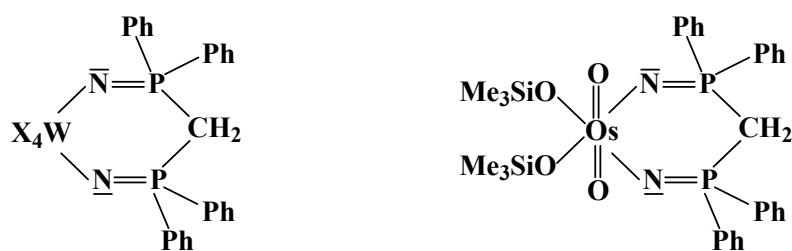
In Tabelle 42 sind die NMR-spektroskopischen Daten des bifunktionellen Chelatliganden 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) zusammengestellt. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt mit  $+ 4.7\text{ ppm}$  deutlich näher bei dem des N-Trimethylsilyl-triphenylphosphanimins **55** ( $+ 2\text{ ppm}$ ) als bei den Signalen der rein alkylsubstituierten Iminophosphorane **56-58**. Die Dimethylengruppe anstelle eines Phenylrestes hat also weniger entschirmende Wirkung auf das Phosphoratom als beispielsweise die Substitution der  $\beta$ -ständigen Protonen von N-Trimethylsilyl-trimethylphosphanimin gegen Methylgruppen, was zu einer Tieffeldverschiebung von  $-3.5\text{ ppm}$  nach  $+ 22.3\text{ ppm}$  führt und wohl vor allem auf die intramolekulare Koordination der  $\beta$ -ständigen Methylgruppen zurückzuführen ist, wie an

früherer Stelle bereits diskutiert wurde [233]. Dieser Effekt ist bei **62** zweifelsohne auch wirksam, allerdings wesentlich schwächer als im Falle von N-Trimethylsilyl-triethylphosphanimin (**56**), da einerseits nur eine C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit vorhanden ist und andererseits ein Wasserstoffatom in  $\gamma$ -Position durch ein Phosphoratom ersetzt ist, was sicherlich zu einer Abschwächung der intramolekularen Koordination führt.

**Tab. 42** : Spektroskopische Daten des bifunktionellen Iminophosphorans (**62**)

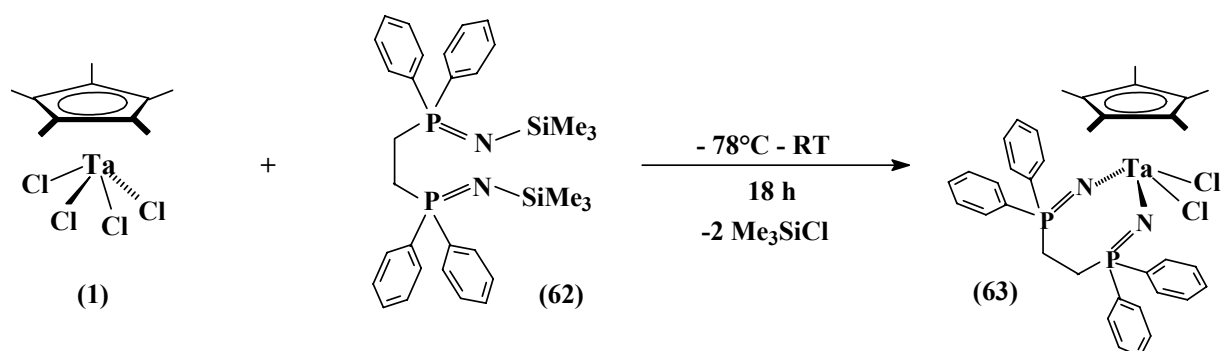
<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P-NMR
$\delta$ (Si- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) = -0.03 (s), Integral 1  $\delta$ (N=P- <u>CH</u> <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -P=N)= 2.33 (d), Integral 0.13 <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>1</sup> H) = 5.5 Hz $\delta$ (N=P-C <u>H</u> <sub>5</sub> ) = 7.58 (m), Integral 0.4 7.39 (m), Integral 0.7	$\delta$ (Si- <u>CH</u> <sub>3</sub> ) = 4.1 (s)  $\delta$ (N=P- <u>CH</u> <sub>2</sub> - <u>CH</u> <sub>2</sub> -P=N)= 23.5 (d), <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 64 Hz $\delta$ (N=P-C <u>H</u> <sub>5</sub> ) = 135.0 (d), C <sup>i</sup> , <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 88 Hz 130.9-128.2, 6 Signale, 3 übereinanderliegende Dubletts C <sup>o</sup> , C <sup>m</sup> und C <sup>p</sup>	$\delta$ (N= <u>P</u> -) = 4.7

Cyclische Phosphoraniminato-Komplexe sind in der Literatur schon seit längerem bekannt. So gelang H. W. Roesky 1987 die Synthese entsprechender Chelatkomplexe des Wolframs und des Osmiums [87, 88]. Dazu wurde der bifunktionelle Ligand Bis(N-trimethylsilyl-diphenyl-phosphanimino)-methan eingesetzt, die entstehenden Verbindungen enthielten einen sechs-gliedrigen Diaza-diphospha-metallacyclus. Bei der Reaktion von Wolframhexafluorid und -chlorid wurde erwartungsgemäß das entsprechende Trimethylsilylhalogenid abgespalten. Bei der Umsetzung mit Osmiumtetroxid wurde dagegen nicht Bis(trimethylsilyl)ether eliminiert, sondern die Trimethylsilylgruppen bildeten mit den terminalen Oxoliganden Siloxylgruppen. Abbildung 83 zeigt die beiden cyclischen Phosphoraniminato-Komplexe des Wolframs und des Osmiums.



**Abb. 83:** Bis(phosphoraniminato)-Chelatkomplexe des Wolframs [87] und des Osmiums [88]

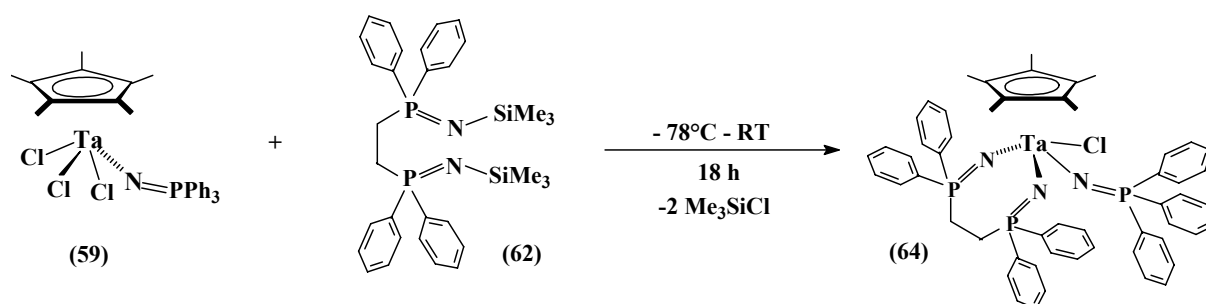
Zur Darstellung eines cyclischen Di(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexes des Tantal wurde die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) zunächst mit einem Äquivalent des zweizähligen Chelatliganden Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF gelöst und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Erwartungsgemäß wurde, wie in Abbildung 84 gezeigt, unter Freisetzung von zwei Äquivalenten Trimethylchlorsilan das 2,7-Diaza-(3,3,6,6-tetraphenyl-diphospha)-1,1-dichloro-1-pentamethylcyclopentadienyl-1-tantala(V)-cyclohepta-2,6-dien (**63**) gebildet, das einen siebengliedrigen Diaza-diphospha-metallacyclus enthält. Allerdings war diese Umsetzung nicht frei von Nebenreaktionen, und die Reinigung des Produktes bereitete einige Schwierigkeiten. So ist es zum Beispiel nicht möglich, **63** säulenchromatographisch zu reinigen, weil das Metallzentrum mit Siloxylgruppen des Kieselgels reagiert, wodurch Verbindung **63** zerstört wird.



**Abb. 84:** Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit dem bifunktionellen Iminophosphan (**62**)

Das Edukt  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen auch mit einem doppelten Überschuss an Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) umgesetzt.

Dabei entstand neben dem Monosubstitutionsprodukt **63** und anderen nicht definierten Nebenprodukten auch das Disubstitutionsprodukt **63a**. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung war auch hier aus dem oben genannten Grund nicht möglich. In Tabelle 43 sind die NMR-spektroskopischen Daten der beiden cyclischen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe **63** und **63a** aufgeführt. In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren lässt sich das Signal bei 30.9 ppm eindeutig dem Monosubstitutionsprodukt **63** und das bei 27.3 ppm dem Disubstitutionsprodukt **63a** zuordnen. Auch die Signale der Cp\*-Ringliganden in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind eindeutig; die geringfügig zu höherem Feld verschobenen Werte gehören zum Monosubstitutionsprodukt **63**. Dagegen war eine Zuordnung der Signale der Di(methylen)-Brücke nicht möglich, in diesem Bereich finden sich noch die Resonanzen undefinierter Nebenprodukte.



**Abb. 85:** Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**59**) mit dem bifunktionellen Iminophosphoran **62**

Unter analogen Bedingungen wurde auch der triphenylsubstituierte Monophosphoraniminato-Halbsandwichkomplex **59** mit Bis(N-trimethylsilyl-diphenyl-phosphanimino)-ethan (**62**) zur Reaktion gebracht (Abbildung 85). Die Darstellung des Komplexes 2,7-Diaza-(3,3,6,6-tetraphenyl-diphospha)-1-chloro-1-pentamethyl-cyclopentadienyl-1-(triphenylphosphoraniminato-1-tantala(V)-cyclohepta-2,6-dien (**64**) verlief leichter als im Fall von **63** und **63a**. Die Signale im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, die auch in Tabelle 43 aufgeführt sind, lassen sich eindeutig zuordnen. Die Resonanz bei 30.7 ppm hat eine höhere Intensität als die bei 27.0 ppm und gehört demzufolge zu den beiden Phosphoratomen des Diaza-diphospha-Metallacyclus von **64**. Die Tieffeldverschiebung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale der Ringphosphoratome im Vergleich

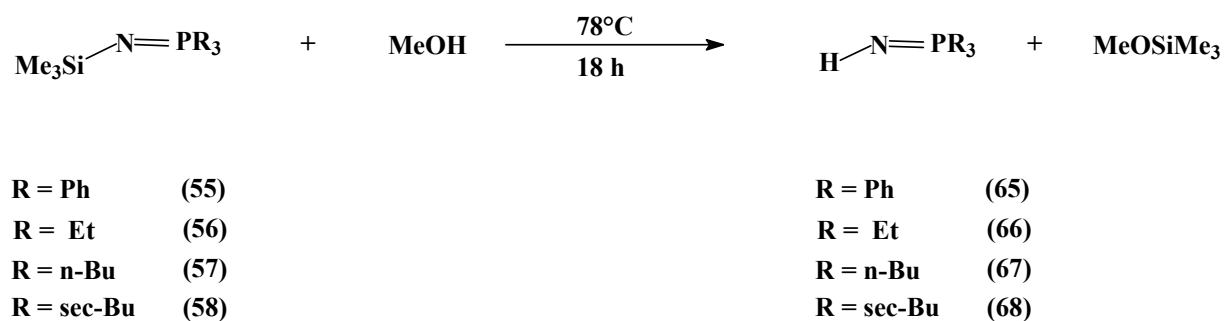
zum einzähnigen triphenylsubstituierten Phosphoraniminato-Liganden ist wohl wieder auf die bereits diskutierte intramolekulare Koordination der Ethylengruppe zurückzuführen.

**Tab. 43** : Spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2[(\text{CH}_2)_2(\text{N}=\text{PPh}_2)_2]$  (**63**),  $\text{Cp}^*\text{Ta}[(\text{CH}_2)_2(\text{N}=\text{PPh}_2)_2]_2$  (**63a**) und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}[(\text{CH}_2)(\text{N}=\text{PPh}_2)]_2(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**64**)

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
<b>63 und 63a</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.12 (s) und 2.10 (s)  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{P}=\text{N}$ ) = 2.24 (s) und 1.99 (s)  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ) = 7.65 (m)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 121.5 und 120.0 11.9 und 11.6  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{P}=\text{N}$ ) = 25.1-21.6, 4 Signale 2 überlagerte Dubletts  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ) = 134.5-129.0, 16 Signale, 8 überlagerte Dubletts	$\delta$ ( $\text{N}=\underline{\text{P}}$ -) = 30.9 und 27.3
<b>64</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.07 (s), Integral 1  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{P}=\text{N}$ ) = 1.77 (s), Integral 0.22  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ) = 7.46 (m) Integral 2.33	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 121.6 und 11.9  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}_2}-\underline{\text{CH}_2}-\text{P}=\text{N}$ ) = 24.6 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}\text{}^{13}\text{C}) = 69$ Hz  $\delta$ ( $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}_6\text{H}_5}$ ) = 133.3-128.9, 16 Signale 8 überlagerte Dubletts	$\delta$ ( $\text{N}=\underline{\text{P}}$ -) = 30.7 und 27.0

### 5.1.2.3 Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (1) mit den Iminophosphoranen HNPR<sub>3</sub>, R = Ph, Et, *n*-Bu, *sec*-Bu (65-68) und mit dem Chelatliganden [(CH<sub>2</sub>)(NHPPH<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> (69)

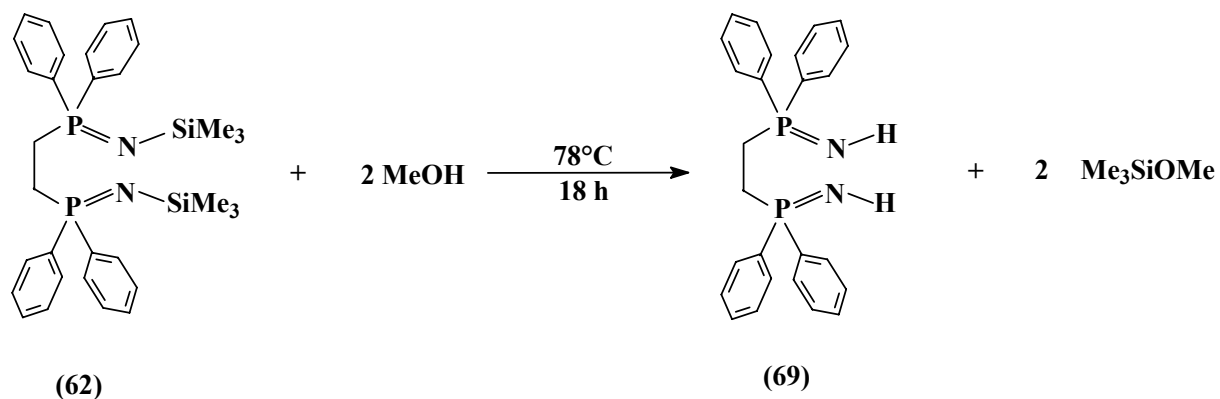
Die aus der Staudinger-Reaktion mit Trimethylsilylazid erhältlichen N-Trimethylsilyl-Iminophosphorane haben sich als brauchbare Vorstufen für die Synthese von Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexen bewährt. Es ist aber auch möglich, die Trimethylsilylgruppe durch eine Solvolysereaktion hydrolytisch abzuspalten [237, 238]. So wurden die trimethylsilylsubstituierten Iminophosphorane **55-58** jeweils 18 Stunden in siedendem Methanol gerührt, wodurch die Trimethylsilylgruppen in Form von Methoxytrimethylsilan abgespalten werden und gemäß Abbildung 86 die entsprechenden Iminophosphorane gebildet werden. Auch sie können direkt als Vorstufen für die Darstellung von Phosphoraniminato-Komplexen eingesetzt werden. Allerdings entsteht in diesem Fall bei der Substitutionsreaktion am Metallzentrum HCl, so dass der Zusatz einer Hilfsbase wie Triethylamin erforderlich wird, um entstehendes HCl in Form von Triethylammoniumchlorid zu binden. Die Iminophosphorane können aber auch durch Methyllithium in die entsprechenden Lithiumderivate überführt werden, um anschließend unter Freisetzung von Lithiumchlorid an das Metallzentrum zu koordinieren.



**Abb. 86:** Methanolyse silylierter Iminophosphorane [237, 238]

Völlig analog ist es natürlich auch möglich, den zweizähligen Chelatliganden 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) mit Methanol umzusetzen. Es werden beide Trimethylsilylgruppen abgespalten und 1,2-Bis(diphenylphosphanimino)-ethan (**69**) gebildet, welches zur Synthese cyclischer Phosphoraniminato-Komplexe entweder direkt in

Gegenwart von Triethylamin als Hilfsbase oder in Form des Dilithiumderivats eingesetzt werden kann.



**Abb. 86a:** Methanolyse von 1,2- Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**)

In Tabelle 43 sind sämtliche NMR-spektroskopische Daten der Iminophosphorane **65-68**, in Tabelle 43a die des zweizähligen Chelatliganden 1,2-Bis(diphenylphosphanimino)-ethan (**69**) zusammengestellt. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzen unterscheiden sich erwartungsgemäß nur sehr wenig von denjenigen der trimethylsilyl-substituierten Iminophosphorane. Dagegen sind die Signale der Phosphoratome in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren im Vergleich zu den silylierten Iminophosphoranen in allen Fällen deutlich tieffeldverschoben.



**Tab. 43** : NMR-spektroskopische Daten der Iminophosphorane  $\text{HN}=\text{PR}_3$  (65-68)  
(gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

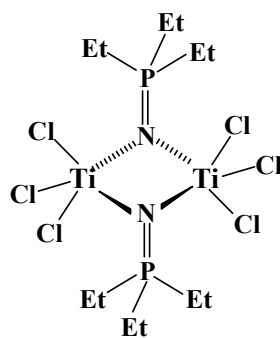
Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
R = Phenyl 65	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) =$ 7.56 (m)	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) =$ 135.0 (d), $\text{C}^i$ , $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 103$ Hz 128.1 (d), $\text{C}^o$ , $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 12$ Hz 131.7 (d), $\text{C}^m$ , $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 11$ Hz 130.5 (d), $\text{C}^p$ , $^4\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 3$ Hz	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5) =$ 30.3
R = Ethyl 66	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) =$ 1.0 (dt), Integral 1 $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 16.3$ Hz $^3\text{J}(^1\text{H}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.8$ Hz $\delta (\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) =$ 1.57 (dq), Integral 0.6 $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 11.8$ Hz $^3\text{J}(^1\text{H}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.8$ Hz	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) =$ 5.2 d, $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4$ Hz  $\delta (\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) =$ 19.1 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 66$ Hz	$\delta (\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_3) =$ 54.0
R = n-Butyl 67	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3] =$ 0.88 (t), Integral 1 $^3\text{J}(^1\text{H}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.2$ Hz $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3] =$ 1.50 (m), Integral 2	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3] =$ 13.6 (s)  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3] =$ 23.7 (d), $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4$ Hz 24.3 (d), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 14$ Hz  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3] =$ 27.6 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 65$ Hz	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3] =$ 49.7
R = sec-Butyl 68	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 1.03 (d), Integral 1 $^3\text{J}(^1\text{H}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 7.0$ Hz  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 2.02 (m), Integral 0.17  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 1.56 (dd), Integral 0.35 $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 11.3$ Hz $^3\text{J}(^1\text{H}^{13}\text{C}^1\text{H}) = 6.5$ Hz	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 24.5 (d), $^3\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4$ Hz  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 23.2 (d), $^2\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 18$ Hz  $\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2] =$ 38.4 (d), $^1\text{J}(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 64$ Hz	$\delta [\text{N}=\text{P}-(\text{sec-Butyl})] =$ 46.9

**Tab. 43a** : NMR-spektroskopische Daten des bifunktionellen Iminophosphorans **69**  
(gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
$\delta (\text{N}=\text{P}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_2\text{-P}=\text{N})=$ 2.49 (d), $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{P}\underline{\text{C}}^1\text{H}) = 2.5 \text{ Hz}$	$\delta (\text{N}=\text{P}(\text{Ph}_2)-(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_2\text{-P}(\text{Ph}_2)=\text{N})=$ 23.5 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 69 \text{ Hz}$	$\delta (\text{N}=\underline{\text{P}}-) = 33.8$
$\delta (\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5) =$ 7.65 (m) und 7.44 (m)	$\delta (\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}_6\underline{\text{H}}_5) =$ 135.0 (d), $\text{C}^i$ , $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 88 \text{ Hz}$ 130.9-128.2, 6 Signale, 3 überlagerte Dubletts	

Auch bei 1,2-Bis(diphenylphosphanimino)-ethan (**69**) ist das Signal im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zu 1,2-Bis(trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan zu tieferem Feld verschoben. Es liegt in der Nähe der Resonanz von Triphenylphosphanimin (**66**), der Einfluss der Ethylengruppe ist nicht so gravierend.

Phosphoraniminato-Komplexe von Übergangsmetallen mit mittleren Oxidationszahlen können monomer sein, sind häufig aber auch dimer gebaut. Manchmal treten bei einem Übergangsmetall gleicher Oxidationsstufe auch beide Typen nebeneinander auf. Das Stickstoffatom des Phosphoraniminato-Liganden nimmt im dimeren Fall eine  $\mu_2$ -verbrückende Stellung ein, also vergleichbar mit den dinuklearen Halbsandwich-Azidokomplexen, die in Kapitel 3 dieser Arbeit ausführlich behandelt wurden. Als Beispiel aus der Literatur sei der in Abbildung 87 gezeigte zweikernige phosphoraniminato-verbrückte Komplex des vierwertigen Titans aufgeführt, über den von K. Dehnicke im Jahre 1994 berichtet wurde [239]. Er wurde aus den beiden Ausgangsverbindungen  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{Me}_3\text{Si-NPEt}_3$  synthetisiert und sowohl IR-spektroskopisch, als auch röntgenographisch charakterisiert.



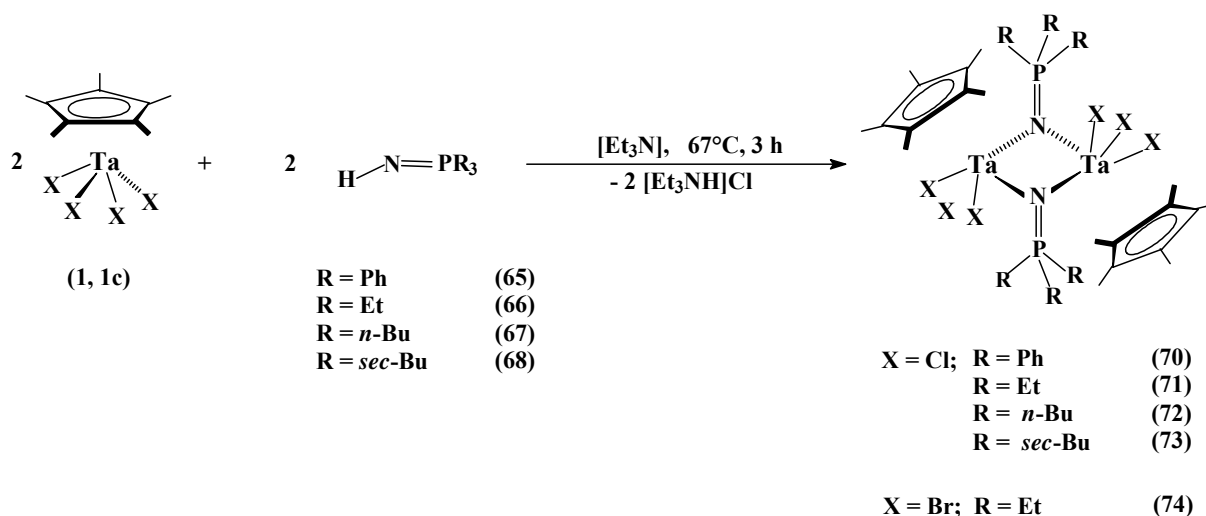
**Abb. 87** : Zweikerniger Phosphoraniminato-Komplex des Titans [239]

Zweikernige Phosphoraniminato-Komplexe des fünfwertigen Tantal wurden bisher noch nicht beschrieben. Im vorliegenden Kapitel wurden bereits einkernige Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe des Tantal vorgestellt und vor allem NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei sich die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie als besonders hilfreich erwiesen hatte. Der in der Natur ausschließlich vorkommende Halbspin-Kern  $^{31}\text{P}$  ( $I = \frac{1}{2}$ , Häufigkeit 100%) ist leicht zu messen, und er spricht empfindlich auf Veränderungen seiner chemischen Umgebung an. Deshalb ist er als NMR-Sonde bei der Synthese von Phosphoraniminato-Komplexen unerlässlich.

Die bisher beschriebenen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe des Tantal sind einkernig, was durch die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen bestätigt wird. Sie liegen alle im Erwartungsbereich zwischen 20 und 50 ppm, der in der Literatur für einkernige Phosphoraniminato-Verbindungen angegeben wird. Die Komplexe wurden einerseits durch die Staudinger-Reaktion von Phosphanen mit koordinierten Azidoliganden, andererseits auch durch die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit N-silylierten Iminophosphoranen dargestellt. Durch Solvolyse wurden diese silylierten Vorstufen in die entsprechenden unsubstituierten Spezies überführt. Zunächst wurde Tri(*n*-butyl)phosphanimin (**67**) im doppelten und dreifachen Überschuss mit der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) versetzt, denn Ziel dieser Reaktion war ursprünglich eigentlich eine Mehrfachumsetzung am Metallzentrum, die jedoch auch bei Verwendung eines entsprechenden Überschusses an silylierten Vorstufen offenbar aus sterischen Gründen unterblieb. Es wurde Triethylamin als Hilfsbase zugesetzt, die entstehendes HCl in Form von Triethylammoniumchlorid bindet. Nach der Reaktion war einerseits noch freies Iminophosphoran vorhanden, andererseits fand sich aber ein Reaktionsprodukt, dessen NMR-spektroskopische Daten nicht mit denen des bekannten einkernigen

Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{NP}(n\text{-Bu})_3]$  (**60**) übereinstimmen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal ist gegenüber dem von **60** um ca. 30 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Daraufhin wurde die Reaktion mit äquimolaren Mengen an  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und Tri(*n*-butyl)phosphanimin (**67**) gemäß Abbildung 88 wiederholt. Die beiden Komponenten wurden drei Stunden in siedendem THF gerührt, wobei Triethylammonium-chlorid ausfiel.



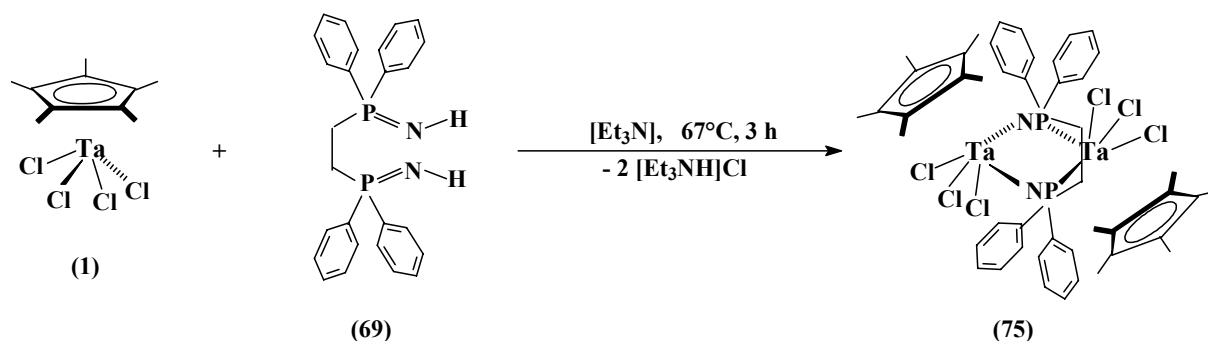
**Abb. 88:** Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und  $\text{Cp}^*\text{TaBr}_4$  (**1c**) mit den Iminophosphanen  $\text{HNPR}_3$  (**65-68**) unter Bildung zweikerniger Phosphoraniminato-Komplexe

Danach konnte ein orangefarbener Feststoff isoliert werden, dessen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Charakterisierung wiederum ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei 71.4 ppm lieferte, das deutlich außerhalb des Erwartungsbereiches für einkernige Phosphoraniminato-Komplexe liegt. Der Phosphorkern ist hier stärker entschirmt, woraus sich schließen lässt, dass der Phosphoraniminato-Ligand in diesem Fall eine Brückenposition einnimmt. Leider finden sich in der Literatur keine  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten dimerer Phosphoraniminato-Komplexe, die für einen Vergleich herangezogen werden könnten. Die Anwendung der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie war offenbar bisher nicht sehr weit verbreitet, obwohl der zeitliche und instrumentelle Aufwand gering ist. Die Reaktion wurde auch mit Triethylphosphanimin (**66**), Triphenylphosphanimin (**65**), Tri(*sec*-butyl)-phosphanimin (**68**) und dem zweizähligen Chelatliganden 1,2-Bis(diphenylphosphinimino)-ethan (**69**) durchgeführt. Beide Stickstoffatome von **69** koordi-

nieren ans Metallzentrum und besetzen offensichtlich auch hier eine Brückenposition, denn es findet sich nur ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (bei  $\delta = 52.8$ ), welches im Vergleich zum cyclischen Halbsandwichkomplex **63** ( $\delta = 30.9$ ), der aus **1** und der entsprechenden zweizähligen Disilylverbindung **62** dargestellt worden war, zu tiefem Feld verschoben ist.

Das Reaktionsprodukt **75** (Abbildung 88a) ist auch deshalb interessant, weil es zwei verschiedene Ringsysteme enthält, einerseits einen siebengliedrigen Diaza-diphosphametallacyclus, andererseits einen viergliedrigen Diaza-dimetallacyclus, über den die beiden Metallzentren miteinander verknüpft sind.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale finden sich stets bei tieferem Feld als im Falle der entsprechenden einkernigen Verbindungen **59-61**, die bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit den N-silylierten Iminophosphoranen **55-58** erhalten wurden. Es sollte auch noch erwähnt werden, dass bei der Reaktion von **1** mit Trimethylsilyl-tri(*n*-butyl)-imino-phosphoran (**57**) auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR Signal des mutmaßlichen zweikernigen Produkts auftauchte. Die Verbindung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**62**) entstand hier also als Nebenprodukt.



**Abb. 88a:** Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 1,2-Bis(diphenylphosphanimino)-ethan (**69**) und Bildung des dinuklearen Phosphoraniminato-Komplexes **75**

Die Frage, weshalb bei den Umsetzungen mit den N-silylierten Iminophosphoranen **55-58** und **62** lediglich die einkernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe **59-61** und **63** gebildet werden, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Die sterisch relativ anspruchsvolle Trimethylsilylgruppe kann dafür wohl nicht verantwortlich gemacht werden, denn bei den Umsetzungen von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit Trimethylsilylazid besetzen die Azidoliganden stets primär Brückenpositionen. Das hängt aber auch damit zusammen, dass Azidoliganden

Brückenpositionen eher bevorzugen als Phosphoraniminato-Liganden. Dies wird durch die Staudinger-Reaktion des dimeren Tri(azido)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) mit Triphenylphosphan bestätigt. Der resultierende Di(azido)-monophosphoraniminato-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) ist zweikernig und azido-verbrückt, wie aus dem IR-Spektrum abgeleitet werden kann. Bei der Synthese des Titankomplexes  $[\text{TiCl}_3(\mu\text{-NPEt}_3)]_2$  wurde die N-silylierte Vorstufe  $\text{Me}_3\text{Si-NPEt}_3$  eingesetzt, was jedoch zu einem zweikernigen phosphoraniminato-verbrückten Komplex führte, obwohl das Titanatom im Vergleich zum Tantalatom sicherlich kleiner ist. Vielleicht ist auch der sterisch anspruchsvolle  $\text{Cp}^*$ -Ringligand für das unterschiedliche Verhalten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) gegenüber N-silylierten und unsubstituierten Iminophosphoranen verantwortlich.

Die oben erläuterten Reaktionen wurden zum Teil auch mit den entsprechenden Lithiumderivaten der Iminophosphorane, die durch Umsetzung der Iminophosphorane mit  $\text{MeLi}$  in Ether leicht erhältlich sind, durchgeführt. Die Ergebnisse waren die gleichen wie bei Verwendung der unsubstituierten Vorstufen, allerdings verliefen die Reaktionen in diesem Fall nicht so glatt und gab es unerwünschte Nebenprodukte, so dass auf die erste Methode mit Triethylamin als Hilfsbase zurückgegriffen wurde.

In den Tabellen 44 und 44a sind die NMR-spektroskopischen Daten der mutmaßlich dimeren Phosphoranimintao-Halbsandwichkomplexe **71-73** und **75** zusammengefasst. Da Verbindung **75** nur mit sehr geringer Ausbeute isoliert werden konnte, war es nicht möglich, ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufzunehmen. Auffallend sind die bereits diskutierten Tieffeldverschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale im Vergleich zu den einkernigen Komplexen **59-61** und **63**. Die Stickstoffatome der Phosphoraniminato-Liganden sind in der Brückenposition gleichzeitig an zwei Metallzentren koordiniert. Sie bilden, wie es auch bei den in Kapitel 3 behandelten dimeren Azido-Halbsandwichkomplexen der Fall ist, einen symmetrischen viergliedrigen Diaza-dimetallacyclus, wodurch verstärkt Elektronendichte von den Stickstoffatomen abgezogen wird, was auch zu einer deutlichen Entschirmung der Phosphoratome im Vergleich zu terminalen Phosphoraniminato-Liganden führt. Dieser Effekt wirkt sich offenbar auch auf die  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden aus, deren  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen im Vergleich zu denjenigen der einkernigen Verbindungen **59-61** und **63** ebenfalls zu tieferem Feld verschoben sind; gleiches gilt für die zum Phosphoratom  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoffatome der Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) und  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**72**).

Die Halbsandwichkomplexe **70-74** wurden auch IR-spektroskopisch charakterisiert. Im Falle von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**70**) findet sich eine Absorptionsbande bei  $1119\text{ cm}^{-1}$ . Bei den Verbindungen  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**71**),  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N=P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**72**) und  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N=P}(sec\text{-Bu})_3]\}_2$  (**73**) liegen die analogen Frequenzen bei  $1127$ ,  $1119$  und  $1114\text{ cm}^{-1}$ . Diese Absorptionen entsprechen den asymmetrischen Streckschwingungen  $\nu_{\text{as}}$  der Ta-N=P-Gruppen.

Vom Komplex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N=P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**72**) wurde auch ein Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) erstellt. Es wurden zwei Fragmentationen detektiert, die auf eine zweikernige Struktur von **72** hinweisen. Es handelt sich einerseits um das Bruchstück mit der Masse  $m/e = 1153$ , das entspricht der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*_2\text{Ta}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{P}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{42})]^+$ , das Molekülion hätte eine Masse  $M^+ = 1274$ , d.h. es wurden offenbar drei Äquivalente Ethylen aus den *sec*-Butylresten der Phosphoraniminato-Liganden sowie ein Chloroligand abgespalten. Die Intensität beträgt hier allerdings nur weniger als 10 %. Andererseits wurde aber auch ein Fragmentation mit der Masse  $m/e = 1018$  ermittelt, das entspricht der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Ta}_2\text{Cl}_5\text{N}_2\text{P}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{42})]^+$ , d.h. es wurde vom erstgenannten Bruchstück noch ein  $\text{Cp}^*$ -Ringligand abgespalten, die Intensität dieses Fragments liegt bei 100 %.

Wie aus Abbildung 88 hervorgeht, wurde auch das Hexabromoderivat  $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**74**) synthetisiert. Im Vergleich zum  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des analogen Hexachloro-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**71**) wird für **74** eine Tieffeldverschiebung um  $3.2\text{ ppm}$  festgestellt. Daneben sind auch sämtliche  $^1\text{H}$ -NMR- sowie die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden von  $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**74**) etwas zu tieferem Feld verschoben. Dieses Phänomen ist offensichtlich auf die stärkere Polarisierbarkeit der im Vergleich zu den Chloroliganden weicheren und voluminöseren Bromoliganden zurückzuführen, durch die Elektronendichte abgezogen wird. Dagegen sind die  $^{13}\text{C}$ -Signale der Ethylgruppen nahezu identisch mit denen von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)_2]$  (**71**).

**Tab. 44:** NMR-spektroskopische Daten der zweikernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PR}_3)]_2$  **71**, **72** und **73** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

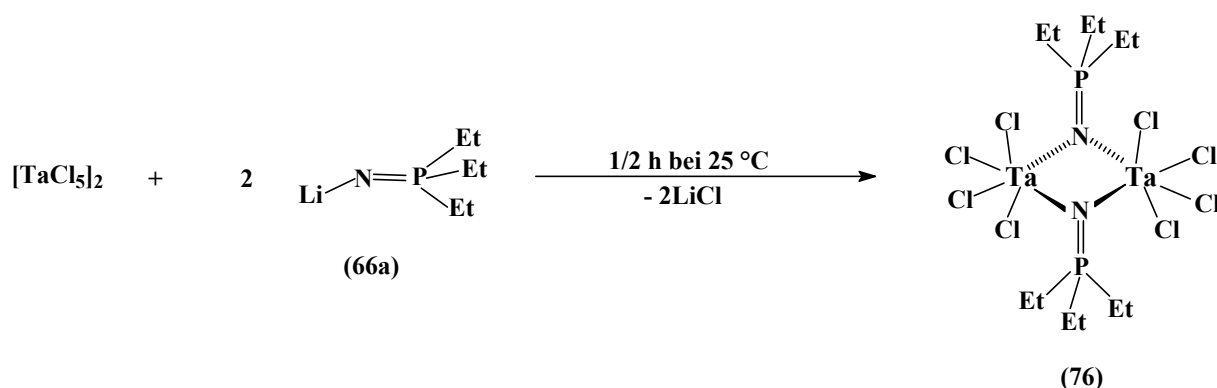
Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
<b>R = Ethyl</b> <b>71</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.58 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ] = 1.24 (dt), Integral 0.6 $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{PCC}^1\text{H}) = 18$ Hz $^3\text{J}(\text{}^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ ] = 2.14 (m), Integral 0.4	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 132.9, 13.7  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}}_3$ ] = 6.1 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{CH}}_2-\text{CH}_3$ ] = 18.2 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 75$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ] = 75.7
<b>R = n-Butyl</b> <b>72</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.62 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}}_3$ ] = 0.90 (t), Integral 0.6 $^3\text{J}(\text{}^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7.0$ Hz $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{CH}}_2)_3-\text{CH}_3$ ] = 1.41 (m), Integral 0.4 1.65 (m), Integral 0.4 2.13 (m), Integral 0.4	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 132.9.0, 13.5  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}}_3$ ] = 13.7 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\underline{\text{CH}}_2)_2-\text{CH}_3$ ] = 23.7(s) und 24.1 (d), $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 13$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{CH}}_2)-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$ ] = 25.7 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 69$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ] = 71.4
<b>R = sec-Butyl</b> <b>73</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.60 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ] = 1.04 (d), $^2\text{J}(\text{}^1\text{HC}^1\text{H}) = 5$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\underline{\text{CH}})-(\text{CH}_3)_2$ ] = 2.16 (m)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{CH}}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2$ ] = 1.62 (dd) $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{PC}^1\text{H}) = 11$ Hz $^3\text{J}(\text{}^1\text{HCC}^1\text{H}) = 6.8$ Hz	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 132.5, 13.3  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\text{CH})-(\underline{\text{CH}}_3)_2$ ] = 11.0 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\text{CH}_2)-(\underline{\text{CH}})-(\text{CH}_3)_2$ ] = 24.5 (d), $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{PC}^{13}\text{C}) = 8$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-(\underline{\text{CH}}_2)-(\text{CH})-(\text{CH}_3)_2$ ] = 38.0 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 64$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-(\text{sec-Butyl})$ ] = 70.2



**Tab. 44a:**  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten von Verbindung **75**

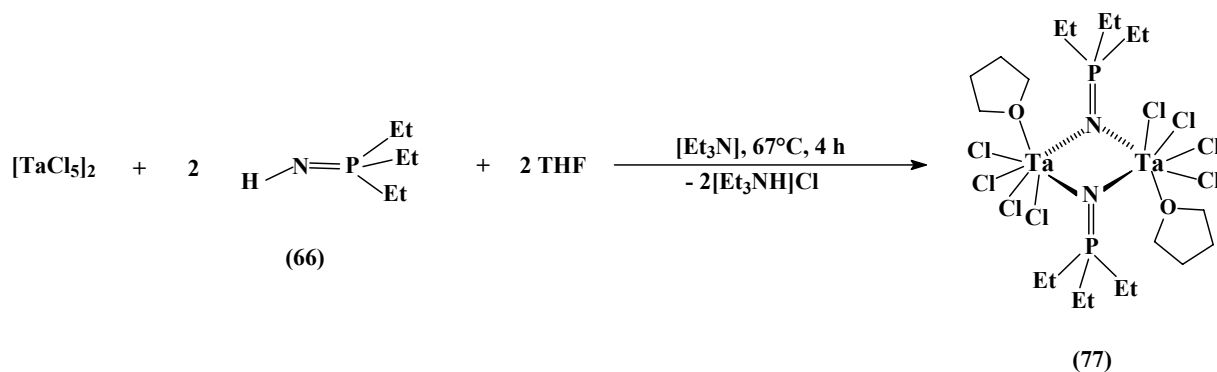
$^1\text{H}$ -NMR	$^{31}\text{P}$ -NMR
$\delta$ (Cp*) = 2.58 (s), Integral 1  $\delta$ (N=P-C $\underline{\text{H}}_5$ ) = 7.89 (m), Integral 0.22 7.45 (m), Integral 0.45  $\delta$ (N=P-C $\underline{\text{H}}_2$ -C $\underline{\text{H}}_2$ -P=N) = 2.37 (s)	$\delta$ (N=P-CH $\underline{2}$ -CH $\underline{2}$ -P=N) = 52.8

Neben der bisher stets verwendeten Ausgangsverbindung Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) wurde auch [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> für die Synthese eines Phosphoraniminato-Komplexes ohne Cp\*-Ringliganden eingesetzt. Dazu wurde der dimere, chloroverbrückte Komplex mit einer stöchiometrischen Menge des Lithiumderivats von HN=PEt<sub>3</sub> (**66**) in Hexan zur Reaktion gebracht. Da sich [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in Hexan kaum löst, war der Einsatz eines Ultraschallbades erforderlich, um die Umsetzung in Gang zu bringen bzw. zu beschleunigen. Nach einer halben Stunde war die Reaktion beendet und es konnte ein hexanlösliches Produkt **76** isoliert werden, welches spektroskopisch charakterisiert wurde. Das Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum liegt bei 94.9 ppm, auch in diesem Fall handelt es sich offensichtlich um den zweikernigen, phosphoraniminato-verbrückten Komplex [TaCl<sub>4</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**76**). Auffällig ist die Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals, der Unterschied beträgt im Vergleich zum Cp\*-Komplex [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**71**) ca. 20 ppm. Das Phosphoratom ist in **71** also stärker abgeschirmt als bei der Cp\*-freien Verbindung [TaCl<sub>4</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**76**), was zweifelsohne auf die Elektronendonatorwirkung des η<sup>5</sup>-koordinierten Cp\*-Ringliganden zurückzuführen ist. Die π-Donorwirkung eines Cp\*-Ringliganden ist aufgrund der schon öfters diskutierten Isolobal-Beziehung mit der π-Donorwirkung der Phosphoraniminato-Liganden vergleichbar.



**Abb. 89:** Darstellung von  $[\text{TaCl}_4(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**76**)

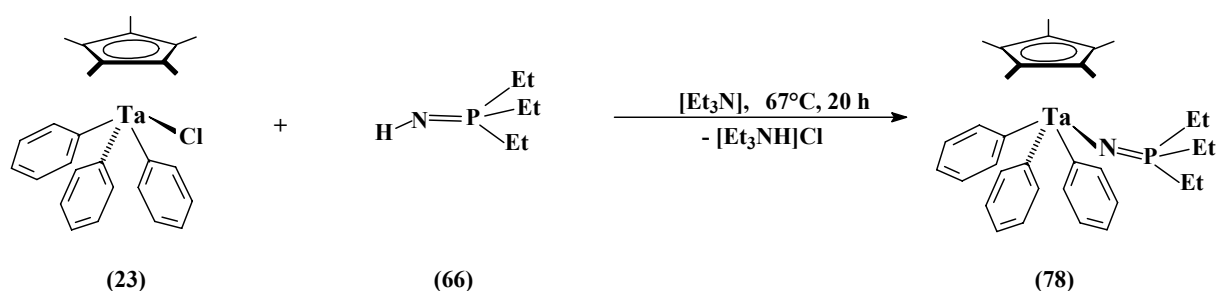
Eine THF-Lösung von  $[\text{TaCl}_5]_2$  wurde mit der stöchiometrischen Menge des Imino-phosphorans  $\text{HN}=\text{PEt}_3$  (**66**) und der Hilfsbase Triethylamin versetzt und anschließend vier Stunden bei  $67^\circ\text{C}$  gerührt. Gemäß Abbildung 90 wurde offenbar das THF-Addukt  $[\text{TaCl}_4(\text{thf})(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**77**) von **76** gebildet. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der am Metallzentrum koordinierten THF-Moleküle sind im Vergleich zu denen der freien THF-Moleküle tieffeldverschoben. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des THF-Adduktes (**77**) bei 84.2 ppm, ist im Vergleich zu **76** um ca. 10 ppm hochfeldverschoben, was sicherlich auf die Donorwirkung der koordinierten THF-Moleküle zurückzuführen ist.



**Abb. 90:** Darstellung des THF-Adduktes von **76**

Auch der Monochloro-triphenyl-Halbsandwichkomplex  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3\text{Cl}$  (**23**) wurde mit Triethylphosphanimin (**66**) und einem Überschuss an Triethylamin über eine Reaktionszeit von 20 Stunden in siedendem THF gerührt. Bei der spektroskopischen Charakterisierung des Reaktionsproduktes **78** wurde ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal bei 47.2 ppm gemessen. Dieser Wert unterscheidet sich um ca. 28 ppm von dem der entsprechenden chlosubstituierten Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) und liegt im Erwartungsbereich für einkernige Phos-

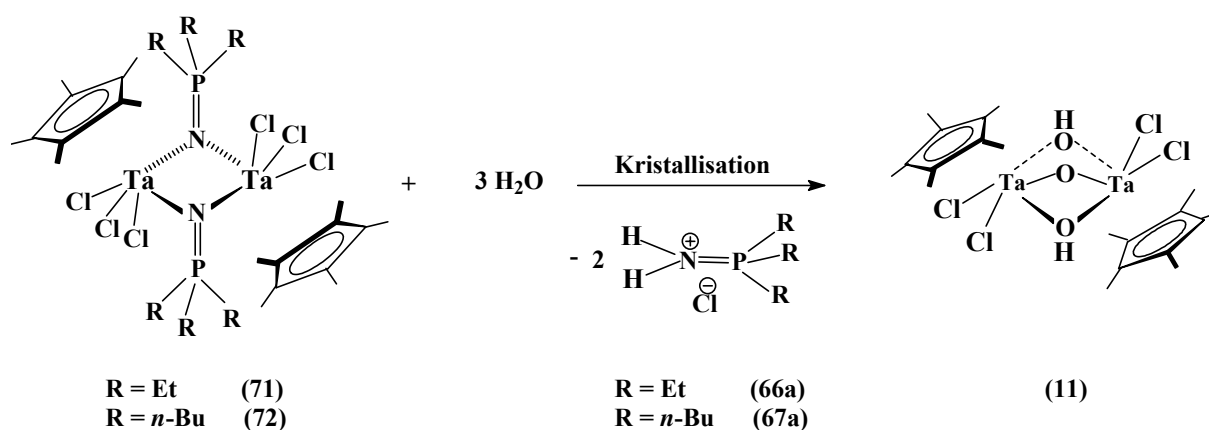
phoraniminato-Komplexe. Auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden liegen im Falle von Komplex  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3(\text{N}=\text{PEt}_3)$  (**78**) bei deutlich höherem Feld als bei  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**), was nicht allein auf die Substitution der Chloroliganden durch Phenylreste zurückgeführt werden kann und neben dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal ein weiterer Hinweis auf die einkernige Natur von **78** ist. Offenbar wird die Dimerisierung von **78** durch die sterisch anspruchsvollen Phenylreste in diesem Fall verhindert.



**Abb. 91:** Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3(\text{N}=\text{PEt}_3)$  (**78**)

#### 5.1.2.4 Reaktivität der zweikernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe

Genau wie die einkernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe **59-61** sind auch die vermutlich dinuklearen Spezies **70-74** hydrolyseempfindlich. Ursache dafür ist die Oxophilie des fünfwertigen Tantals, welches als  $d^0$ -Metallzentrum starke Lewis-saure Eigenschaften aufweist, die auch durch die  $\pi$ -Donorwirkung des Phosphoraniminato-Liganden und den räumlich anspruchsvollen  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden nicht ausreichend abgeschwächt werden. So reichen auch hier Spuren von Wasser im Lösungsmittel aus, um beispielsweise die beiden dimeren Komplexe Pentamethylcyclopentadienyl-trichloro-triethylphosphoraniminato-tantal(V) (**71**) und Pentamethylcyclopentadienyl-trichloro-tributylphosphoraniminato-tantal(V) (**72**) gemäß Abbildung 92 in den bekannten Dihydroxo-monoxo-Halbsandwichkomplex **11** zu überführen. Bei den Versuchen, von **71** und **72** verwertbare Einkristalle zu erhalten, wurde stets Verbindung **11** gebildet, die immer Kristalle in hervorragender Qualität lieferte; die abgespaltenen Phosphoraniminato-Liganden wurden in die entsprechenden farblose Phosphoniumsalze **66a** und **67a** überführt.



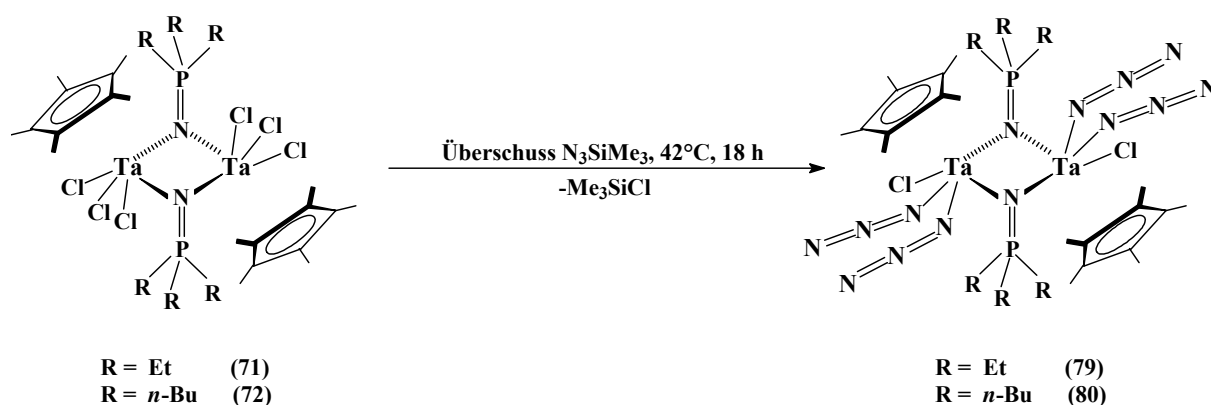
**Abb. 92** : Hydrolyse der zweikernigen Phosphoraniminato-Komplexe **71** und **72**

Die verbliebenen Chloroliganden der beiden Verbindungen **71** und **72** können, genau wie im Falle der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**), durch Azidoliganden ersetzt werden. Dazu wurden die beiden Halbsandwichkomplexe jeweils mit einem 20-fachen Überschuss an Trimethylsilylazid in siedendem Dichlormethan ( $40^\circ\text{C}$ ) 18 Stunden gerührt. Aus den IR-Spektren lässt sich ableiten, dass jeweils zwei terminale Chloroliganden gegen terminale Azidoliganden substituiert werden. Die Absorptionsfrequenzen der asymmetrischen Streckschwingungen der beiden Azidoliganden liegen bei  $2112$  und  $2093 \text{ cm}^{-1}$ , also nicht im klassischen Bereich eines brückenständigen Azidoliganden von ca.  $2120$  bis  $2135 \text{ cm}^{-1}$ . Die brückenständigen Phosphoraniminato-Liganden lassen sich durch Azidoliganden offenbar nicht aus ihrer Brückenposition verdrängen, obwohl die Tendenz des schlanken Azidoliganden, Brückenstellungen einzunehmen, größer ist als die der Phosphoraniminato-Liganden. Wie aus Tabelle 45 ersichtlich ist, verändert sich auch das Signal des Phosphoratoms des Di(azido)-monophosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes **79** im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zum Edukt nur sehr wenig. Deshalb kann angenommen werden, dass sich die Phosphoraniminato-Liganden durch Azidoliganden nicht aus ihrer Brückenposition verdrängen lassen.

Aus den spektroskopischen Daten des Di(azido)-triphenylphosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes **52**, der durch Staudinger-Reaktion am koordinierten Azidoliganden aus der azidoverbrückten dimeren Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) entsteht, lässt sich auch eine zweikernige Struktur von **52** ableiten, in diesem Fall allerdings azido-verbrückt. Das  $^{31}\text{P}$ -

NMR-Signal hat hier einen Wert von 24.4 ppm, was eindeutig für einen terminalen Phosphoraniminato-Liganden spricht. Bei der photochemischen Staudinger-Reaktion an einem koordinierten Azidoliganden des dimeren Triazids **20** verbleiben die verbrückenden Azidoliganden also in ihrer Stellung, dagegen lassen sich brückenständige Phosphoraniminato-Liganden offenbar nicht von Azidoliganden aus ihrer Stellung verdrängen.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Cp\*-Ringe von **71** und **72** erfahren durch den Austausch von Chloroliganden gegen Azidoliganden einen deutlichen Hochfeldshift. Dieses Phänomen wurde auch bei den Umsetzungen von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit Trimethylsilylazid beobachtet (siehe Kapitel 3) und ist eigentlich überraschend, wenn bedacht wird, dass Azidoliganden Pseudohalogenid-Liganden sind und sich hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens normalerweise von den Chloroliganden kaum unterscheiden.



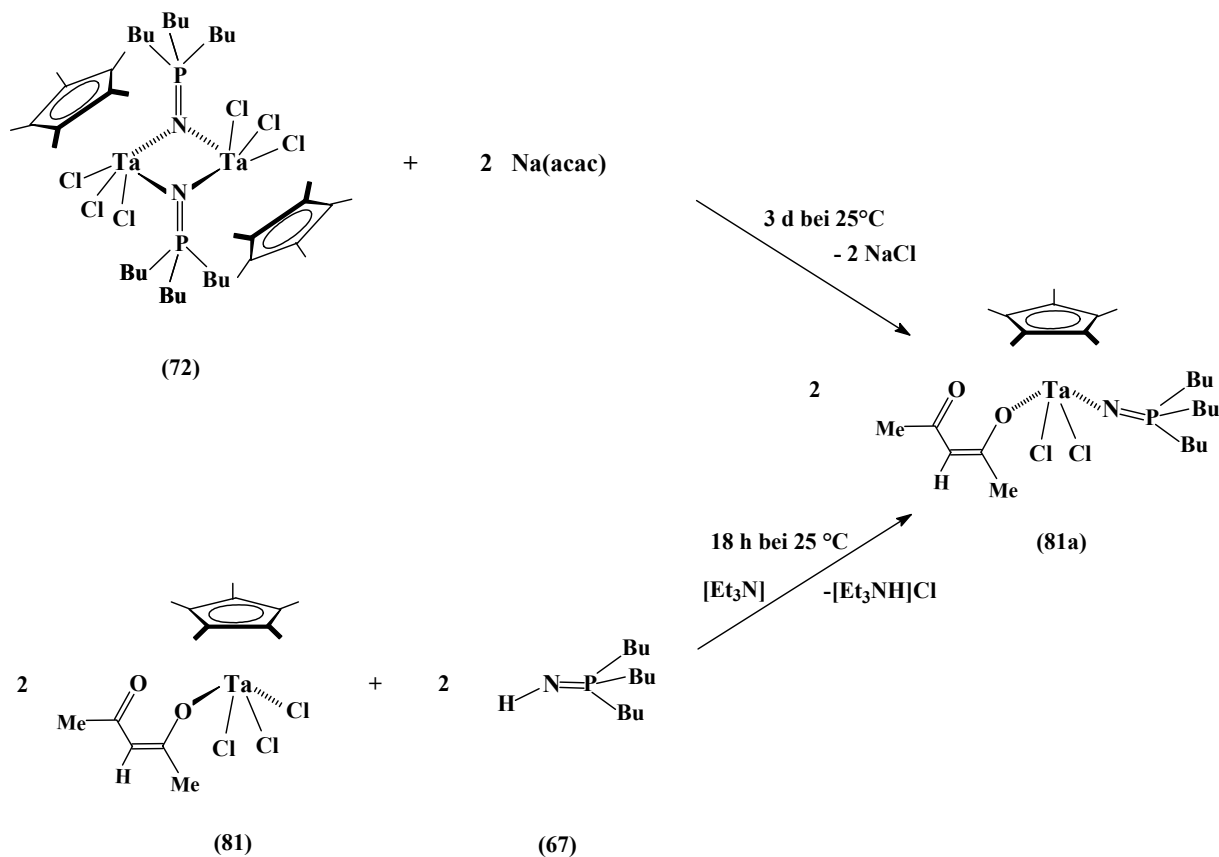
**Abb. 93:** Reaktion zweikerniger Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe mit Trimethylsilylazid

**Tab. 45** : Spektroskopische Daten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**79**)

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.34 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ] = 1.23 (dt), Integral 0.6 $^3\text{J}(\text{}^{31}\text{PCC}^1\text{H}) = 18$ Hz $^3\text{J}(\text{}^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$ ] = 2.22 (dq), Integral 0.4 $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{PC}^1\text{H}) = 13$ Hz $^3\text{J}(\text{}^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 128.7, 12.2  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ] = 6.10 (d), $^2\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 4$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3$ ] = 19.2 (d), $^1\text{J}(\text{}^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 69$ Hz	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{P}}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}\text{H}_3$ ] = 76.9
<b>IR-Absorptionsfrequenzen</b>		
$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3) = 2112, 2093$ (terminal)		
$\nu(\text{CH}) = 2961, 2930, 2874$ (m)		
$\delta(\text{Cp}^*) = 1376$ (w)		
$\nu_{\text{as}}(\text{Ta}=\text{N}=\text{P}) = 1103$ (br)		
Weitere Banden : 1347, 1262, 11233, 930, 806, 678, 593		

Nun wurden weitere Versuche unternommen, die restlichen Chloroliganden der vermutlich dimeren Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe **71** und **72** durch sterisch anspruchsvolle Liganden zu ersetzen. So wurde Verbindung **72** mit einer äquimolaren Menge an Natriumacetylacetonat zur Reaktion gebracht. Dazu wurden 2 Äquivalente des Liganden zu einer THF-Lösung von **72** gegeben und 3 Tage bei Raumtemperatur gerührt, wobei NaCl ausfiel und gemäß Abbildung 94 der Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-acetylacetonato-dichloro-tri(*n*-butyl)phosphoraniminato-tantal(V) (**81a**) entstand. Ziel dieser Reaktion war die Herabsetzung der Lewis-aciden Eigenschaften des  $d^0$ -Metallzentrums, welche die Oxophilie und damit auch die extreme Hydrolyseempfindlichkeit der Komplexe bewirken. Beim Acetylacetonat-Anion handelt es sich um einen zweizähligen Chelatliganden, der in der Lage ist, mit dem Metallatom sechsgliedrige, planare Dioxametallacyclen zu bilden, die durch ein

delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem charakterisiert sind. In Acetylacetonat-Komplexen sollte die Hydrolyseempfindlichkeit wesentlich vermindert sein.



**Abb. 94** : Zwei Wege zur Darstellung des Komplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{acac})(\text{N}=\text{P}(\text{Bu})_3)$  (**81a**)

Aufgrund der  $^{31}\text{P}$ -chemischen Verschiebung von **81a** (52.3 ppm), handelt es sich wahrscheinlich um einen einkernigen Komplex, denn das Signal des Phosphoratoms von **81a** liegt wieder im Erwartungsbereich für mononukleare Phosphoraniminato-Komplexe. Die in diesem Fall auftretende Signalverbreiterung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ist wohl auf Spin-Quadrupol-Kopplungen zurückzuführen, die besonders bei Komplexen niedriger Symmetrie an Bedeutung gewinnen.

Aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen des Acetylacetonat-Liganden in **81a** ergibt sich, dass er nicht als symmetrisch koordinierter zweizähniger Ligand fungiert, da die beiden Methylgruppen und die beiden quartären Kohlenstoffatome nicht chemisch äquivalent sind, was bei einem sechsgliedrigen Dioxa-metallacyclus der Fall sein müsste. Wahrscheinlich ist **81a** einkernig.

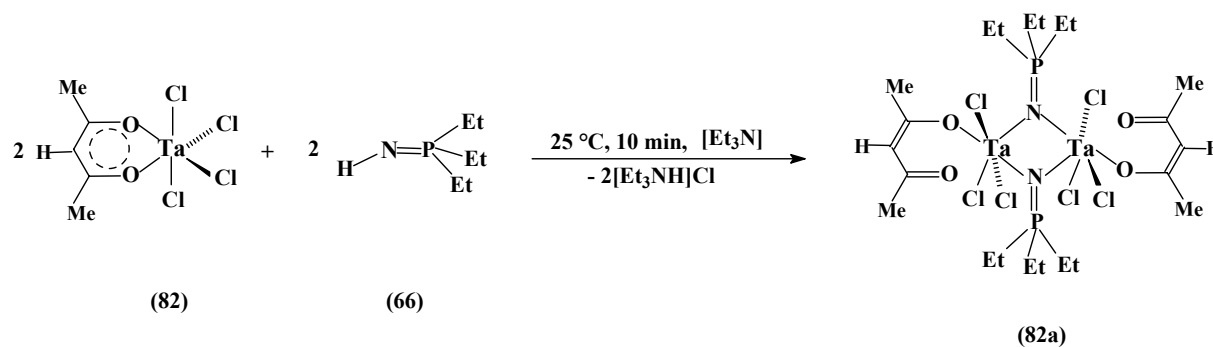
Wird  $[\text{TaCl}_5]_2$  mit Natrium-acetylacetonat umgesetzt, so findet Ringbildung statt, und es entsteht der Chelatkomplex Acetylacetonato-tetrachloro-tantal(V) (**82**). Bei der Durchführung der analogen Reaktion von  $\text{Na}(\text{acac})$  mit der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) unterbleibt die Bildung des Chelatrings. Aus dem Produkt  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{acac})$  (**81**) lässt sich **81a** ebenfalls synthetisieren, wie in Abbildung 94 gezeigt wird, wenn **81** mit Tri(*n*-butyl)-phosphanimin (**67**) in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt wird.

**Tab. 46** : NMR-spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{acac})(\text{N}=\text{PBu}_3)$  (**81a**)

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.49 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ] = 0.92-0.86(t), Integral 0.6 $^3J(^1\text{HCC}^1\text{H}) = 7.5$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ] = 1.62-1.34 (m), Integral 1.2  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 1.97 (s), Integral 0.2 2.28 (s), Integral 0.2  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 5.84 (s), Integral 0.06	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 131.3, 13.6  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ] = 13.1 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ] = 23.7 (d), $^3J(^{31}\text{PCC}^{13}\text{C}) = 4$ Hz 24.3 (d), $^2J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 14$ Hz  $\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ] = 27.6 (d), $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 63$ Hz  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 28.6 (s), 25.0 (s)  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 106.5 (s)  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 144.5(s)  $\delta$ [ $\text{H}_3\text{C-CO-CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-O-}$ ] = 179.4 (s)	$\delta$ [ $\text{N}=\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ] = 52.3 (breit)



Wird Acetylacetonato-tetrachloro-tantal(V) (**82**) bei Raumtemperatur in THF mit Triethylphosphanimin (**66**) versetzt, so tritt auch ohne Zugabe von Triethylamin sofort eine intensive Rotfärbung auf, was wohl auf eine Phosphanimin-Adduktbildung zurückzuführen ist. So findet sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **82a** ein Signal bei 11 ppm. Derart tieffeldverschobene Signale deuten auf Protonen hin, die an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind. Offenbar koordiniert das Stickstoffatom des Phosphanimins **66** in diesem Fall auch ohne Hilfsbase sofort an das Metallzentrum, wobei das Proton eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem der beiden Sauerstoffatome des Acetylacetonato-Liganden ausbildet. Wird anschließend Triethylamin hinzugefügt, so schlägt die Farbe von tiefrot nach tiefgrün um, und es fällt erwartungsgemäß sofort Triethylammoniumchlorid aus. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **82a** findet sich ein sehr stark verbreitetes Signal bei ca. 84 ppm. Die Linienverbreiterung hängt wohl mit dem großen Quadrupolmoment des Tantal zusammen und ist ein Hinweis auf niedrige Symmetrie von **82a**. Der Tieffeldshift ist in diesem Fall wohl auch auf die Brückenposition des Phosphoraniminato-Liganden zurückzuführen, Verbindung **82a** ist offensichtlich zweikernig. Wie sich aus den  $^1\text{H-}$  und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten ableiten lässt, wird die Koordinierung des Carbonylsauerstoffatoms des Acetylacetonato-Liganden bei dieser Reaktion aufgehoben. Wie bei der Cp\*-haltigen Verbindung **81a** (siehe Tabelle 46) finden sich im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **82a** für den acac-Liganden fünf Signale, die beiden Methylgruppen und die quartären Kohlenstoffatome sind also im Gegensatz zur Situation im Edukt **82** nicht mehr chemisch äquivalent. Außerdem sind die Signale deutlich zu höherem Feld verschoben, die Resonanz des CH- Protons verschiebt sich von 6.29 ppm bei **82** nach 5.15 ppm bei **82a**. Der acac-Chelatring mit delokalisiertem  $\pi$ -Elektronensystem wird also aufgebrochen, da die freiwerdende Koordinationstelle offenbar für die brückenständigen Phosphoraniminato-Liganden benötigt wird.

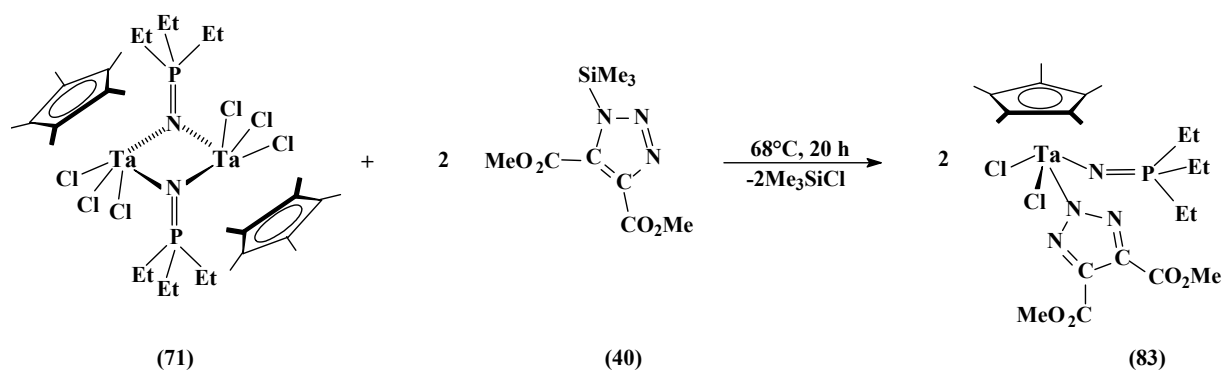


**Abb. 95:** Reaktion von TaCl<sub>4</sub>(acac) (**82**) mit Triethylphosphanimin (**66**)

---

Der Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N=PEt}_3)]_2$  (**71**) wurde auch mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) umgesetzt. Dazu wurde ein stöchiometrisches Gemisch der beiden Komponenten in siedendem THF (68°C) 20 Stunden gerührt. Dabei wurde der Triazol-Ring unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan ans Metallzentrum koordiniert, und es entstand, wie in Abbildung 96 zu sehen ist, Pentamethylcyclopentadienyl-dichloro-triethylphosphoraniminato-(4,5-dimethoxycarbonyl-1,2,3-triazolato)-tantal(V) (**83**). Auch im Zuge dieser Reaktion erfährt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal eine Verschiebung zu deutlich höherem Feld, d.h. Verbindung **83** ist wohl einkernig. Auch in diesem Fall sind es sicherlich sterische Gründe, die den Phosphoraniminato-Liganden aus der Brückenposition verdrängen. Sowohl der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand als auch der planare Triazolring mit seinen beiden Methoxycarbonylresten brauchen viel Raum. Es unterbleibt hier die bei der Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) beobachtete Rückkoordinierung eines Methoxysauerstoffatoms ans Metallzentrum, was eine Wanderung der entsprechenden Methylgruppe an das Lewis-basische Stickstoffatom des Triazol-Rings zur Folge hätte (siehe Kapitel 4). Gründe, weshalb diese Ringschlussreaktion im Falle von **83** nicht stattfindet, sind wohl einerseits sterischer Natur, andererseits dürfte aber auch die Lewis-Acidität des  $d^0$ -Metallzentrums durch die  $\pi$ -Donoreigenschaften des Phosphoraniminato-Liganden herabgesetzt sein.

Erwähnenswert ist auch, dass bei der obigen Reaktion Verbindung **42** als Nebenprodukt gebildet wird, was aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu entnehmen ist. Offensichtlich wird zu einem geringen Anteil anstelle eines Chloroliganden auch der Phosphoraniminato-Ligand (wohl in silylierter Form) abgespalten. In Tabelle 47 sind die NMR-spektroskopischen Daten von **83** zusammengefasst.



**Abb. 96:** Umsetzung des Phosphoraninato-Halbsandwichkomplexes (71) mit 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (40)

Im IR-Spektrum von **83** sind die Estergruppen des Triazolot-Rings durch die Absorptionen bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  (C=O) und  $1305\text{ cm}^{-1}$  (C-O), die asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  der Ta-N=P-Gruppe ist durch die Bande bei  $1089\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Ringschwingungen bei  $1441$  und  $1389\text{ cm}^{-1}$  weisen ferner auf die Existenz des Triazolot-Rings hin.

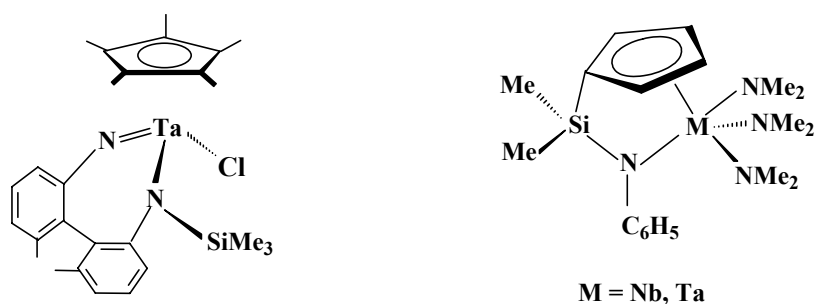
**Tab. 47 :** NMR-spektroskopische Daten des Monophosphoraninato-triazoloto-Halbsandwichkomplexes **83**

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{31}\text{P-NMR}$
$\delta$ (Cp*) = 2.62 (s), Integral 1  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 1.24 (m), Integral 1, (breit)  $\delta$ [CO-OCH <sub>3</sub> ] = 3.94 (s), Integral 0.4	$\delta$ (Cp*) = 133.0, 13.7  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 5.9 (s)  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 18.4 (d), $^1J(^{31}\text{P}^{13}\text{C}) = 69\text{ Hz}$  $\delta$ [CO-OCH <sub>3</sub> ] = 52.8 (s) $\delta$ [CO-OCH <sub>3</sub> ] = 160.2 (s) $\delta$ [C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub> ] = 138.3(s)	$\delta$ [N=P-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 56.9 (breit)

## 5.2 Reaktionen mit dem zweizähligen Di(amino)-Chelatliganden 1,2-Di(n-butyl)-amino-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (84)

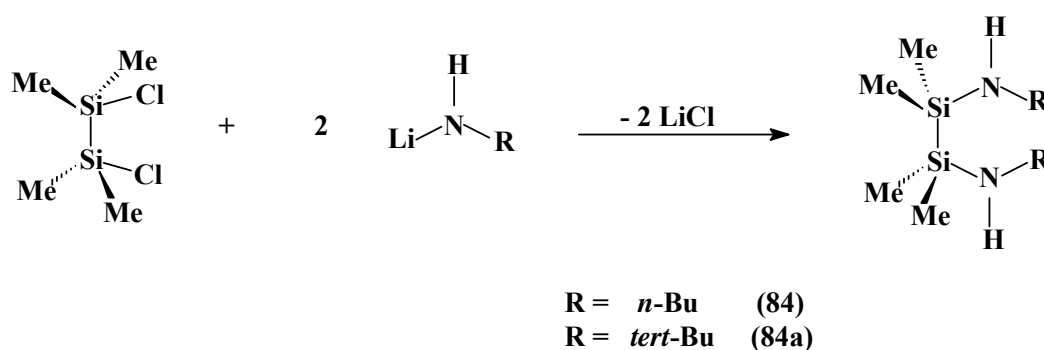
Halbsandwichkomplexe des Tantal mit Amido-imido-Chelatliganden sind seit von T.D. Tilley et al. untersucht worden [124]. Sie können durch Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit den entsprechenden Dilithium-derivaten zweizähliger Di(amino)-Chelatliganden synthetisiert werden. An den beiden Stickstoffatomen befindet sich jeweils noch eine Trimethylsilylgruppe. Bei der Reaktion mit **1** wird nun neben zwei Äquivalenten Lithiumchlorid auch ein Äquivalent Trimethylchlorsilan abgespalten, wodurch eine Tantal-Stickstoff-Doppelbindung gebildet wird und somit ein Amido-imido-Chelatkomplex entsteht. Abbildung 98 zeigt auf der linken Seite einen solchen Amido-imido-Halbsandwichkomplex des Tantal.

*ansa*-Metallkomplexe der Elemente der IV. Nebengruppe waren bereits früher dargestellt worden, dagegen waren derartige Verbindungen von den Elementen der V. Nebengruppe lange Zeit unbekannt. Erst 1996 gelang es W.A. Herrmann und W. Baratta [130], *ansa*-Metallkomplexe von Niob und Tantal darzustellen (Abb. 98, rechts). Dazu wurden Pentakis(dimethylamino)-niob(V) bzw. -tantal(V) mit einem Cyclopentadienyl-dimethyl-(phenyl-amino)-silan umgesetzt. Bei der Reaktion wird einerseits das Brönsted-acide Proton des Cp-Restes durch das Lewis-acide d<sup>0</sup>-Metallzentrum ersetzt, so dass der Cp-Ring η<sup>5</sup>-gebunden wird. Das Proton bildet mit einem freiwerdenden Dimethylamido-Liganden ein Äquivalent Dimethylamin. Andererseits koordiniert der Lewis-basische Stickstoff der Phenylaminogruppe an das Metallzentrum; das Proton am Stickstoff bildet mit einem zweiten Dimethylamido-Liganden ein weiteres Äquivalent Dimethylamin. Die daraus resultierenden Aza-sila-verbrückten Metallkomplexe des Niobs und des Tantal sind in Abbildung 97 (rechts) dargestellt.



**Abb. 97:** Amido-Imido-Halbsandwich-Chelatkomplex des Tantal [124] und Aza-silaverbrückte Metallkomplexe des Niobs und des Tantal [130]

Im Rahmen der Synthese von Komplexverbindungen des Niobs und des Tantal mit Nitridobrücken zum Hauptgruppenelement Silicium wurde auch ein zweizähniger Amidochelatlignand eingesetzt. Die Vorstufe 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) kann relativ einfach hergestellt werden. Sie entsteht gemäß Abbildung 98 aus 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetramethyl-disilan und zwei Äquivalenten des Lithiumderivats von *n*-Butylamin in sehr guten Ausbeuten (ca. 90 %) . Es handelt sich um eine farblose Flüssigkeit, die durch HV-Destillation gereinigt werden kann. Auf gleiche Art wird die Verbindung 1,2-Di(*tert*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84a**) gewonnen.



**Abb. 98:** Synthese von 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) und 1,2-Di(*tert*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84a**)

### 5.2.1 Darstellung der Bis(amido)-Chelatkomplexe $\{[\text{Si}_2\text{Me}_4(\text{Nn-Bu})_2]\text{MCl}_2(\mu\text{-Cl})\}_2$ , $\text{M} = \text{Nb}$ (**85**), $\text{M} = \text{Ta}$ (**86**)

Die Vorstufe des Di(amido)-Chelatliganden 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) wurde mit den beiden zweikernigen Verbindungen Niobpentachlorid und Tantalpentachlorid zur Reaktion gebracht. Das Diamin wurde nicht in das entsprechende Dilithiumderivat überführt, sondern direkt mit einer Hexansuspension der jeweiligen Pentachloro-Verbindung umgesetzt. Die bifunktionelle Verbindung wurde bei Raumtemperatur zu der jeweiligen Suspension gegeben, wobei in beiden Fällen eine sofortige Gelbfärbung auftrat. Der Chelatligand reagiert offensichtlich bereits ohne Hilfsbase mit dem Metallzentrum, wobei sofort HCl-Gas entstehen muss. Der spontane Beginn der Reaktion hat wohl thermodynamische Gründe. Bei der Substitution einzähniger Liganden gegen mehrzählige Spezies spielt der Chelateffekt eine entscheidende Rolle, es kommt zu einer beträchtlichen Zunahme der Entropie des Systems, die neben der Enthalpie für die Spontanität einer Reaktion verantwortlich ist. Wird danach Triethylamin als Hilfsbase zugegeben, so fällt sofort ein weißer Niederschlag von Triethylammoniumchlorid aus. Da sich die Pentachloride nicht in Hexan lösen, ist die Reaktion aber dann noch nicht abgeschlossen. Mit Hilfe eines Ultraschallbades lassen sich die festen, unlöslichen Edukte fein verteilen, so dass ihre Oberfläche zunimmt und die Umsetzungen beschleunigt werden. Rühren über Nacht führt dann zur quantitativen Reaktion, bei der die beiden dimeren Di(amido)-Chelatkomplexe [2,5-Di(*n*-butyl)-diazia]-[3,3,4,4-tetramethyl-disila]-[1,1-dichloro-(1- $\mu$ -monochloro)-nioba]-(*V*)-cyclopentan (**85**) und [2,5-Di(*n*-butyl)-diazia]-[3,3,4,4-tetra-methyl-disila]-[1,1-dichloro-(1- $\mu$ -monochloro)-tantala-(*V*)]-cyclopentan- (**86**) als gelbe Öle in guten Ausbeuten isoliert werden. Beim Niobkomplex (**85**) handelt es sich sicher um das in Abbildung 99 dargestellte, chloroverbrückte zweikernige HCl-Addukt. Diese Feststellung beruht auf dem Ergebnis der Felddesorptions-Massenspektroskopie (FD-MS). Es wurde ein Molekülion der Masse  $m/z = 951$  detektiert, was der Summenformel  $\text{C}_{24}\text{H}_{61}\text{Cl}_7\text{N}_4\text{Si}_4\text{Nb}_2$  entspricht, woraus die in Abbildung 99 gezeigte Struktur abgeleitet werden kann. Vom Tantalkomplex **86** konnte kein FD-Massenspektrum erhalten werden. Stattdessen wurde ein Elektronenstoß-Massenspektrum aufgenommen, in dem sich allerdings nur einkernige Fragmentionen als logische Spaltprodukte von **86** finden ließen, sie sind in Tabelle 48 zusammengestellt.

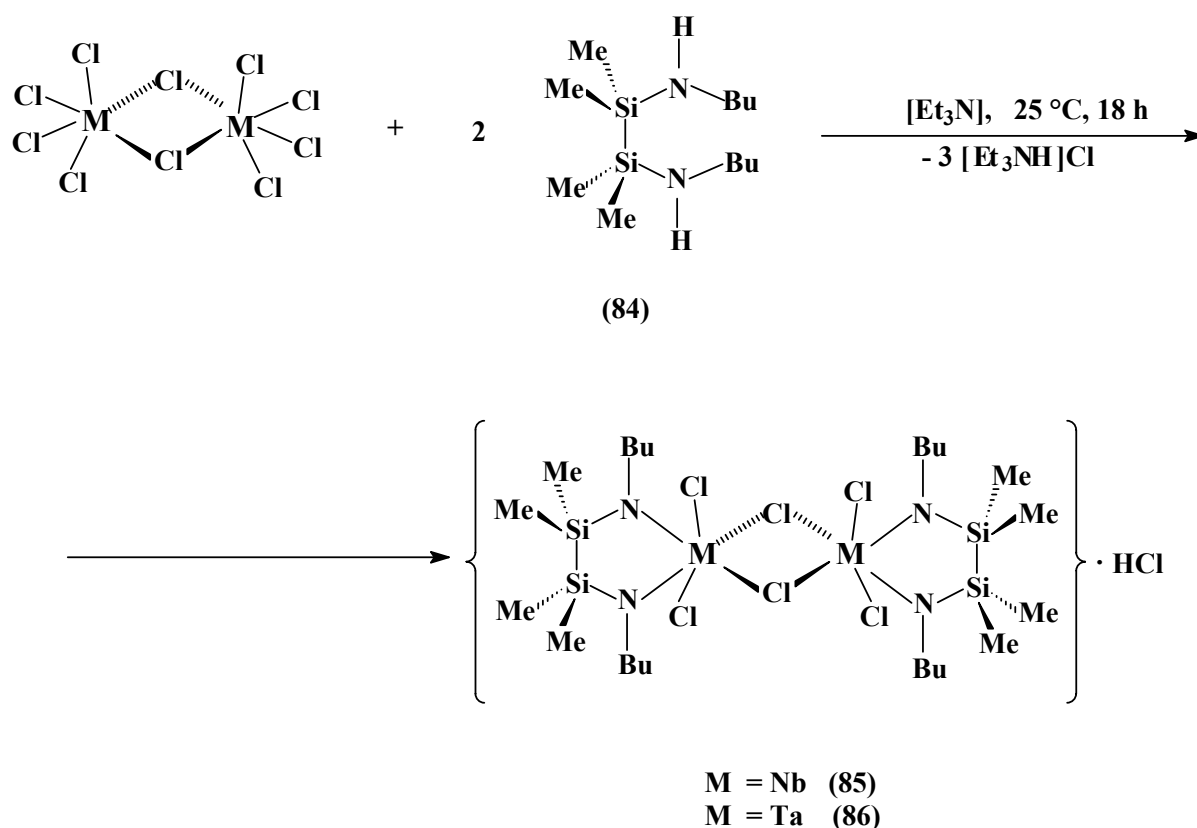
**Tabelle 48:** Fragmentierung von **86** im EI-Massenspektrum

Fragmente	m/e	relative Intensität [%]
$[\text{TaClN}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$	359	40
$[\text{TaClN}_2(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$	331	100
$[\text{TaClN}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$	301	20
$[(\text{SiMe}_2)_2\text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2]^+$	259	90
$[(\text{SiMe}_2)_2\text{N}_2(\text{CH}_2)_2]^+$	172	15
$[(\text{SiMe}_2)_2\text{N}_2]^+$	144	10
$[(\text{SiMe}_2)_2]^+$	116	25

Das Bruchstück mit der Masse  $m/e = 359$  resultiert aus der Abspaltung von 1,2-Dichloro-1,1,2,2-tetramethyl-disilan aus **86**. Eliminierung von einem Äquivalent Ethylen aus den *n*-Butylresten führt zu  $m/e = 331$ , aus der Abspaltung zweier Methylgruppen resultiert  $m/e = 301$ . Das Fragmentation bei  $m/e = 259$  entspricht dem freien Bis(amino)-Chelatliganden, der dann durch Ethylen- Methyl- und schließlich Stickstoff-Abspaltung weiter über  $m/e = 172$  und 144 bis zu  $m/e = 116$  abgebaut wird.

Da sich Tantalverbindungen aber in vielerlei Hinsicht wie die analogen Niobverbindungen verhalten und die NMR-Spektren der beiden Komplexe **85** und **86** sehr ähnlich sind, wird für den Tantalcomplex **86** auch eine dinukleare Struktur angenommen, obwohl sich im EI-Massenspektrum nur einkernige Bruchstücke finden.

Im IR-Spektrum der Tantalverbindung **86** findet sich u. a. eine Absorption bei  $1611\text{ cm}^{-1}$ , dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um die Ringschwingung des Diaza-disila-metallacyclus.



**Abb. 99:** Reaktion der dinuklearen Pentachloride  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  mit der Vorstufe **84**, eines zweizähligen Di(amido)-Chelatliganden

Die Reaktion von **84** wurde auch mit der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) durchgeführt, allerdings wurde hier ein schwer zu trennendes Gemisch aus zwei Verbindungen erhalten. Einerseits führte diese Umsetzung unter Abspaltung des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden wieder zum Diamido-Chelatkomplex **86**, andererseits wurde aber auch die entsprechende  $\text{Cp}^*$ -haltige Verbindung **86a** gebildet. Diese Feststellung konnte aufgrund der NMR-Spektren getroffen werden. So finden sich im  $^1\text{H}$ - und im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Gemisches Signale des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden, die sich von denjenigen des Edukts  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) unterscheiden. Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale zu sehen, wobei das bei tieferem Feld dem  $\text{Cp}^*$ -freien Chelatkomplex **86** zuzuordnen ist (siehe auch Tabelle 49). Die Resonanz bei höherem Feld (-8.37 ppm) gehört zum  $\text{Cp}^*$ -substituierten Komplex **86a**, in dem die Siliciumatome stärker abgeschirmt sind als in **86**. Die Hochfeldverschiebung ist in diesem Fall wohl auf die Donoreigenschaften des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden zurückzuführen.



Die Reaktion von  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  wurde auch mit einem doppelten Überschuss des Diamis **84** durchgeführt, um auf diese Weise zu disubstituierten Produkten zu gelangen. Allerdings konnten nur wieder die beiden einfach substituierten Komplexe **85** und **86** erhalten werden. Es scheint nicht möglich zu sein, vier Äquivalente des Diamido-Chelatliganden **84** an die dimeren Pentachloride  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  zu koordinieren.

Die Ausgangsverbindungen  $[\text{TaCl}_5]_2$  und  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) wurden auch mit dem Dilithiumderivat des Chelatliganden 1,2-Di(*tert*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84a**) zur Reaktion gebracht. In beiden Fällen entsteht dabei das zum Diamido-Chelatkomplex **86** analoge *tert*-Butylderivat **86b**. Hier wird also der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand quantitativ abgespalten, was aufgrund des im Vergleich zum *n*-Butylrest größeren Raumanpruchs des *tert*-Butylrestes auch nicht überraschend ist. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal liegt in diesem Fall bei  $-0.68$  ppm, also im Vergleich zu **86** um ca. 5 ppm tieffeldverschoben.

In Kapitel 3 wurde über die Reaktion des zweikernigen Di(azido)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) mit dem Dilithiumderivat von **84a** berichtet. Dabei wurden ausschließlich Chloroliganden als  $\text{LiCl}$  abgespalten, die  $\text{Cp}^*$ -Ringe bleiben im Gegensatz zur Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit **84a** unberührt. Aus dem IR-Spektrum der resultierenden Verbindung **27** konnte entnommen werden, dass die verbrückenden Azidoliganden von **19** in **27** ihre Brückenposition offensichtlich aus sterischen Gründen zugunsten des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden aufgegeben haben, so dass der Halbsandwichkomplex **27** als einkernig angenommen werden kann. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal von **27** ist bei  $-14.8$  ppm zu finden, also noch hochfeldverschobener als bei **86a** ( $-8.37$  ppm), die stärkere Abschirmung ist ein Hinweis, dass **27** im Gegensatz zum offenbar chloroverbrückten Komplex **86a** einkernig ist.

In Tabelle 49 finden sich sämtliche NMR-Daten des Diamido-Chelatkomplexes **86**. Aus den Werten lässt sich entnehmen, dass einerseits Chelatbildung stattgefunden hat und dass andererseits symmetrische Diaza-disila-metallacyclen vorliegen. Die chemischen Verschiebungen der entsprechenden Niobverbindung **85** sind ganz ähnlich.

**Tab. 49** : NMR-spektroskopische Daten des Di(amido)-Chelatkomplexes  $\{[\text{Si}_2\text{Me}_4(\text{N}(n\text{-Bu}))_2]\text{MCl}_2(\mu\text{-Cl})\}_2$  (**86**) (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 0.91 (t), Integral 0.5 $^3\text{J}(\text{HCC}^1\text{H}) = 6,3 \text{ Hz}$	$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 14.1	$\delta [\text{Me}_2\text{Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ -5.61
$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{-Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 1.20 (m), Integral 0.33 1.42 (m), Integral 0.33 2.80 (m), Integral 0.32	$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{-Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 20.5, 37.5, 44.8	
$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{-Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 0.27 (s), Integral 1	$\delta [(\text{H}_3\text{C})_2\text{-Si-N-(CH}_2)_3\text{-CH}_3] =$ 0.35	

### 5.2.2 Darstellung eines phosphoraniminato-verbrückten Bis-amidochelatkomplexes **87**

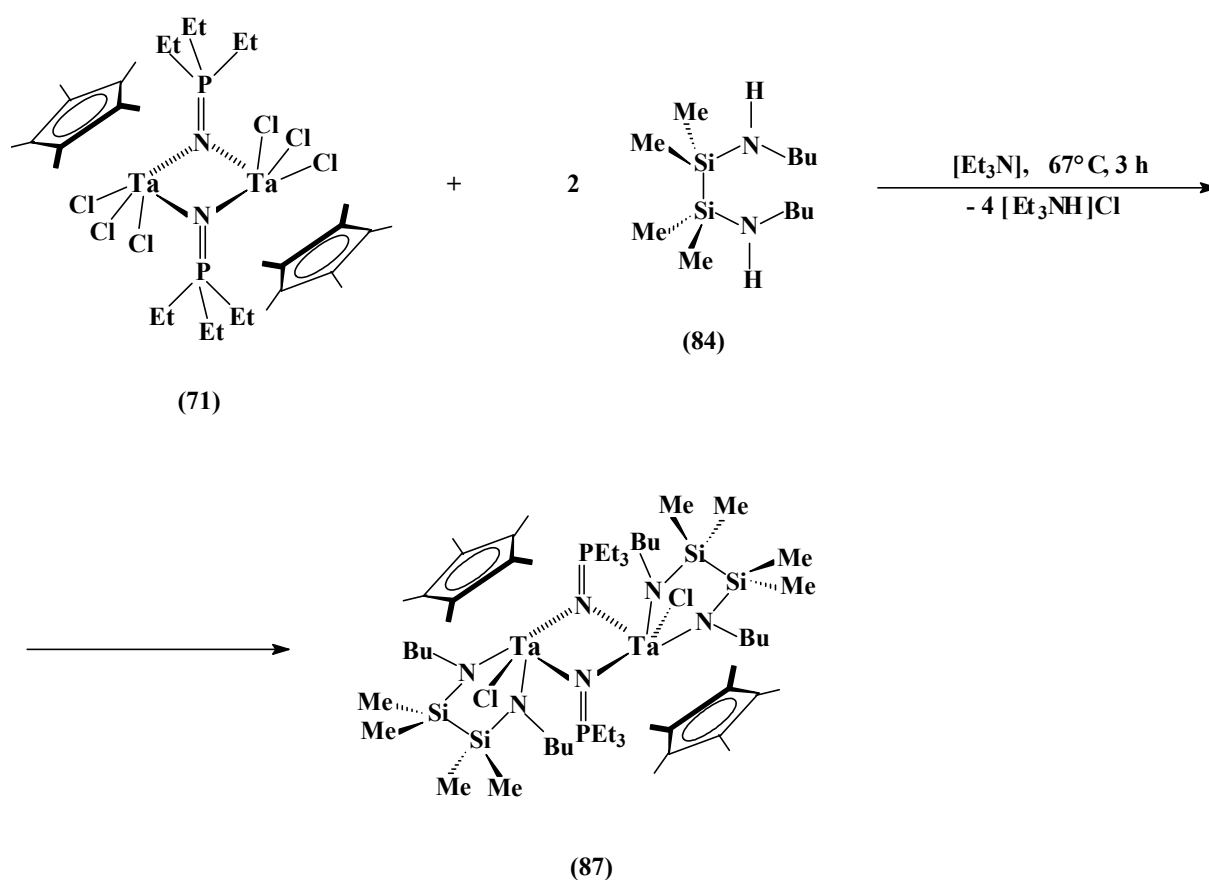
Auch der zweikernige Halbsandwichkomplex Pentamethylcyclopentadienyl-trichloro-( $\mu$ -triethylphosphoraniminato)-tantal(V) (**71**) konnte mit der Vorstufe des zweizähligen Chelatliganden 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) zur Reaktion gebracht werden. Dazu wurde **71** in einem 1:1-Gemisch aus Hexan und THF gelöst und mit zwei Äquivalenten **84** versetzt. Anschließend wurde noch Triethylamin als Hilfsbase hinzugefügt. Das Gemisch wurde dann drei Stunden bei 67 °C am Rückfluss gehalten. Nach ca. einer halben Stunde setzte die Reaktion ein, wobei die orange Lösung gelb wurde und ein weißer, flockiger Niederschlag von Triethylammoniumchlorid ausfiel. Es konnte ein gelbes, öliges und hexanlösliches Produkt isoliert werden. Wie Abbildung 100 zeigt, handelt es sich wahrscheinlich um den dimeren, phosphoraniminato-verbrückten Halbsandwichkomplex [2,5-Di(*n*-butyl)-diaz]-[3,3,4,4-tetramethyl-disila]-[1-monochloro-(1- $\mu$ -triethylphosphoraniminato)-(1-pentamethylcyclopentadienyl)-1-tantala-(V)]-cyclopentan (**87**). Im Gegensatz zur Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit **84** wird der  $\text{Cp}^*$ -Ringligand in diesem Fall nicht abgespalten,

---

obwohl der fünfgliedrige Diaza-disila-Metallacyclus mit den vier Methylgruppen und den beiden Butylresten räumlich ziemlich anspruchsvoll sein dürfte. Offensichtlich ist der Verlust des Cp\*-Ringliganden bei **1** nicht nur auf sterische Gründe zurückzuführen. Auch das Hexabromoderivat  $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**74**) wurde mit **84** umgesetzt, in diesem Fall wird allerdings auch die Abspaltung des Cp\*-Ringliganden beobachtet.

Das Signal des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **87** ist im Vergleich zum Edukt **71** um ca. 10 ppm hochfeldverschoben, trotzdem liegt es mit 64.8 ppm noch unterhalb des Erwartungsbereiches für einkernige Phosphoraniminato-Komplexe (20 bis 50 ppm). Deshalb wird angenommen, dass Verbindung **87** phosphoraniminato-verbrückt ist. Der Hochfeldshift ist wohl auf die Donoreigenschaften der Stickstoffatome des Diaza-disila-Metallacyclus zurückzuführen. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal des aus dem Hexabromoderivat **74** erhaltenen Cp\*-freien Produktes ist bei 61.5 ppm zu finden und stark verbreitert, das von **87** ist dagegen nur mäßig verbreitert, aber beide Phänomene sind wohl auf das große Quadrupolmoment der Tantalatome zurückzuführen und lässt auf niedrige Symmetrie der Komplexe schließen.

Das Außergewöhnliche an Komplex **87** ist die Tatsache, dass er zwei verschiedene Arten von Nitridobrücken enthält, einerseits vom Tantal zum Phosphor, andererseits vom Tantal zum Silicium.



**Abb. 100:** Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) mit dem zweizähligen 1,2-Di(amino)-disilan (**84**)

In Tabelle 50 sind die NMR-spektroskopischen Daten des zweikernigen diamidochelatsubstituierten Halbsandwichkomplexes **87** aufgeführt. Auffallend ist, dass sich die <sup>29</sup>Si-, <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Signale aller am Diaza-disila-Metallacyclus beteiligter Kerne kaum von denjenigen des phosphoraniminato-freien Chelatkomplexes **86** unterscheiden. Dagegen erfahren die <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Cp\*-Ringliganden im Vergleich zum Edukt **71** einen deutlichen Hochfeldshift. Gleiches gilt für die Protonen und für die zum Phosphoratom β-ständigen Kohlenstoffatome der Ethylgruppen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal der direkt am Phosphoratom gebundenen C-Atome ist dagegen etwas tieffeld-verschoben.

Im IR-Spektrum von (**87**) findet sich eine Absorption bei 1074 cm<sup>-1</sup>, das entspricht in diesem Fall wohl der asymmetrischen Streckschwingung ν<sub>as</sub> der Ta-N=P-Gruppe.

**Tab. 50** : NMR-spektroskopische Daten des Di-amidochelate-substituierten dinuklearen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes **87** (gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>29</sup> Si- und <sup>31</sup> P-NMR
$\delta$ (Cp*) = 2.14 (s), Integral 1  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 0.96 (t) <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> HCC <sup>1</sup> H) = 6.3 Hz  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 1.30 (m), Integral 0.67 1.60 (m), Integral 0.31 2.73 (m)  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 0.25 (s), Integral 0.8  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 0.84 (dt) <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> PCC <sup>1</sup> H) = 17.1 Hz <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> HCC <sup>1</sup> H) = 7.3 Hz  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 1.20 (m), (stark verbreitert)	$\delta$ (Cp*) = 118.4, 11.6  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 14.1 (s)  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 20.8 (s), 35.5 (s), 59.7 (s)  $\delta$ [(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> -Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 0.35 (s)  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 5.4 (d), <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 4 Hz  $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 18.7 (d), <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 69 Hz	$\delta$ [Me <sub>2</sub> Si-N-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> ] = -5.61         $\delta$ [N=P-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> ] = 64.8 (breit)

Der Halbsandwichkomplex **87** wurde auch durch ein Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) charakterisiert. Tabelle 51 zeigt die Fragmentierung von **87** im EI-Massenspektrometer. Es konnte auch das Molekülion mit einer Intensität von ca. 35 % beobachtet werden. Entsprechend der erwarteten Masse M<sup>+</sup> = 1482 muss Verbindung **87** zweikernig sein. Ferner finden sich eine ganze Reihe von logischen Bruchstücken. Die höchste Intensität von 85 % weist das Fragmention mit der Masse m/e = 1096 auf, hier wurden 1,1,2,2-Tetramethyldisilylen-Einheiten und die Cp\*-Ringliganden abgespalten.

**Tabelle 51:** Fragmentierung von **87** im EI-Massenspektrum

Fragmente	m/e	Eliminierte Bruchstücke	Rel. Intensität [%]
$\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[(n\text{-Bu})\text{NSiMe}_2]_2(\mu\text{-NPEt}_3)\}_2^+$	1482 (M <sup>+</sup> )	–	35 %
$[(\text{Cp}^*\text{TaCl})_2(n\text{-Bu})_3(\text{NSiMe}_2)_4(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1425	57 (n-Bu)	20 %
$[(\text{Cp}^*\text{Ta})_2\text{Cl}(n\text{-Bu})_3(\text{NSiMe}_2)_4(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1388	57 (n-Bu) 35 (Cl)	20 %
$[(\text{Cp}^*\text{TaCl})_2(n\text{-Bu})_4(\text{NSiMe}_2)_4(\mu\text{-NPEt}_3)]^+$	1350	132 (NPEt <sub>3</sub> )	40 %
$[(\text{Cp}^*\text{Ta})_2\text{Cl}(n\text{-Bu})_4\text{N}_4(\text{SiMe}_2)_2(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1330	116 (SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 35 (Cl)	25 %
$[\text{Cp}^*\text{Ta}_2\text{Cl}(n\text{-Bu})_4\text{N}_4(\text{SiMe}_2)_4(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1311	135 (Cp*) 35 (Cl)	18 %
$[\text{Cp}^*(\text{TaCl})_2(n\text{-Bu})_4\text{N}_4(\text{SiMe}_2)_2(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1231	116(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 135 (Cp*)	30 %
$[\text{Ta}_2(n\text{-Bu})_4\text{N}_4(\text{SiMe}_2)_4(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1142	2 x 135 (Cp*) 2 x 35 (Cl)	28 %
$[(\text{TaCl})_2(n\text{-Bu})_4\text{N}_4(\mu\text{-NPEt}_3)_2]^+$	1096	2 x 135 (Cp*) 2 x 116(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	85 %

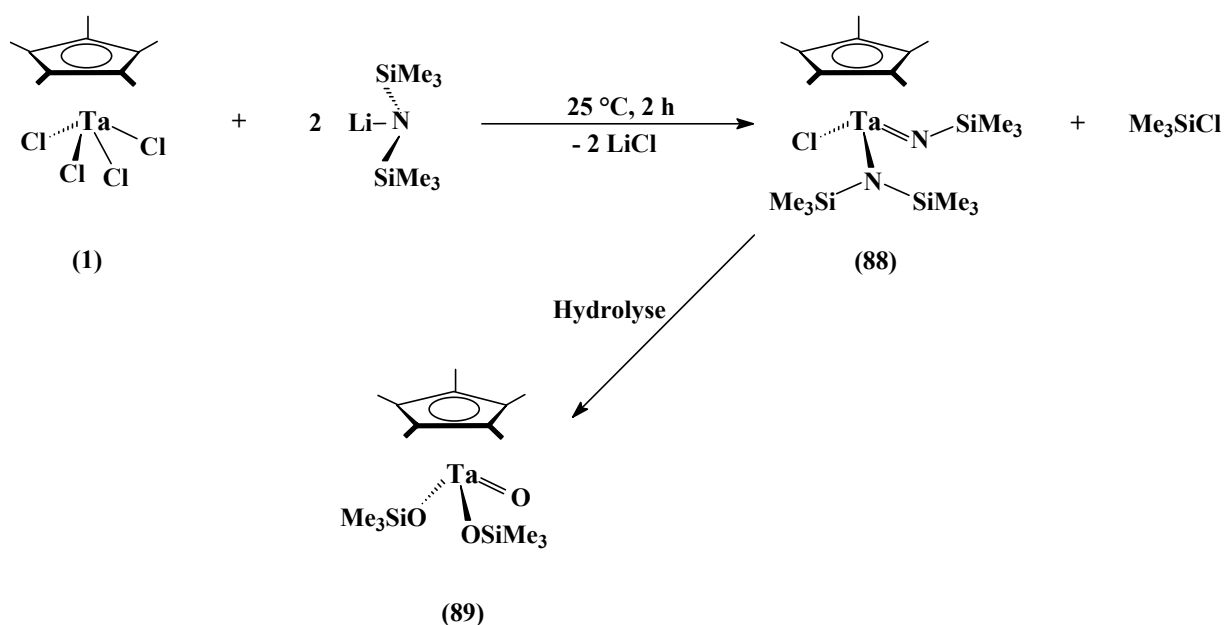
### 5.3 Reaktionen mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Bis(trimethylsilyl)amin

#### 5.3.1 Darstellung des Tantal-Halbsandwichkomplexes $\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{NSiMe}_3)$ (**88**)

Neben dem Diamino-Chelatliganden **84** wurde auch das Lithiumderivat von Bis(trimethylsilyl)amin eingesetzt. Mit diesem Reagenz können sowohl Amido- als auch Imido-Liganden in die Koordinationssphäre eines Metallzentrums eingeführt werden. Bei der Reaktion der Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit dem doppelten Überschuss an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bei Raumtemperatur in Ether wird gemäß Abbildung 101 neben zwei Äquivalenten Lithiumchlorid ein Äquivalent Trimethylchlorsilan freigesetzt und eine Halb-

sandwichverbindung **88** erhalten, die sowohl einen Bis(trimethylsilyl)amido- als auch einen Trimethylsilylimido-Liganden enthält. Die Eliminierung eines zweiten Äquivalents Trimethylchlorsilan wäre zwar prinzipiell möglich, unterbleibt aber. Selbst längeres Rühren in siedendem Toluol (110 °C) führte zu keiner Reaktion. Ein analoges Resultat erhielten auch T. D. Tilley et al. [124], die aus  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und den Dilithiumderivaten zweizähliger trimethylsilyl-substituierter Diamino-Liganden Halbsandwichkomplexe mit Amido-imido-Chelatliganden darstellten. Auch dabei wurde das zweite Äquivalent Trimethylchlorsilan nicht abgespalten.

Der hexanlösliche Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-monochloro-bis(trimethylsilylamido)-trimethylsilylimido-tantal(V) (**88**) ist auf diese Weise leicht zugänglich und kann in hohen Ausbeuten als gelbes Öl isoliert werden. Wie die meisten Komplexe des fünfwertigen Tantal ist **88** auch hydrolyseempfindlich. Sind Spuren von Wasser zugegen, so wird **88**, wahrscheinlich unter Freisetzung von Ammoniak und Trimethylchlorsilan, zum Oxokomplex Pentamethylcyclopentadienyl-oxo-disiloxy-tantal(V) (**89**) abgebaut. Verbindung **88** wurde NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert, die erhaltenen Daten sind in Tabelle 52 zusammengestellt.

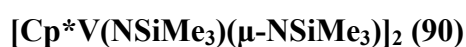


**Abb. 101:** Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit zwei Äquivalenten an Lithium-bis(trimethylsilyl)-amid und Hydrolyseprodukt **89** des Amido-imido-Komplexes **88**

Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) konnte das Molekülion  $m/e = 598$  des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes **88** mit hoher Intensität detektiert werden. Das Molekülion  $m/e = 510$  des Oxokomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaO}(\text{OSiMe}_3)_2$  (**89**) wurde im Elektronenstoss-Massenspektrum (EI-MS) ermittelt. Verbindung **89** wurde auch NMR-spektroskopisch charakterisiert.

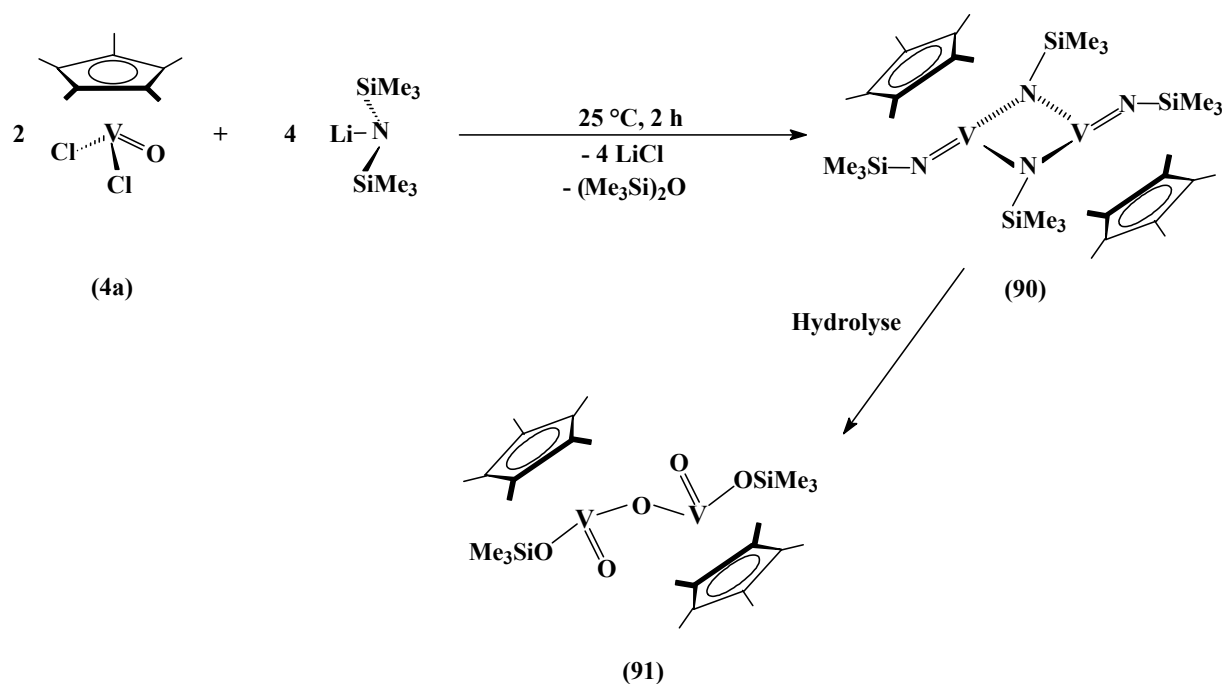
Im IR-Spektrum von **88** findet sich eine Absorption mittlerer Intensität bei  $1411 \text{ cm}^{-1}$ , was ein Hinweis auf die Tantal-Stickstoff-Doppelbindung ist.

### 5.3.2 Darstellung des Vanadium-Halbsandwichkomplexes



Beim fünfwertigen Vanadium gibt es eine sehr ähnliche Reaktion. Die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{VOCl}_2$  (**4a**) wird, wie in Abbildung 102 gezeigt, mit einem doppelten Überschuss an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid bei Raumtemperatur in Hexan umgesetzt [240]. Neben zwei Äquivalenten Lithiumchlorid kann in diesem Fall noch ein Äquivalent Bis(trimethylsilyl)-ether eliminiert werden, so dass letztendlich zwei Trimethylsilylgruppen pro Metallzentrum abgespalten werden und ein Bis(trimethylsilylimido)-Halbsandwichkomplex des fünfwertigen Vanadiums entsteht. Die rote Verbindung ist zweikernig, da im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) ein Molekülion mit der Masse  $m/e = 720$  ermittelt wurde. Es handelt sich also um den dimeren Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylsilylimido-( $\mu$ -trimethylsilylimido)-vanadium(V) (**90**), der isoliert und charakterisiert werden konnte. Seine NMR-spektroskopischen Daten finden sich auch in Tabelle 52.





**Abb. 102:** Reaktion von Cp\*V(O)Cl<sub>2</sub> (**4a**) mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid und Hydrolyse von **90** [240]

Wie die entsprechende Tantalverbindung ist auch der zweikernige Bis(trimethylsilylimido)-Halbsandwichkomplex des Vanadiums hydrolyseempfindlich und wird leicht, offensichtlich unter Abspaltung von Ammoniak und Bis(trimethylsilyl)ether, zu dem sauerstoffverbrückten Oxokomplex Pentamethylcyclopentadienyl-siloxy-sesquioxo-vanadium(V) (**91**) abgebaut. Das Molekölion dieser roten Verbindung mit der Masse  $m/e = 598$  wurde auch im Felddesorptions-Massenspektrum detektiert. <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Daten dieser Verbindung sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Bei den NMR-spektroskopischen Daten des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes **88** in (Tabelle 52) fällt auf, dass es drei unterschiedliche Trimethylsilylgruppen gibt. Demzufolge sind die beiden Trimethylsilylgruppen des Amidoliganden chemisch nicht äquivalent; die freie Drehbarkeit um die Ta-N-Einfachbindung muss eingeschränkt sein. Das kann einerseits sterische Gründe haben, andererseits ist es aber auch möglich, dass das Stickstoffatom des Amido-Liganden in diesem Fall auch  $\pi$ -basische Eigenschaften aufweist, die sich das Lewis-saure d<sup>0</sup>-Metallzentrum des 14-Elektronen-Komplexes **88** zunutze macht. Dadurch erhält die besagte Ta-N-Bindung partiellen Doppelbindungscharakter, was die eingeschränkte Drehbarkeit erklären kann.

Im  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektrum von **88** finden sich erwartungsgemäß zwei Signale, wobei das bei +24.7 ppm dem Stickstoffatom der Trimethylsilylimidogruppe zuzuordnen ist. Auch der trimethylsilylimido-verbrückte Halbsandwichkomplex des Vanadiums **90** wurde  $^{14}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Es findet sich ein Signal bei -182 ppm, was dem brückenständigem Stickstoffatom zugeordnet werden kann.

**Tab. 52** : NMR-spektroskopische Daten des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes **88** und des trimethylsilylimido-verbrückten Vanadiumkomplexes **90** (gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ )

Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{14}\text{N}$ - und $^{29}\text{Si}$ -NMR
$\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{SiMe}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ <b>(88)</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 1.97 (s), Integral 1  $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.45 (s), Integral 0.6 $\delta$ [ $\text{N}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.25 (s), Integral 0.6 0.23 (s), Integral 0.6	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 119.5, 12.4  $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 7.2 $\delta$ [ $\text{N}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 6.5, 3.4	$\delta$ [ $\underline{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] = -208.0 $\delta$ [ $\underline{\text{N}}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] = +24.7  $\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ] = +3.6 $\delta$ [ $\text{N}-\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ] = -4.2, - 6.3
$[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}=\text{SiMe}_3)(\mu\text{-NSiMe}_3)]_2$ <b>(90)</b>	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 1.89 (s)  $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.29 (s), (terminal)  $\delta$ [ $\text{N}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.57 (s), (Brücke)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 122.4, 12.3  $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 7.0 (terminal)  $\delta$ [ $\text{N}-\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 5.9 (Brücke)	$\delta$ [ $\underline{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] = -182 (Brücke)  $\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ] = -1.1 (breit, terminal)  $\delta$ [ $\text{N}-\underline{\text{Si}}(\text{CH}_3)_3$ ] = +5.9 (Brücke)

### 5.3.3 Synthese der beiden Bis(trimethylsilylimido)-Komplexe $[\text{MCl}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ ( $\text{M} = \text{Nb}$ (**92**) und $\text{M} = \text{Ta}$ (**93**))

Anstelle von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) wurden auch die beiden dimeren Pentachloride  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  mit dem Lithiumderivat von Bis(trimethylsilylamin) zur Reaktion gebracht.

Dazu wurden die beiden Edukte jeweils mit Hilfe eines Ultraschallbades in Hexan suspendiert und anschließend mit dem vierfachen Überschuss an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Diese Reaktionsgemische wurden dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden die Hexanlösungen von ausgefallenem Lithiumchlorid abgetrennt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben die beiden Reaktionsprodukte in Form von Feststoffen zurück, wobei die Tantalverbindung **93** ockergelb und die entsprechende Niobverbindung **92** rotbraun gefärbt war. Beide Komplexe wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert, wobei jeweils nur ein einziges Signal gemessen wurde. Im Gegensatz zur analogen Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit dem doppelten Überschuss Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wird also in diesen beiden Fällen mindestens ein weiteres Äquivalent Trimethylchlorsilan eliminiert, d.h., die primär an das Metallzentrum koordinierten Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden gehen, wie in Abbildung 103 gezeigt wird, beide unter Trimethylchlorsilanabspaltung in chemisch äquivalente Trimethylsilylimido-Liganden über. Die beiden Verbindungen Monochloro-bis(trimethylsilylimido)-niob(V) (**92**) und Monochloro-bis(trimethylsilylimido)-tantal(V) (**93**) sind mit großer Wahrscheinlichkeit dimer und chloroverbrückt. Jedenfalls liefert die elektronenstoß-massenspektroskopische Charakterisierung (EI-MS) des Niobkomplexes **92** deutliche Hinweise auf eine dinukleare Struktur. In Tabelle 53 ist die im EI-Massenspektrum aufgetretene Fragmentierung von **92** zusammengestellt.

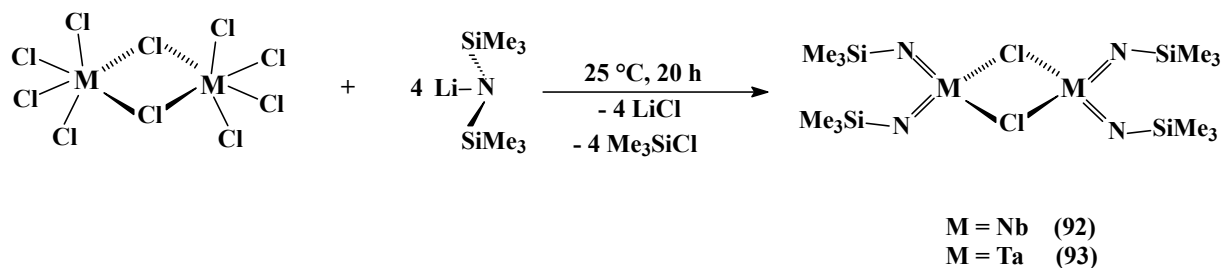
**Tabelle 53:** Fragmentierung von  $\{\text{NbCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)]_2\}_2$  (**92**) im EI-Massenspektrum

Fragmentationen	m/e	relative Intensität [%]
$[\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_2(\text{SiMe}_2)_2]^+$	574	< 10
$[\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{N}_4(\text{SiHMe}_2)_2(\text{SiH}_2\text{Me})_2]^+$	522	80
$[\text{Nb}_2\text{Cl}_2\text{N}_4(\text{SiH}_2)_4]^+$	432	< 10

Das Fragment mit der Masse  $m/e = 574$  tritt nur mit sehr geringer Intensität auf, es wird aus **92** durch Verlust zweier Methylgruppen gebildet. Das Bruchstück bei  $m/e = 522$  hat dagegen eine Intensität von 80 % und entsteht aus **92** durch Eliminierung von drei Äquivalenten Ethylen. Werden daraus nochmals Ethylen und vier Methylgruppen abgespalten, so resultiert das Fragmentation bei  $m/e = 432$ , allerdings ist dessen Intensität wieder relativ gering.

In den IR-Spektren von **92** und **93** sind jeweils zwei relativ starke Absorptionen bei 1443 und 1412 bzw. 1416  $\text{cm}^{-1}$  zu finden, das sind Hinweise auf Nb- bzw. Ta-Stickstoff-Doppelbindungen.

Niob- und Tantalpentachlorid sind ebenfalls dimer und stellen 12-Elektronen-Komplexe dar. Würden die verbleibenden Chloroliganden ihre Brückenpositionen aufgeben, wären die beiden Verbindungen **92** und **93** einkernig. So könnten den Metallzentren aber jeweils nur 10 Elektronen zugeordnet werden. Eine spontan ablaufende Reaktion, die einen Elektronenverlust für die Metallkerne zur Folge hat, ist aber unwahrscheinlich.



**Abb. 103:** Reaktion von  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  mit Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

Jetzt besteht auch prinzipiell die Möglichkeit, dass noch ein weiteres Äquivalent Trimethylchlorsilan abgespalten wird und schließlich chloridfreie Nitrido-trimethylsilylimido-Komplexe gebildet werden. Nitrido-Komplexe des Tantalts sind schon seit längerer Zeit bekannt. So beschrieb H. W. Roesky et al. im Jahre 1988 [127] den trimeren Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaN}(\text{Cl})]_3$ , der als das erste Trimere eines Metallnitrids und als das erste Triaza-trimetalla-benzol Aufsehen erregte. Er ist durch die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit Tris(trimethylstannyl)-amin zugänglich. Eine solche trimere Struktur ist auch im Falle der beiden Verbindungen **92** und **93** nicht völlig abwegig. Die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse wäre auch an dieser Stelle hilfreich gewesen, denn aufgrund der

NMR-Daten kann keine zweifelsfreie Aussage gemacht werden. Es fehlte jedoch an verwertbaren Einkristallen. Im Falle des Tantalkomplexes **93** ist der auf Abbildung 103 gemachte Strukturvorschlag einer chloroverbrückten dimeren Variante plausibel, denn die Chloroliganden konnten in diesem Fall durch Triethylphosphoraniminato-Liganden substituiert werden. Verbindung **93** wurde mit Triethylphosphanimin (**66**) in Gegenwart von Triethylamin zur Reaktion gebracht. Dabei wurden die brückenständigen Chloroliganden offensichtlich durch brückenständige Phosphoraniminato-Liganden ersetzt, jedenfalls findet sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des erhaltenen Produktes **93a** ein Phosphorsignal bei 78 ppm. Tabelle 54 zeigt die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **92** und **93**.

**Tab. 54** : NMR-spektroskopische Daten der beiden Bis(trimethylsilylimido)-Komplexe **92** und **93**

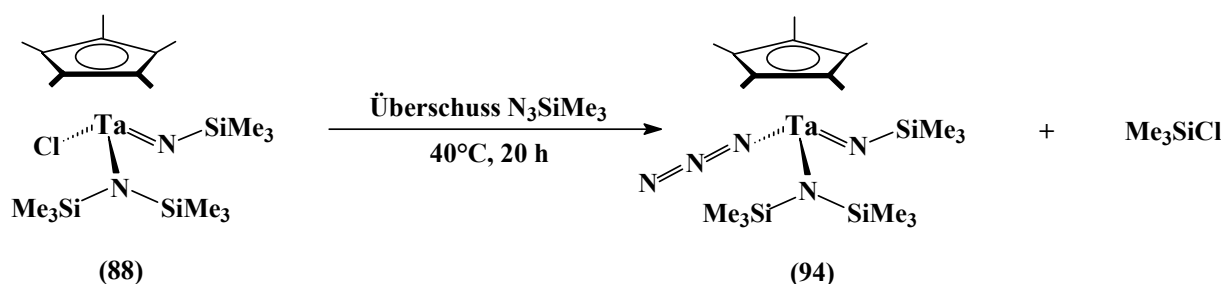
Verbindung	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR	$^{15}\text{N}$ - und $^{29}\text{Si}$ -NMR
$[\text{NbCl}(\text{=NSiMe}_3)_2]_2$ <b>(92)</b>	$\delta [\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3] =$ 0.38 (s)	$\delta [\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3] =$ 4.8	$\delta [\text{N}=\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3] =$ -0.46
$[\text{TaCl}(\text{=NSiMe}_3)_2]_2$ <b>(93)</b>	$\delta [\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3] =$ 0.46 (s)	$\delta [\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3] =$ 4.6	$\delta [\underline{\text{N}}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3] =$ -100.2 $\delta [\text{N}=\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3] =$ +8.2

### 5.3.4 Reaktivität des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes

#### $\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{N}=\text{SiMe}_3)$ (**88**)

Der Chloroligand des Halbsandwichkomplexes Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-bis-(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-tantal(V) (**88**) kann durch andere Reste substituiert werden. So ist es beispielsweise möglich, einen Azidoliganden einzuführen. Dazu wurde **88** in

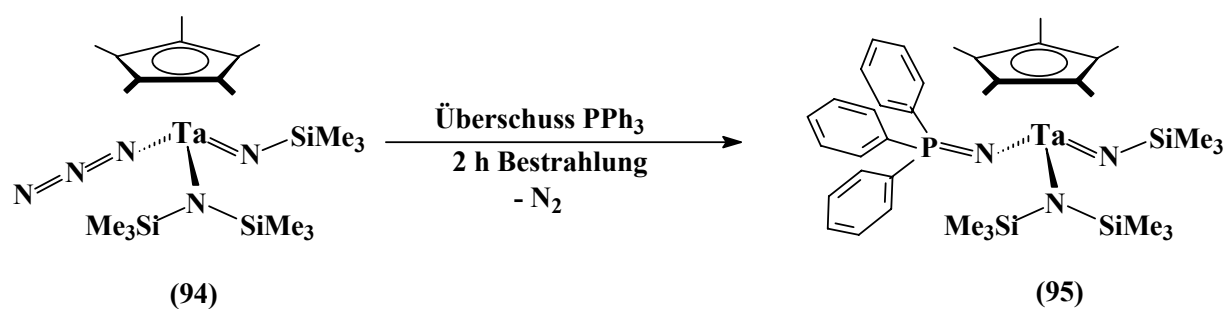
Dichlormethan gelöst und mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid versetzt. Dieses Gemisch wurde zwanzig Stunden bei 40°C gerührt, danach kann das Produkt Pentamethylcyclopentadienyl-azido-bis(trimethylsilyl)-amido-trimethylsilylimido-tantal(V) (**94**) in guter Ausbeute isoliert werden. Wie in Abbildung 104 gezeigt, handelt es sich in diesem Fall um einen einkernigen Komplex, der Azidoligand nimmt also keine Brückenposition ein.



**Abb. 104:** Synthese des Azidokomplexes  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2][\text{N}(\text{SiMe}_3)]$  (**94**)

Jedenfalls findet sich im Infrarot-Spektrum eine sehr starke Absorption bei  $2095 \text{ cm}^{-1}$ , die der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$  des terminalen Azidoliganden entspricht, die korrespondierende symmetrische Schwingung  $\nu_{\text{s}}$  ist durch die Frequenz bei  $1249 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Da es sich um den Austausch eines Halogenid-Liganden durch einen Pseudohalogenid-Liganden handelt, ist es nicht weiter verwunderlich, dass sich die NMR-Signale des Azidokomplexes **94** nur sehr wenig von denjenigen des Eduktes **88** unterscheiden.

Am Azidoliganden des Amido-azido-imido-Halbsandwichkomplexes **94** konnte eine photoinduzierte Staudinger-Reaktion durchgeführt werden. Dazu wurde **94** mit einem Überschuss an Triphenylphosphan in THF gelöst und zwei Stunden bestrahlt, wobei nach einiger Zeit ein blassgelber Niederschlag ausfiel. Dabei handelte es sich um Pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-triphenylphosphoraniminato-tantal(V) (**95**) (Abb. 105).

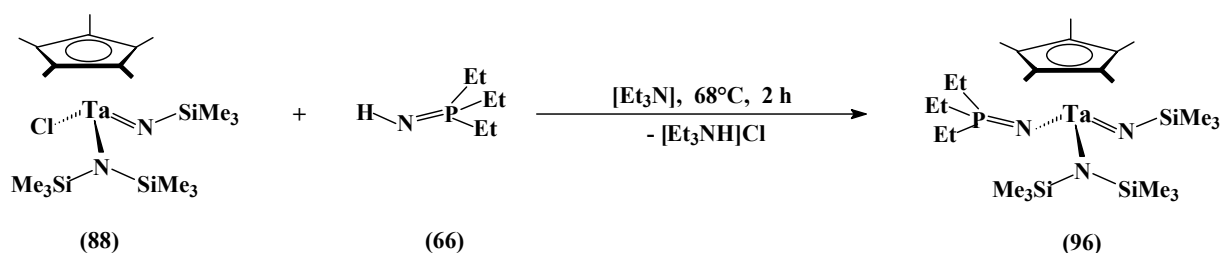


**Abb. 105 :** Photoinduzierte Staudinger-Reaktion am Azidoliganden von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{-}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{N}=\text{SiMe}_3)$  (**94**)

Nach Beendigung der Reaktion wurde die überstehende Hexanlösung abdekantiert, der Komplex wurde aus Dichlormethan umgefällt und der so erhaltene Feststoff NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die gleiche Verbindung wird im übrigen erhalten, wenn der Halbsandwichkomplex **88** mit der N-silylierten Vorstufe  $\text{Me}_3\text{Si-N=PPh}_3$  (**65**) unter Eliminierung von Trimethylchlorsilan umgesetzt wird. Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum von **95** beträgt 18.4 ppm. Zum Vergleich seien die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale des einkernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3\text{-}(\text{N=PPh}_3)$  (**59**) und des zweikernigen, azido-verbrückten Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N=PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) erwähnt. Sie betragen bei **59** 21.3 ppm und bei **52** 24.3 ppm, das Signal von **95** liegt also bei etwas höherem Feld. Die etwas stärkere Abschirmung des Phosphoratoms im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **95** im Vergleich zu **52** und **59** ist wohl auf die  $\pi$ -Donoreigenschaften des Amido- und des Imido-Liganden zurückzuführen. Die etwas stärkere Entschirmung des Phosphoratoms von **52** im Vergleich zu **59** beruht wahrscheinlich auf der Tatsache, dass **52** zweikernig ist, durch die Bildung der Azidobrücken wird offenbar auch vom Phosphoraniminato-Liganden etwas Elektronendichte abgezogen. Die Ta-N=P-Gruppe bei Verbindung **95** ist im IR-Spektrum durch die Absorption bei  $1111\text{ cm}^{-1}$  charakterisiert, das entspricht wieder der asymmetrischen Streckschwingung  $\nu_{\text{as}}$ .

Der Chloroligand des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes **88** kann auch mit unsubstituierten Phosphanimininen umgesetzt werden. Dazu wurde **88** mit einer äquimolaren Menge an Triethylphosphanimin (**66**) in Hexan gelöst. Nach der Zugabe von Triethylamin führt die zweistündige Reaktion in siedendem Hexan bei  $68\text{ }^\circ\text{C}$  zum Halbsandwichkomplex

Pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-triethylphosphoraniminato-tantal(V) (**96**), wobei natürlich auch Triethylammoniumchlorid gebildet wird, das als farbloser Niederschlag ausfällt (Abb. 106). Der Phosphoraniminato-Komplex **96** wurde in Form eines blassgelben Öles isoliert.



**Abb. 106 :** Substitution des Chloroliganden von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{N}=\text{SiMe}_3)$  (**88**)

In den Tabellen 55 und 56 sind die NMR-spektroskopischen Daten von **95** und **96** zusammengefasst. Auch hier fällt auf, dass sich die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale sowohl des  $\text{Cp}^*$ -Ringliganden als auch der Amido- und Imido-Liganden nur geringfügig von denen des Eduktes **88** unterscheiden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal ist im Vergleich zu dem des mutmaßlich zweikernigen Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{P}(\text{Et})_3)]_2$  (**71**) um 22 ppm hochfeldverschoben, der Phosphorkern ist in **96** also stärker abgeschirmt. Das kann wohl nicht ausschließlich auf  $\pi$ -Donoreigenschaften der Amido- und Imido-Liganden zurückgeführt werden. Deshalb wird angenommen, dass es sich bei Verbindung **96** um einen einkernigen Komplex handelt. Offensichtlich verhindert einerseits der große Raumanspruch der Trimethylsilylgruppen die Besetzung von Brückenpositionen durch den Phosphoraniminato-Liganden, andererseits setzen aber auch die  $\pi$ -Donoreigenschaften der Amido- und Imido-Liganden die Lewis-Acidität des Metallzentrums herab. In ähnlicher Weise bildet der Azidokomplex **94** keine Azidobrücken, wie aus dem IR-Spektrum abgeleitet werden kann.



**Tab. 55** : NMR-spektroskopische Daten von Cp\*Ta[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][N=SiMe<sub>3</sub>][N=PPh<sub>3</sub>] (**95**)  
(gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>29</sup> Si- und <sup>31</sup> P- NMR
<p><math>\delta</math> (Cp*) = 2.11 (s)</p> <p><math>\delta</math> [N=Si(<u>CH</u><sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 0.31 (s)</p> <p><math>\delta</math> [N-Si(<u>CH</u><sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 0.14 (s), 0.07 (s)</p> <p><math>\delta</math> [N=<u>P</u>Ph<sub>3</sub>] = 7.60 (m)</p>	<p><math>\delta</math> (Cp*) = 119.4, 12.4</p> <p><math>\delta</math> [N=Si(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 6.9 (s)</p> <p><math>\delta</math> [N-Si(<u>C</u>H<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = 6.3 (s), 3.1 (s)</p> <p><math>\delta</math>[N=<u>P</u>Ph<sub>3</sub>] = 131.8 (d), (C<sup>i</sup>), <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 127 Hz 129.0 (d), (C<sup>o</sup>), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 13 Hz 128.1 (d), (C<sup>m</sup>), <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 11 Hz 132.0 (d), (C<sup>p</sup>), <sup>4</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 3 Hz</p>	<p><math>\delta</math> [N=<u>S</u>i(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = +3.9</p> <p><math>\delta</math> [N-<u>S</u>i(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] = -4.2, -5.9</p> <p><math>\delta</math> [N=<u>P</u>Ph<sub>3</sub>] = 18.4</p>

**Tab. 56 :** NMR-spektroskopische Daten von Cp\*Ta[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][N=SiMe<sub>3</sub>][N=PEt<sub>3</sub>] (**96**)  
(gemessen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)

<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>31</sup> P- und <sup>29</sup> Si-NMR
$\delta$ (Cp*) = 2.08 (s)  $\delta$ [N=Si( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 0.28 (s)  $\delta$ [N-Si( <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 0.12 (s), 0.03(s)  $\delta$ [N=P( <u>CH</u> <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 1.65 (dq) <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <u>C</u> <sup>1</sup> H) = 11.8 Hz <sup>3</sup> J( <sup>1</sup> H <u>C</u> <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz  $\delta$ [N=P( <u>CH</u> <sub>2</sub> <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 1.12 (dt) <sup>3</sup> J <sub>1</sub> ( <sup>31</sup> P <u>C</u> <sup>1</sup> H) = 17.5 Hz <sup>3</sup> J <sub>2</sub> ( <sup>1</sup> H <u>C</u> <sup>1</sup> H) = 7.5 Hz	$\delta$ (Cp*) = 119.3, 12.4  $\delta$ [N=Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 6.9 (s)  $\delta$ [N-Si( <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 6.3 (s), 3.0 (s)  $\delta$ [N=P( <u>CH</u> <sub>2</sub> <u>C</u> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 5.7 (d), <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P <u>C</u> <sup>13</sup> C) = 4 Hz  $\delta$ [N=P( <u>C</u> H <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 19.60 (d), <sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P <sup>13</sup> C) = 66 Hz	$\delta$ [N= <u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = +3.8  $\delta$ [N- <u>Si</u> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = -4.2, 6.0  $\delta$ [N= <u>P</u> (CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] = 53.8

Die Absorptionsbande der asymmetrische Streckschwingung  $\nu_{as}$  der Ta-N=P-Gruppe von **96** ist im IR-Spektrum bei 1122 cm<sup>-1</sup> zu finden.

**Tabelle 57:** Fragmentierung von (**96**) im FD-Massenspektrum

Fragmentionen	m/e	relative Intensität [%]
{Ta[N(SiMe <sub>3</sub> )[N(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][NPEt <sub>3</sub> ]} <sup>+</sup>	529	100
{Ta[N][N(SiMe <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][NPEt <sub>3</sub> ]} <sup>+</sup>	456	38

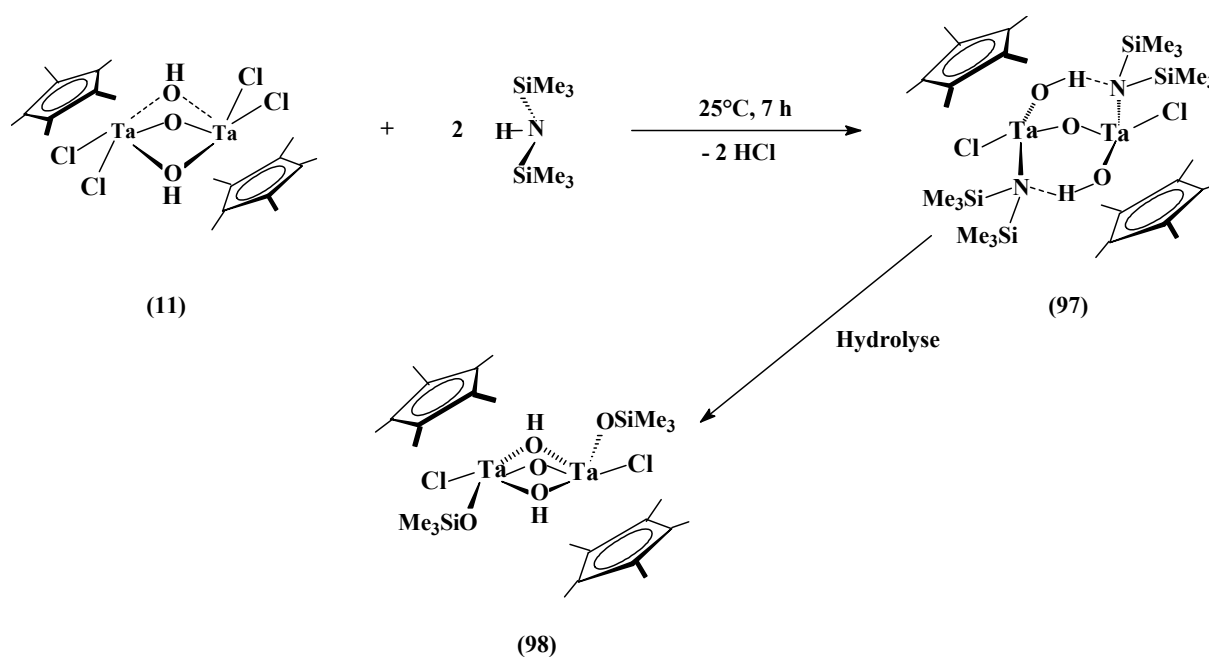
Im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) konnten zwei Fragmentionen detektiert werden, die logische Abbauprodukte von **96** darstellen, (Tabelle 57). Das Bruchstück mit der

Intensität 100 % hat die Masse  $m/e = 529$  und entspricht der Zusammensetzung  $[\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{PSi}_3\text{Ta}]^+$ , es fehlen demnach der Cp\*-Ringligand und zwei Methylgruppen. Die Abspaltung einer Trimethylsilylgruppe führt schließlich zum Fragmentation bei  $m/e = 456$  (Intensität von ca. 40 %).

### 5.3.5 Umsetzung von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$ (**11**) mit Bis(trimethylsilyl)amin

Der zweikernige Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) konnte direkt mit Bis(trimethylsilyl)amin umgesetzt werden. Es wurde **11** und eine stöchiometrische Menge an  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Dichlormethan gelöst und sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurden, wie in Abbildung 107 gezeigt wird, unter HCl-Abspaltung Chloroliganden von **11** durch Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden substituiert. In diesem Fall war der Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase also nicht erforderlich.

Es wurde der zweikernige, sauerstoffverbrückte Bis(trimethylsilyl)amido-Halbsandwichkomplex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2(\mu\text{-O})$  (**97**) gebildet. Er konnte spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Die NMR-Daten finden sich in Tabelle 58, die IR-Absorptionen in Tabelle 59. Im Elektronenstoß-Massenspektrum (EI-MS) konnte das Molekülion  $\text{M}^+$  von **97** mit einer Intensität von ca. 80 % detektiert werden; es hat die Masse  $m/e = 1073$ .



**Abb. 107:** Reaktion von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})](\mu\text{-O})$  (**11**) mit Bis(trimethylsilyl)amin

Die beiden Hydroxogruppen besetzen offenbar nicht mehr die Brückenpositionen, wie es bei Verbindung **11** der Fall ist, sondern sind jetzt wahrscheinlich terminal koordiniert, während die Protonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Stickstoffatomen der Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden ausbilden. Jedenfalls ist im IR-Spektrum von **97** eine breite Absorption bei  $3149\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die auf Wasserstoffbrücken hinweist. Außerdem ist das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal der beiden Trimethylsilylgruppen mit  $+18.4\text{ ppm}$  für einen Amidoliganden ungewöhnlich tieffeldverschoben, diese Entschirmung der Siliciumatome ist auch ein Hinweis auf H-Brücken.

Kommt Verbindung **97** mit geringen Spuren von Feuchtigkeit in Berührung, so wird sie hydrolytisch zum Trimethylsilyloxy-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2](\mu\text{-O})$  (**98**) abgebaut. Dessen Molekülion  $\text{M}^+ = 931$  konnte im Felddesorptions-Massenspektrum (FD-MS) mit einer Intensität von 100 % detektiert werden. Das Signal des Trimethylsilyloxy-Liganden im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum liegt bei  $+12.4\text{ ppm}$ .

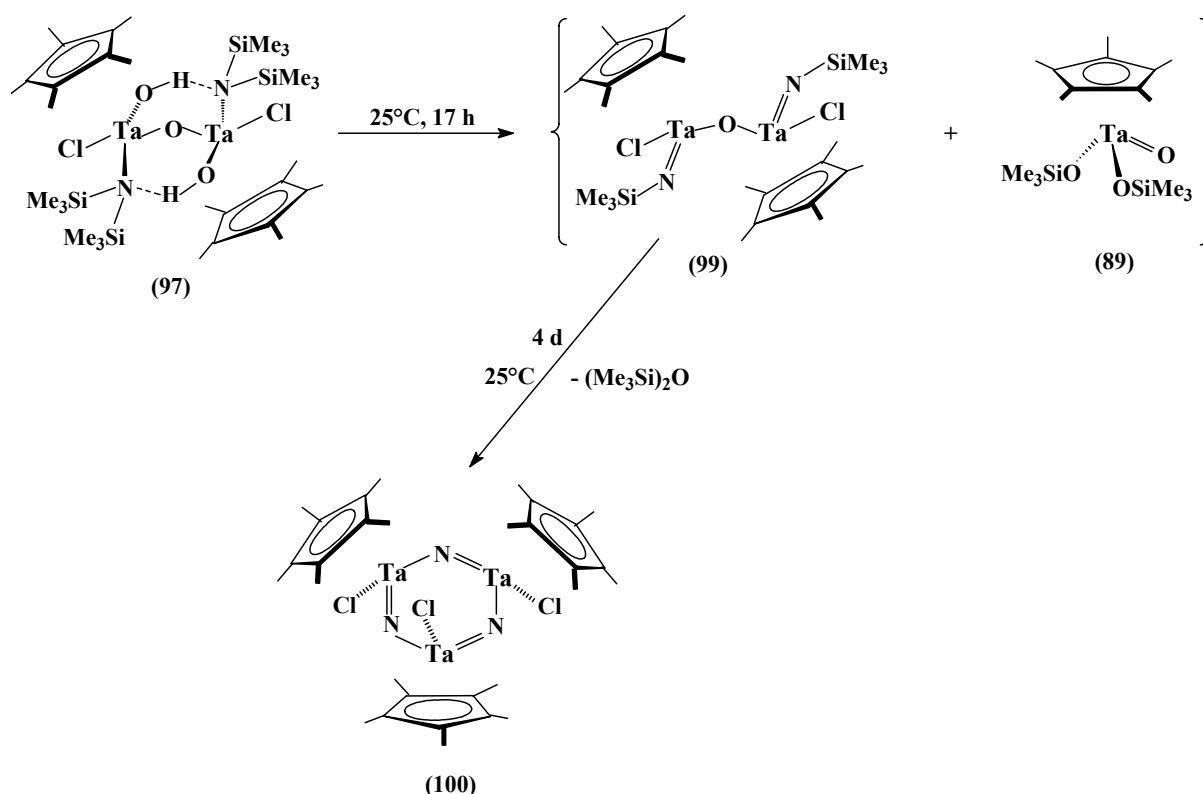
**Tab. 58 :** NMR-spektroskopische Daten von  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu\text{-OH})\}_2(\mu\text{-O})$  (**97**) und der Folgeprodukte **99** und **100** (gemessen in  $\text{CDCl}_3$ )

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	$^{29}\text{Si-NMR}$
$\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{NSiMe}_3]_2(\mu\text{OH})\}_2(\mu\text{-O})$ ( <b>97</b> )	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.28 (s) $\delta$ [ $\text{N-Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.12 (s)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 125.7, 12.5 $\delta$ [ $\text{N-Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 1.28	$\delta$ [ $\text{N-Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 18.4
$[\text{Cp}^*\text{TaCl}(=\text{NSiMe}_3)]_2(\mu\text{-O})$ ( <b>99</b> )	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.37 (s) $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 0.17 (s)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 129.4, 12.7 $\delta$ [ $\text{N}=\text{Si}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$ ] = 2.44	$\delta$ [ $\text{N}=\underline{\text{S}}\text{i}(\text{CH}_3)_3$ ] = 17.7 (breit)
$[\text{Cp}^*\text{TaClN}]_3$ ( <b>100</b> )	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 2.08 (s)	$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 121.7, 12.0	–

**Tab. 59 :** IR-Absorptionen des zweikernigen Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\mu\text{-OH})\}_2(\mu\text{-O})$  (**97**)

IR-Absorptionsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu$ (OH) = 3148 (breit)
$\nu$ (CH) = 3048, 2960, 2913 (w),
$\delta$ ( $\text{Cp}^*$ ) = 1378 (w)
842 (O-Brücke)
Weitere Banden: 1412, 1249, 1024, 973, 929, 895, 755, 691, 646, 627, 593, 418

Wird der Komplex **97** noch längere Zeit bei Raumtemperatur in Dichlormethan gerührt, so läuft die Reaktion weiter. Ein Teil von **97** spaltet offensichtlich Trimethylsilanol ab, so dass möglicherweise der in Abbildung 108 gezeigte oxoverbrückte Trimethylsilylimino-Halbsandwichkomplex **99** gebildet werden kann.



**Abb. 108:** Trimethylsilanol-Abspaltung bei **97** und Bildung eines Trimethylsilylimido-Komplexes **99**, aus der vermutlich der Nitridokomplex **100** entsteht [127]

Jedenfalls finden sich im IR-Spektrum dieser Reaktionsmischung eine Absorption bei 1410 cm<sup>-1</sup> und im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein Signal bei +17.7 ppm, beides Hinweise auf eine Doppelbindung und somit auf einen Trimethylsilylimido-Liganden. Die restlichen NMR-Signale von Komplex **99** sind in Tabelle 58 aufgeführt. Das eliminierte Trimethylsilanol reagiert wahrscheinlich mit einem weiteren Teil von **97** und baut diesen zu dem einkernigen Halbsandwichkomplex Cp\*TaO(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**89**) ab. Diese Verbindung entsteht auch bei der hydrolytischen Zersetzung des Amido-imido-Halbsandwichkomplexes **88** und konnte massen- und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Wird das Gemisch nun weitere vier Tage bei Raumtemperatur gerührt, so läuft die Reaktion weiter, und es wird schließlich ein trimethylsilylgruppen-freies Endprodukt **100** gebildet, d.h.

---

aus dem oxoverbrückten Komplex **99** kann jetzt noch ein Äquivalent Bis(trimethylsilyl)ether abgespalten werden. Bei dem Endprodukt **100** handelt es sich höchstwahrscheinlich um den in Abbildung 108 gezeigten dreikernigen Nitridokomplex, über dessen Röntgenstrukturanalyse von H. W. Roesky bereits im Jahre 1988 berichtet wurde [127] und der damals ein gewisses Aufsehen erregte, da es sich um den ersten Nitridokomplex handelte, der einen planaren Triaza-trimetalla-Sechsring mit aromatischen Charakter ausbildete. Das gemessene  $^1\text{H}$ -NMR-Signal ist mit dem von H. W. Roesky gefundenen Wert identisch (siehe Tabelle 58).

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

#### 6.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Alle Arbeiten wurden routinemäßig mittels der Schlenkrohrtechnik unter Inertgasatmosphäre (Argon, von Sauerstoffspuren befreit über BTS-Katalysator und getrocknet über Molekularsieb) durchgeführt. Die Schlenkrohre wurden vor der Benutzung im Hochvakuum mittels eines Hochleistungs-Föns ausgeheizt. Sämtliche verwendeten Lösungsmittel wurden getrocknet (Pentan, Hexan, Tetrahydrofuran (THF), Diethylether und Toluol über Na/K-Legierung; Ethanol und Methanol über Molekularsieb; Dichlormethan über Tetraphosphordekoxid) und anschließend in Umlaufapparaturen unter Schutzgas (Argon) destilliert.

Die folgenden Reagenzien waren kommerziell erhältlich:

Acros: Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilylazid

Aldrich: *n*-BuLi, (*n*-Bu)<sub>3</sub>SnCl, 2-Brom-2-buten (cis/trans-Gemisch), [TaBr<sub>5</sub>]<sub>2</sub>, [NbCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>

Fluka: Acetylen-carbonsäureethylester, Acetylen-dicarbon-säure-diethylester, Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester, Methyl-lithium, Trimethylsilylazid, Phenyl-lithium, Bis(trimethylsilyl)amin, Triethylamin, Furfurylmalonsäure-dinitril

Heraeus: [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>

Merck: Li, Ethylacetat, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, KH

Im Labor verfügbar waren: PEt<sub>3</sub>, P(*n*-Bu)<sub>3</sub>, P(*sec*-Bu)<sub>3</sub>, 1,2-Di(*n*-butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan und 1,2-Di(*tert*-Butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan, Tri(cyclohepta-2,4,6-trienylphosphan)



---

Benzonitril, ortho-Amino-benzonitril, 2-Cyano-furan, 2-Cyano-thiophen, Acetonitril, Vinyl-nitril, cis-Propenylnitril, 4-Cyano-pyridin, Ethanthiol, 1,2-Dimercaptobenzol, Triphenyl-phosphan, 1,2-Bis-(Diphenylphosphanyl)-ethan

### 6.1.2 Bestrahlungen und Säulenchromatographie

#### Bestrahlungen

Die Bestrahlungen wurden mit einem Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler TQ 718 (Heraeus, Original Hanau, Leistungsaufnahme 700 W) durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden in Schlenkrohren, die in Kühlwasser (Wassertemperatur 10-16 °C) eingetaucht waren, neben dem Strahler gerührt.

#### Säulenchromatographie

Einige Produktgemische und Produkt/Edukt-Gemische wurden mit Hilfe der Säulenchromatographie getrennt, einzelne Komponenten wurden gereinigt. Das dazu verwendete Kieselgel 60 (Korngröße 0.06 –0.2 mm) der Firma Merck wurde vor Verwendung mehrmals im Hochvakuum bei 400 °C entgast, anschließend mit Argon gesättigt und unter Schutzgas aufbewahrt.

### 6.1.3 Physikalisch-chemische Messungen

#### Infrarotspektroskopie

Die Substanzen wurden als CsI-Preßlinge im Bereich von 4000 –400  $\text{cm}^{-1}$  bzw. als Lösungen in  $\text{CaF}_2$ -Küvetten (Schichtdicke 0.1 cm) im Absorptionsbereich der Azidoliganden ( 2200 – 2000  $\text{cm}^{-1}$  ) vermessen. Es wurde das Gerät FT-Infrarotspektrometer Spektrum 2000 der Firma Perkin Elmer verwendet.

Für die Angabe der Bandenintensitäten in den Spektren werden in den Tabellen folgende Abkürzungen verwendet:

vs	very strong (sehr stark)	w	weak (schwach)
s	strong (stark)	vw	very weak (sehr schwach)
m	medium (mittel)	sh	shoulder (Schulter)

### NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurden die Proben unter Argon abgefüllt und in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser bei 25 °C vermessen. Es wurde das Gerät Bruker ARX 250 verwendet. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben. Verschiebungen zu höheren Frequenzen (tieferem Feld) erhalten ein positives Vorzeichen, bezogen auf folgende Referenzverbindungen:

$^1\text{H}$ (TMS ext.):	$^1\text{H}$ =	100.000 MHz	$\text{CDCl}_3$ , $\delta = 7.24$	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $\delta = 7.15$
$^{13}\text{C}$ (TMS ext.):	$^{13}\text{C}$ =	25.144 MHz	$\text{CDCl}_3$ , $\delta = 77.0$	$\text{C}_6\text{D}_6$ , $\delta = 128.0$

In Zusammenhang mit der NMR-Spektroskopie wurden folgende Abkürzungen verwendet:

$\delta$	chemische Verschiebung	t	Triplet
s	Singulett	dt	Doppeltriplett
d	Dublett	q	Quadruplett
dd	Doppeldublett	dq	Doppelquadruplett
m	Multiplet		
ppm	parts per million	J	Kopplungskonstante
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite		

### Massenspektrometrie

Die EI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisation (Ionisierungsenergie 70 eV) aufgenommen. Die Proben wurden der

Messung als Lösung oder über ein Direkteinlasssystem als Feststoff zugeführt. Felddesorptions-Massenspektren (FD-MS) wurden an einem Gerät des Typs Varian MAT 311 A aufgenommen. Die Berechnung simulierter Isotopenverteilungen erfolgten mit dem Programm FINNIGAN, List Version 7.0. Für die Berechnung der relativen Molekülionen- oder Fragmentionenmassen wurde jeweils das häufigste Isotop als Grundlage verwendet. Zur Angabe der relativen Intensität der Molekülpeaks bzw. der Fragmentionenmassen wurde jeweils der intensivitätsreichste Peak herangezogen.

### Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Wolfgang Milius (Universität Bayreuth) durchgeführt. Zur Messung wurde ein Siemens P4-Röntgenvierkreisdiffraktometer (Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\lambda = 71.073$  pm) verwendet. Die Kristalle befanden sich während der Messung in einer zugeschmolzenen Glaskapillare. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels direkter Methoden auf einem MicroVax II – Rechner mit dem Programmpaket Siemens SHELXTL-Plus (Version 4.2). Für die Verfeinerung nach dem Full-matrix-least-squares-Verfahren wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop gerechnet.

Röntgenstrukturanalysen konnten von insgesamt 5 Verbindungen erhalten werden: [Cp\*TaCl<sub>2</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -O)] (12), [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -O)] (13), [Cp\*NbCl(N<sub>3</sub>)( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\mu$ -O)] (17), [Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>( $\mu$ -N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (21) und Cp\*TaCl<sub>3</sub>[C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)(CO<sub>2</sub>Me)N<sub>2</sub>(NMe)] (42). Die Daten zu den Röntgenstrukturanalysen sind in den Tabellen 60-62 in Kapitel 6.6. zusammengestellt.

## 6.2 Synthese der Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsprodukte wurden entsprechend den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert:

Cp*H	[241]
Cp*Sn( <i>n</i> -Bu) <sub>3</sub>	[38]
Cp*SiMe <sub>3</sub>	[242]
Cp*TaCl <sub>4</sub> (1)	[38]
Cp*TaBr <sub>4</sub> (1c)	[160]
Cp*NbCl <sub>4</sub> (2)	[39]

---

$\text{Cp}^*\text{V}(\text{CO})_4$ ( <b>3</b> )	[35]
$\text{Cp}^*\text{VCl}_3$ ( <b>4</b> )	[153]
$\text{Cp}^*\text{VOCl}_2$ ( <b>4a</b> )	[153]

### 6.3 Synthese der Halbsandwich-Azidokomplexe

#### 6.3.1 Darstellung der Vanadiumkomplexe 5 bis 9

Die Halbsandwich-Azidokomplexe des Vanadiums,  $[\text{Cp}^*\text{VCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**5**),  $[\text{Cp}^*\text{VCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**6**),  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**7**) und  $[\text{Cp}^*\text{V}(\text{N}_3)\text{O}]_2(\mu\text{-O})$  (**8**), wurden von A.M. Dietel synthetisiert [154].  $[\text{Cp}^*\text{VClO}]_2(\mu\text{-O})$  (**9**) wurde von M. Kuhnlein erstmals dargestellt [153].

#### 6.3.2 Darstellung der Niob- und Tantal Komplexe 10 bis 23

Der Oxokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10**) und das entsprechende Hexamethylderivat  $[\text{Cp}^*\text{TaMe}_3]_2(\mu\text{-O})$  (**10a**) wurden von G. L. Geoffroy et al. synthetisiert [40].

Der Dihydroxo-oxo-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) wurde von A. L. Rheingold erhalten, als die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) für einige Tage der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt wurde [41]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch ein abgewandelter Syntheseweg beschritten:

Es wurden 508 mg ( 1,11 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) in 40 ml Dichlormethan gelöst und mit der eineinhalbfachen, stöchiometrischen Menge ( 30  $\mu\text{l}$ , 30 mg, 1.66 mmol) Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 18 h gerührt, danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit Hexan versetzt, im Ultraschallbad umgefällt und schließlich aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 362 mg (0.44 mmol 79 %), zitronengelber Feststoff.

Die Herstellung der beiden sauerstoffverbrückten Halbsandwich-Azidokomplexe  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**) und  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**) kann über zwei verschiedene Wege erfolgen:

Einerseits wurden sie durch Rühren von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid in Dichlormethan unter Anwesenheit von Wasserspuren erhalten.

So entstand Komplex **12**, wenn 180 mg ( 0.400 mmol, 456 g/mol) **1** mit dem fünffachen Überschuss (2 mmol, 0.26 ml) an Trimethylsilylazid 3 h in 40 ml Dichlormethan gerührt wurden.

Verbindung **13** bildet sich, wenn die gleiche Menge  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem zehnfachen Überschuss (4 mmol, 0.52 ml) an Trimethylsilylazid über Nacht in 40 ml Dichlormethan gerührt wird.

Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurden die Rückstände mit Hexan gewaschen, aus Dichlormethan umkristallisiert und getrocknet, Ausbeuten: 98 mg (0.112 mmol, 56 %, Schmp. 207 °C unter Zersetzung) **12** und 113 mg ( 0.128 mmol, 64 %, Schmp. 232 °C unter Zersetzung) **13**.

Eine zielgerichtete Methode für die Darstellung von **12** und **13** ist die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$  (**11**) mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylsilylazid in THF.

So bildete sich Komplex **12**, wenn 244 mg (0.296 mmol, 822 g/mol) **11** mit zwei Äquivalenten (0.592 mmol, 78  $\mu\text{l}$ ) Trimethylsilylazid 18 h in 40 ml absolutem THF bei Raumtemperatur gerührt wurden.

Die Darstellung von **13** erfolgte durch Umsetzung von 180 mg (0.218 mmol, 822 g/mol) **11** mit vier Äquivalenten (0.872 mmol, 114  $\mu\text{l}$ ) Trimethylsilylazid in 50 ml siedendem absoluten THF bei 67 °C. Die Reaktionszeit betrug auch hier 18 h.

Aufarbeitung siehe oben. Ausbeuten: 181 mg ( 0.207 mmol, 70 %, Schmp. 207 °C unter Zersetzung ) **12** und 151 mg (0.170 mmol, 78 %, Schmp. 232 °C unter Zersetzung) **13**.

Auch für die Herstellung des sauerstoffhaltigen Azidokomplexes **14** mit der mutmaßlichen Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{O})(\text{N}_3)]_4$  gibt es zwei Möglichkeiten:

Zum einen kann **14** aus  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) gewonnen werden. Dazu wurden 118 mg (0.260 mmol, 456 g/mol) **1** in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit einem vierzigfachen Überschuss (676 mg, 10.4 mmol) an nicht wasserfreiem  $\text{NaN}_3$  versetzt. Die so entstandene Suspension wurde anschließend 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Gemisch im Hochvakuum

zur Trockne gebracht, wieder mit Dichlormethan aufgenommen und zur Abtrennung von entstandenem NaCl und überschüssigem NaN<sub>3</sub> über Filterflocken filtriert. Das Filtrat wurde wieder zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Hexan gewaschen und mit Hilfe eines Ultraschallbades umgefällt. Ausbeute: 97 mg (0.059 mmol, 91 %), blassgelber Feststoff.

Andererseits kann **14** auch durch Umsetzung von [Cp\*TaCl<sub>2</sub>(μ-OH)]<sub>2</sub>(μ-O) (**11**) mit einem vierzigfachen Überschuss an wasserfreiem NaN<sub>3</sub> dargestellt werden. Dazu wurden 573 mg (0.695 mmol) **11** und 1,807 g (27.8 mmol) NaN<sub>3</sub> in 50 ml Dichlormethan ebenfalls 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung siehe oben, Ausbeute: 478 mg (0.292 mmol, 84 %), blassgelber Feststoff, Schmp. 210 °C (Zers.).

Der sauerstofffreie Tri(azido)-Halbsandwichkomplex des Niobs, [Cp\*NbCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**15**), konnte durch Umsetzung von Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**) mit Trimethylsilylazid in absolut wasserfreiem Dichlormethan dargestellt werden. Es wurden 2.52 g (6.81 mmol, 368 g/mol) **2** in 250 ml Dichlormethan gelöst und mit einem zehnfachen Überschuss (68 mmol, 9.0 ml) Trimethylsilylazid versetzt. Das Gemisch wurde dann 18 h bei 40 °C (siedendes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) gerührt. Danach wurden Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylsilylazid im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert, Ausbeute: 1.78 g (2.29 mmol, 67 %), dunkelroter Feststoff, Zers. ab 150 °C unter N<sub>2</sub>-Entwicklung.

Der sauerstofffreie Tetra(azido)-Halbsandwichkomplex des Niobs, [Cp\*Nb(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**16**) wurde durch Reaktion von Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**) mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid erhalten. Es wurden 255 mg (0.689 mmol, 368 g/mol) **2** in 40 ml absolut wasserfreiem Toluol und 2 ml absolutem THF gelöst und mit 1.8 ml (13.7 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Das Gemisch wurde 3 d in Toluol am Rückfluss (110°C) erhitzt, danach wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylsilylazid abgezogen, der Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen, zweimal am Ultraschallbad in Hexan umgefällt und aus Dichlormethan umkristallisiert, Ausbeute: 158 mg (0.200 mmol, 58 %), schwarzer, mikrokristalliner Feststoff, Zers ab 137 °C unter N<sub>2</sub>-Entwicklung.

Der sauerstoffhaltige Azidokomplex des Niobs, [Cp\*NbCl(N<sub>3</sub>)(μ-N<sub>3</sub>)]<sub>2</sub>(μ-O) (**17**), wurde prinzipiell nach der gleichen Vorschrift erhalten, die auch zur Synthese der sauerstofffreien Spezies **15** angewendet wurde, es wurde allerdings noch eine stöchiometrische Menge an

---

Wasser hinzugefügt. Es wurden 180 mg (0.489 mmol, 368 g/mol) Cp\*NbCl<sub>4</sub> (**2**) und 644 µl (4.89 mmol, 115.22 g/mol, d = 0.876) Trimethylsilylazid sowie 4.4 µl (0.245 mmol) Wasser eingesetzt. Ausbeute: 109 mg (0.154 mmol, 63 %), orangeroter Feststoff, Zers. ab 173 °C unter N<sub>2</sub>-Entwicklung.

Zur Synthese des sauerstofffreien Mono(azido)-trichloro-Halbsandwichkomplexes des Tantal, [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(µ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**18**), wurden 115 mg (0.250 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit der stöchiometrischen Menge (35 µl, 0.250 mmol) an Trimethylsilylazid in 15 ml Pentan 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan mit Hexan ausgefällt. Die Ausbeute konnte in diesem Fall nicht bestimmt werden, da bereits der Di(azido)-Komplex **19** in nicht unerheblichen Mengen mitgebildet worden war, eine säulenchromatographische Aufarbeitung war nicht möglich, da die Verbindung an Silicagel zerstört wird.

Der sauerstofffreie Di(azido)-dichloro-Halbsandwichkomplex [Cp\*TaCl<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)(µ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**19**) wurde durch Umsetzung von 169 mg (0.370 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit dem fünffachen Überschuss (250 µl, 1.850 mmol) an Trimethylsilylazid in 20 ml Dichlormethan dargestellt. Das Reaktionsgemisch wurde 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Trimethylsilylazid im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan versetzt, zweimal mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 106 mg (0.113 mmol, 61 %), gelber Feststoff, Schmp. 144 °C (Zers.).

Die Synthesevorschrift für den Tri(azido)-Halbsandwichkomplex [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(µ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**20**) entspricht vollständig derjenigen des entsprechenden Niobkomplexes [Cp\*NbCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(µ-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**15**).

Es wurden 110 mg (0.240 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und 300 µl (2,40 mmol) Trimethylsilylazid eingesetzt. Ausbeute: 79 mg (0.083 mmol, 69 %), orangegelber Feststoff, Schmp. 137 °C unter N<sub>2</sub>-Entwicklung.

Auch die Synthesevorschrift für den Tetra(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**) ist derjenigen für den entsprechenden Niobkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**16**) analog.

Hier wurden 189 mg (0.413 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 1.08 ml (8,26 mmol) Trimethylsilylazid eingesetzt. Ausbeute: 105 mg (0.108 mmol, 52 %), ockergelber Feststoff, Schmp. ab 170 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

Zur Herstellung des Trimethylderivates von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**),  $\text{Cp}^*\text{TaMe}_3\text{Cl}$  (**1a**), wurde zunächst eine Suspension von 1.62 g (3.54 mmol) an (**1**) in 100 ml Ether hergestellt und mit Hilfe eines Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Dann wurden mit Hilfe einer Einwegspritze 6.64 ml einer 1.6 -molaren etherischen Lösung von Methyllithium (MeLi) hinzugefügt, das entspricht der dreifachen Menge. Anschließend wurde das Trockeneisbad entfernt und das Reaktionsgemisch wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich das ausgefallene LiCl abgesetzt hatte, wurde die überstehende, gelbe Etherlösung abdekantiert, das Lösungsmittel wurde mit Hilfe einer Membranpumpe abgezogen und der Rückstand wurde in Hexan mit Hilfe eines Ultraschallbades zweimal umgefällt. Ausbeute: 1.19 g (3.01 mmol, 85 %), orangegelber Feststoff, Zers. ab 110 °C unter  $\text{CH}_4$ -Entwicklung.

Bei der Herstellung des Triphenylderivates  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3\text{Cl}$  (**1b**) ist die Vorgehensweise analog. Anstelle von Ether wurde aber Hexan verwendet. Es wurden 687 mg (1.507 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 2.26 ml (4.520 mmol) einer 2-molaren Ether/Hexanlösung von Phenyllithium (PhLi) eingesetzt. Ausbeute: 631 mg (1.085 mmol, 72 %), blassgelber Feststoff, Schmp. 132 °C (Zers.).

Zur Herstellung des Mono(azido)-trimethyl-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) wurden 398 mg ( 1.005 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaMe}_3\text{Cl}$  (**1a**) in 15 ml Dichlormethan gelöst und mit einem fünffachen Überschuss (0.66 ml, 5.025 mmol) an Trimethylsilylazid versetzt; das Gemisch wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Hexan zweimal mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt. Ausbeute: 235 mg (0.583 mmol, 58 %), orangegelber Feststoff, Zers. ab 121 °C unter  $\text{CH}_4$ -Entwicklung.

Bei der Synthese des Mono(azido)-triphenyl-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$  (**23**) wurde in analoger Weise verfahren. Es wurden 291 mg (0.500 mmol) und 0.60 ml ( 5 mmol)



Trimethylsilylazid eingesetzt. Ausbeute: 247 mg (0.420 mmol, 84 %) als blassgelber Feststoff.

### 6.3.3 Synthese der Tantal Komplexe 24 bis 27

Zur Synthese des Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)(\text{SCH}_2\text{CH}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**24**) wurden 215 mg (0.230 mmol, 940 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2\text{N}_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit vier Äquivalenten (0.960 mmol, 62 g/mol,  $d = 1.12$ , 71.8  $\mu\text{l}$ ) Ethanthiol versetzt. Anschließend wurde 1 ml Triethylamin hinzugefügt, um entstehendes HCl als  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  auszufällen, wobei sich die anfänglich gelbe Lösung rasch dunkelviolettfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde dann noch 18 h gerührt. Danach wurde ausgefallenes Triethylammoniumchlorid vom gewünschten Reaktionsprodukt **24** mittels Säulenchromatographie abgetrennt. Das Lösungsmittel des Eluats wurde im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Hexan aufgenommen, mehrmals mit Hilfe eines Ultraschallbades umgefällt und schließlich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 115 mg (0.110 mmol, 48%), dunkelvioletter, mikrokristalliner Feststoff, Zers. ab 160 °C.

Bei der Darstellung des Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{S}_2)$  (**25**) wurde analog verfahren. Es wurden 162 mg (0.172 mmol, 940 g/mol) **19** und zwei Äquivalente (0.334 mmol, 142 g/mol, 49 mg,  $d = 1.236$ , 39.6  $\mu\text{l}$ ) der bifunktionellen Verbindung 1,2-Dimercapto-benzol eingesetzt. Ausbeute: 98 mg (0.182 mmol, 53 %), dunkelvioletter Feststoff, Schmp. 123 °C (Zers.).

Zur Darstellung von  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_2)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**26**) wurden 228 mg (0.239 mmol, 954 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) und 2 Äquivalente (92 mg, 0.478 mmol, 192 g/mol)  $\text{LiPPh}_2$  in 40 ml THF gelöst und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und über ausgeheizte Filterflocken filtriert, um das mitentstandene Lithiumchlorid abzutrennen. Das Dichlormethan wurde im Hochvakuum abgetrennt, der Rückstand mit Hexan am Ultraschallbad umgefällt und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 174 mg (0.139 mmol, 58 %), ockergelber Feststoff, Zers. ab 181 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

Zur Synthese von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2[(\text{SiMe}_2)_2(\text{N}t\text{-Bu})_2]$  (**27**) wurden zunächst 150  $\mu\text{l}$  (0.410 mmol,  $d = 0,77$ ) des zweizähligen Diamins 1,2-Di(*tert*-butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan in Hexan gelöst und mit 0.51 ml (0.820 mmol) einer 1.6-molaren Hexanlösung von *n*-Butyllithium versetzt. Dieses Gemisch wurde ca. 2 h gerührt, danach war keine Entwicklung von *n*-Butan mehr festzustellen, die Dilithierungsreaktion war abgeschlossen. Diese Hexanlösung, die das Dilithiumderivat des Amido-Chelatliganden enthielt, wurde anschließend zu einer Hexansuspension von 193 mg (0.205 mmol, 940 g/mol) des Di(azido)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**) hinzugefügt, und das Gemisch wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde danach über ausgeheizte Filterflocken filtriert, um ausgefallenes Lithiumchlorid abzutrennen. Dann wurde das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 149 mg (0.226 mmol, 55 %), gelber Feststoff, Zers. ab 154 °C.

#### 6.4 Synthese der Tetrazolato und Triazolato-Komplexe 28 - 51

##### 6.4.1 Darstellungen ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) und $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$ (**22**)

Zur Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{C}(\text{Me})\text{N}_4)_2$  (**28**) wurden 167 mg (0.176 mmol, 954 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in 25 ml Acetonitril gelöst und 32 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Acetonitril im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 77 mg (0.137 mmol, 39 %), zitronengelber Feststoff, Zers. ab 143 °C.

Bei der Darstellung der Komplexe **29** bis **31** wurde in ähnlicher Weise verfahren.

Zur Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{C}(\text{Ph})\text{N}_4)_3$  (**29**) wurden 141 mg (0.155 mmol, 954 g/mol) **20** in 10 ml Benzonitril gelöst und 20 h bei 110 °C gerührt. Bei der Aufarbeitung blieb in diesem Fall allerdings ein selbst in THF unlöslicher Rückstand, der nicht charakterisiert werden konnte, so dass die Ausbeute des gewünschten, hellgelben Produktes mit 35 mg (0.044 mmol, 14 %) sehr niedrig war, Zers. ab 154 °C.

Zur Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{C}(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{N}_4]_3$  (**30**) wurden 147 mg (0.155 mmol, 954 g/mol) **20** in 20 ml Vinylnitril gelöst und 20 h bei 90 °C gerührt, auch hier blieb bei der Aufarbeitung ein unlöslicher Rückstand, Ausbeute: 34 mg (0.053 mmol, 17 %), hellgelber Feststoff, Schmp. 132 °C (Zers.).

Zur Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{C}(\text{CH}=\text{CHMe})\text{N}_4]_3$  (**31**) wurden 153 mg (0.161 mmol, 954 g/mol) **20** in 20 ml cis-Propenylnitril gelöst und 20 h bei 110 °C gerührt, auch hier war die Ausbeute des hellgelben Produktes aufgrund eines nicht charakterisierbaren, unlöslichen Rückstandes sehr niedrig, sie betrug lediglich 39 mg (0.058 mmol, 18 %), Schmp. 144 °C (Zers.).

Zur Darstellung des Komplexes  $\text{Cp}^*\text{TaMe}_3(\text{C}(\text{Ph})\text{N}_4)$  (**32**) wurden 224 mg (0.556 mmol) von  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Me}_3$  (**22**) und vier Äquivalente ( 2.44 mmol,  $d = 1.005$ , 228  $\mu\text{l}$ ) Benzonnitril in 10 ml Toluol gelöst und 24 h bei 110 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Benzonnitril im Hochvakuum entfernt, und es wurde weiter aufgearbeitet wie bei **28** beschrieben. Ausbeute: 163 mg (0.323 mmol, 58 %), kräftig gelber Feststoff, Zers. ab 132 °C unter  $\text{CH}_4$ -Entwicklung.

Zur Darstellung der Verbindung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)\text{N}_4](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**33**) wurden 112 mg (0.118 mmol, 954 g/mol) **20** und ein vierfacher Überschuss ( 0.472 mmol, 118.14 g/mol, 56 mg) an *ortho*-Amino-benzonnitril in 6 ml Toluol und 4 ml THF gelöst und 8 d bei ca. 90°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Anschließend wurden die Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet; die angegebenen Lösungsverhältnisse wurden vorher durch Dünnschichtchromatographie ermittelt. Ausbeute: 44 mg (0.037 mmol, 31 %), gelber Feststoff, Zers. ab 168 °C.

### Säulenchromatographie:

1. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan = 1 : 1, Edukt **20**
2. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : Hexan > 1 : 1, überschüssiges *o*-Amino-benzonnitril
3. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : THF = 10 : 1, Produkt **33**

Zur Darstellung der Verbindung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)[\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{N}_4](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**34**) wurden 195 mg (0.206 mmol, 954 g/mol) **20** und ein vierfacher Überschuss (0.824 mmol, 104.11 g/mol, 86 mg) an *para*-Cyano-pyridin in 4 ml heißem Toluol gelöst und 6 d bei 110°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet; die angegebenen Lösungsmittelverhältnisse wurden vorher durch Dünnschichtchromatographie ermittelt. Ausbeute: 93 mg (0.080 mmol, 39 %), gelber Feststoff, Schmp. 167 °C (Zers.).

#### Säulenchromatographie:

1. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : THF = 100 : 1, überschüssiges *p*-Cyano-pyridin
2. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : THF = 18 : 1 - 15 : 1, Produkt **34**
3. Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : THF = 2 : 1, nicht charakterisierbares Gemisch

Zur Synthese des Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)[\text{C}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{N}_4](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**35**) wurden 147 mg (0.155 mmol, 954 g/mol) **20** und vier Äquivalente (3.1 mmol, 93.9 g/mol, 291 mg,  $d = 1.064$ , 0.27 ml) 2-Cyano-furan in 5 ml heißem Toluol gelöst und 1 d bei 110°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel und überschüssiges 2-Cyano-furan am Hochvakuum abgezogen, und der Rückstand wurde auch hier säulenchromatographisch aufgearbeitet; die angegebenen Lösungsmittelverhältnisse wurden vorher durch Dünnschichtchromatographie optimiert. Ausbeute: 96 mg (0.084 mmol, 54 %), gelber Feststoff, Schmp. 151 °C (Zers.).

#### Säulenchromatographie:

- 1 Fraktion:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  : THF = 20 : 0.2 – 0.4, Produkt **35**

Zur Herstellung des Halbsandwichkomplexes  $\{[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}_4\text{C-CCN=CH-C}_4\text{H}_3\text{O})]-[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_3(\text{N}_4\text{C-CCN=CH-C}_4\text{H}_3\text{O})]\}$  (**36**) wurden 108 mg (0.113 mmol, 954 g/mol) **20** und ein vierfacher Überschuss (0.452 mmol, 144.13 g/mol, 65 mg) an Furfurylmalonsäuredinitril in 5 ml THF gelöst und 5 d bei 67°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand wurde säulenchromatogra-

phisch aufgearbeitet, die angegebenen Lösungsmittelverhältnisse waren vorher durch Dünnschichtchromatographie ermittelt worden. Ausbeute: 55 mg (0.044 mmol, 39 %), gelber Feststoff, Zers. ab 208 °C.

#### Säulenchromatographie:

1. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hexan = 1 : 1, Edukt **20**
2. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, überschüssiges Furfurylmalonsäuredinitril
3. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : THF = 100 : 1, Produkt **36**
4. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : THF = 5 : 1, nicht charakterisierbares Gemisch

Zur Synthese des Halbsandwichkomplexes [Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>4</sub>C-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)][Cp\*TaCl(N<sub>3</sub>)(N<sub>4</sub>C-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)](μ-N<sub>3</sub>) (**37**) wurden 176 mg (0.184 mmol, 954 mmol) **20** und ein zwanzigfacher Überschuss ( 3.68 mmol, 109.15 g/mol, 291 mg, d = 1.172, 0.34 ml) an 2-Cyano-thiophen in 15 ml THF gelöst und 1 d bei 67°C gerührt. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Anschließend wurde das Lösungsmittel und überschüssiges 2-Cyano-thiophen am Hochvakuum abgezogen und der Rückstand wurde auch hier säulenchromatographisch aufgearbeitet. Ausbeute: 82 mg (0.070 mmol, 38 %), gelber Feststoff, Zers. ab 191 °C.

#### Säulenchromatographie:

1. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hexan = 1 : 1, Edukt **20**
2. Fraktion: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : THF = 5 : 1, Produkt **37**
3. Fraktion CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : THF = 1 : 1, nicht charakterisierbare Nebenprodukte

Zur Darstellung des Komplexes Cp\*Ta[C(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S)N<sub>4</sub>]Me<sub>3</sub> (**38**) wurden 197 mg (0.489 mmol) Cp\*Ta(N<sub>3</sub>)Me<sub>3</sub> (**22**) und zehn Äquivalente ( 4.89 mmol, 109.15 g/mol, d = 1.172, 0.46 ml) 2-Cyano-thiophen in 10 ml Toluol gelöst und 24 h bei 110 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel und überschüssiges 2-Cyano-thiophen im Hochvakuum entfernt und es wurde weiter aufgearbeitet wie für **28** beschrieben. Ausbeute: 155 mg (0.303 mmol, 62 %), orangegelber Feststoff, Zers. ab 160 °C unter CH<sub>4</sub>-Entwicklung.

Zur Synthese des Di(azido)-triazolato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_3(\text{NMe})]$  (**39**) wurden 122 mg (0.128 mmol, 954 g/mol) **20** in 20 ml Dichlormethan gelöst und mit dem sechsfachen Überschuss (0.768 mmol, 142.11 g/mol,  $d = 1.16$ , 90  $\mu\text{l}$ ) an Acetylen-dicarbon-säure-dimethylester versetzt. Dieses Gemisch wurde anschließend 22 h bei 42 °C gerührt. Danach wurden der überschüssige Ester und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mehrere Male mit Hexan gewaschen, mit Hexan aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgefällt und schließlich aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 91 mg (0.125 mmol, 49 %), oranger Feststoff, Schmp. 138 °C (Zers.).

Bei der Darstellung des Triphenyl-monotriazolato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{Ta}[\text{C}_2\text{N}_3(\text{CO}_2\text{Me})_2]\text{Ph}_3$  (**49**) wurde analog verfahren. Es wurden 175 mg (0.295 mmol, 589 g/mol) des Monoazids  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)\text{Ph}_3$  (**23**) mit 0.22 ml (1.770 mmol) Acetylendicarbon-säure-dimethylester versetzt. Ausbeute: 114 mg (0.156 mmol, 53 %), orangegelber Feststoff, Schmp. 154 °C (Zers.).

#### 6.4.2 Synthesen ausgehend von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ (**1**) und $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})]_2(\mu\text{-O})$ (**11**)

##### Reaktionen mit den silylierten Triazolen **40**, **41** und **44**

Zur Herstellung des Triazolato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**42**) wurden 160 mg (0.351 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und die stöchiometrische Menge (0.351 mmol, 257.09 g/mol, 90 mg) an 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) mit 30 ml Hexan versetzt. Diese Suspension wurde 18 h bei 67 °C gerührt. Anschließend wurde das Hexan vom ausgefallenen Produkt mittels Dekantieren abgetrennt. Der Feststoff wurde nochmals mit Hexan versetzt, mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und schließlich aus THF umkristallisiert. Ausbeute: 181 mg (0.298 mmol, 85 %), leuchtend gelber Feststoff, Schmp. 128 °C (Zers.).

Völlig analog wurde bei der Synthese von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NEt})]$  (**43**) verfahren. Es wurden 236 mg (0.518 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 148 mg (0.518 mmol, 285.09 g/mol) 4,5-Di(ethoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**41**) eingesetzt. Ausbeute: 269 mg (0.425 mmol, 82 %), leuchtend gelber Feststoff, Schmp. 145 °C (Zers.).

Auch die Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}(\text{H})\text{C}(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NEt})]$  (**46**) verläuft analog. Es wurden 165 mg (0.361 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 77 mg (0.361 mmol, 213.09 g/mol) 5-Ethoxycarbonyl-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**44**) eingesetzt. Ausbeute: 132 mg (0.235 mmol, 65 %), hellgelber Feststoff, Schmp. 134 °C (Zers.).

Die Herstellung des dinuklearen Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3]\}_2$  (**48**) verlief nach dem gleichen Schema. Dazu wurden 188 mg (0.229 mmol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**11**) und die stöchiometrische Menge (118 mg, 0.457 mmol) an 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) eingesetzt. Ausbeute: 172 mg (0.156 mmol, 68 %), blassgelber Feststoff, Schmp. 189 °C (Zers.).

Zur Synthese des zweikernigen Tri(azido)-monotriazolato-Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**47**) wurden 160 mg (0.168 mmol) **20** mit 2 Äquivalenten (86 mg, 0.336 mmol) an 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) umgesetzt. Aufarbeitung analog Verbindung **42**. Ausbeute: 124 mg (0.099 mmol, 59 %), orangegelber Feststoff. Zers. ab 178 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

#### Spektroskopische Daten von $\{\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3](\mu\text{-N}_3)\}_2$ (**47**):

**$^1\text{H-NMR}$** :  $\delta$  [gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ] = 2.34 (s), Integral 1 (Cp\*); 3.98 (s), Integral 0.40 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$** :  $\delta$  [gemessen in  $\text{CDCl}_3$ ] = 11.9 (Cp\*), 53.0 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 124.0 (Cp\*), 144.7 ( $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ ), 160.2 ( $\text{CCO}_2\text{Ta}$ ).

**IR** [ $\text{cm}^{-1}$ , CsI]: 2959 m (C-H); 2133 m (brückenständiger Azidoliganden); 2113, 2090 m (terminale Azidoliganden); 1729 s (C=O); 1438, 1326 m (Ring-schwingung); 1269 s (C-O); 1143, 1041, 895, 804, 749, 679, 646.

Zur Darstellung des Bis(triazolato)-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})][\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3]$  (**51**) wurden 140 mg (0.231 mmol, 605 g/mol) des Monotriazolato-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**42**) mit 43 mg (0.231 mmol, 185 g/mol) 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1,2,3-triazol (**50**) in 30 ml THF gelöst, das Gemisch wurde mit 1 ml Triethylamin als Hilfsbase versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand

mehrmals mit einem 1:1-Gemisch an Hexan und THF ausgewaschen, um das gewünschte Produkt **51** vom mitgebildeten Triethyl-ammoniumchlorid zu trennen. Die Waschlösungen wurden vereinigt, die Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde in Hexan mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und schließlich aus THF kristallisiert. Ausbeute: 84 mg (0.111 mmol, 48 %), leuchtend oranger Feststoff, Schmp. 164 °C ( Zers.).

**Spektroskopische Daten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_2[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})][\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2\text{N}_3]$  (**51**):**

**$^1\text{H-NMR}$ :**  $\delta$  [ gemessen in  $\text{CDCl}_3$  ] = 2.54 (s), Integral 1 (  $\text{Cp}^*$ ); 3.89 (s), Integral 0.40 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , nicht sauerstoff-koordinierter Triazolring); 4.01 (s), Integral 0.21 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , sauerstoff-koordinierter Triazolring); 4.44 s, Integral 0.20 (  $\text{NCH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :**  $\delta$  [gemessen in  $\text{CDCl}_3$  ] = 13.0 ( $\text{Cp}^*$ ), 40.0 ( $\text{NCH}_3$ ), 53.0 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , nicht sauerstoff-koordinierter Triazolring ), 54.0 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , sauerstoff-koordinierter Triazolring );  
132.9 ( $\text{Cp}^*$ ); 133.5 (  $\text{CCO}_2\text{CH}_3$ , sauerstoff-koordinierter Triazolring ),  
138.2 (  $\text{C-CO}_2\text{CH}_3$ , nicht sauerstoff-koordinierter Triazolring); 140.1( $\text{CCO}_2\text{Ta}$ , sauerstoff-koordinierter Triazolring); 157.4, 161.0, 161.4 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ , sauerstoff-koordinierter Triazolring und nicht sauerstoff-koordinierter Triazolring sowie  $\text{CO}_2\text{Ta}$  ).

**IR** [ $\text{cm}^{-1}$ , CsI] : 2966, 2857 m ( C-H ) ; 1765, 1744, 1720 s (C=O); 1524, 1441, 1390 s (Ring-schwingungen); 1307,1192 s (C-O); 1083, 991, 951, 838, 808, 772, 677, 570, 512.

## 6.5 Synthesen der Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe

### 6.5.1 Darstellung der Komplexe **52** bis **54** aus $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$ (**20**) mittels der Staudinger-Reaktion

Zur Synthese des Di(azido)-monophosphoraniminato-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) wurden 260 mg (0.272 mmol, 954 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) und ein zehnfacher Überschuss (713 mg, 2.72 mmol, 262 g/mol) an Triphenylphosphan in 30 ml THF



gelöst, und die Reaktionslösung wurde 1.5 h bei Raumtemperatur bestrahlt. Nachdem sich kein Gas mehr entwickelte, wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der Rückstand wurde sechsmal mit siedendem Hexan gewaschen, um das überschüssige Triphenylphosphan zu entfernen. Danach wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und mit Hexan ausgefällt. Schließlich wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  umkristallisiert. Ausbeute: 259 mg (0.182 mmol, 67 %), hellgelber Feststoff, Zers. ab 170 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

Bei der zweiten Möglichkeit zur Synthese von **52** wurden 121 mg (0.128 mmol) **20** und ein zwanzigfacher Überschuss (739 mg, 2.82 mmol) an Triphenylphosphan in 8 ml heißem Toluol gelöst. Es wurde 1 d bei 110 °C gerührt, und die Reaktion wurde IR-spektroskopisch anhand der Intensitäten der Azidbanden beobachtet. Die Aufarbeitung ist dem ersten Verfahren analog. Ausbeute: 87 mg (0.061 mmol, 48 %), hellgelber Feststoff, Zers. ab 170 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

Zur Herstellung des Tris(triphenyl)-phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) wurden 126 mg (0.132 mmol, 954 g/mol) **20** mit einem zwanzigfachen Überschuss (692 mg, 1.64 mmol) an Triphenylphosphan in 8 ml Toluol und 2 ml THF gelöst. Die Lösung wurde 6 d bei ca. 90 °C gehalten und gleichzeitig IR-spektroskopisch beobachtet. Aufarbeitung wie bei **52**, Ausbeute: 178 mg (0.151 mmol, 57 %), farbloser Feststoff, Zers. ab 185 °C.

Zur Herstellung des Di(azido)-mono(tricyclohepta-2,4,6-trienyl-phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)[\text{N}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3](\mu\text{-N}_3)\}_2$  (**54**) wurden 217 mg (0.227 mmol, 954 g/mol) **20** mit einem dreifachen Überschuss (207 mg, 304.0 g/mol, 0.681 mmol) an Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienylphosphan in 15 ml THF gelöst und 5 d unter IR-spektroskopischer Beobachtung bei 67 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **52**, Ausbeute: 243 mg (0.161 mmol, 71 %), blassgelber Feststoff, Zers. ab 202 °C.

### 6.5.2 Darstellung der Komplexe **59** bis **64** durch Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$ (**1**) mit den N-silylierten Phosphaniminen **55**, **57**, **58** und **62**

Zur Synthese des Trichloro-triphenylphosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PPh}_3)$  (**59**) wurden 170 mg (0.373 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und ein Äqui-

valent (130 mg, 0.373 mmol, 349.06 g/mol) N-Trimethylsilyl-triphenylphosphanimin (**55**) in 20 ml THF gelöst und 18 h bei 67 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde dreimal in Hexan mit Hilfe des Ultraschallbads umgefällt und aus Dichlormethan/THF umkristallisiert. Ausbeute: 190 mg (0.272 mmol, 73 %), gelbgrüner Feststoff, Schmp. 131 °C (Zers.).

Zur Synthese des Trichloro-tri(*n*-butyl)phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes Cp\*TaCl<sub>3</sub>[N=P(*n*-Bu)<sub>3</sub>] (**60**) wurden 162 mg (0.356 mmol, 456 g/mol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und 103 mg (0.356 mmol, 289.06 g/mol) N-Trimethylsilyl-tri(*n*-butyl)phosphanimin (**57**) in 60 ml Hexan suspendiert und 18 h bei 67 °C gerührt. Nach Absitzen des Niederschlages wurde das Lösungsmittel abdekantiert, der Niederschlag wurde dreimal mit Hexan gewaschen und aus Dichlormethan/THF umkristallisiert. Ausbeute: 179 mg (0.281 mmol, 79 %) als leuchtend gelber Feststoff, Zers. ab 124 °C.

Zur Synthese des Trichloro-tri(*sec*-butyl)phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes Cp\*TaCl<sub>3</sub>[N=P(*sec*-Butyl)<sub>3</sub>] (**61**) wurden 205 mg (0.450 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und 130 mg (0.450 mmol, 289.06 g/mol) N-Trimethylsilyl-tri(*sec*-butyl)phosphanimin (**58**) in 30 ml THF gelöst und 1 h bei 67 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **59**. Ausbeute: 210 mg (0.329 mmol, 73 %), leuchtend gelber Feststoff, Zers. ab 135 °C.

Von den beiden Komplexen Cp\*TaCl<sub>2</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**63**) und Cp\*Ta[(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**63a**) wurde lediglich Gemische erhalten, die sich nicht säulenchromatographisch trennen ließen, da die Substanzen durch das Kieselgel zerstört wurden. Deshalb konnten auch keine Ausbeuten bestimmt werden

#### Es wurden eingesetzt:

218 mg (0.478 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und 274 mg (0.478 mmol, 572.12 g/mol) 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) (1 Äquivalent), in 30 ml THF gelöst und 5 min bei 67 °C gerührt.

171 mg (0.375 mmol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und 429 mg (0.750 mmol, 572.12 g/mol) 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) (2 Äquivalente), in 30 ml THF gelöst und 18 h bei Raumtemperatur gerührt.

Die Aufarbeitung erfolgte in beiden Fällen wie bei **59**, es entstanden hellgelbe Feststoffe.

Zur Herstellung des Komplexes Cp\*TaCl[(CH<sub>2</sub>)(N=PPh<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>(N=PPh<sub>3</sub>) (**64**) wurden 148 mg (0.212 mmol, 697 g/mol) Cp\*TaCl<sub>3</sub>(N=PPh<sub>3</sub>) (**59**) und ein Äquivalent 1,2-Bis(N-trimethylsilyl-diphenylphosphanimino)-ethan (**62**) (121 mg, 0.212 mmol, 572.12 g/mol) in 30 ml THF gelöst und 4 h bei 67 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **59**. Ausbeute: 134 mg (0.127 mmol, 60 %), blassgelber Feststoff, Zers. ab 118 °C.

### 6.5.3 Darstellung der Komplexe **70** bis **78** durch Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit den Phosphaniminen **65** bis **69**

Zur Synthese des phosphoraniminato-verbrückten Halbsandwichkomplexes [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(μ-N=PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**70**) wurden 125 mg (0.274 mmol, 456 g/mol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und ein Äquivalent (76 mg, 0.274 mmol, 277 g/mol) Triphenylphosphanimin (**65**) in 30 ml THF gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit einem Gemisch Hexan/THF ausgewaschen, so dass lediglich das farblose Triethylammoniumchlorid zurückblieb. Danach wurde die orange Waschlösung am Hochvakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand wurde in Hexan aufgeschlämmt, mehrmals mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und schließlich aus Dichlormethan/THF umkristallisiert. Ausbeute: 119 mg (0.085 mmol, 62 %), oranger Feststoff, Zers. ab 140 °C.

#### Spektroskopische Daten von [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(μ-N=PPh<sub>3</sub>)]<sub>2</sub> (**70**):

<sup>1</sup>H-NMR [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 2.59 (s) (Cp\*); 7.60 (m) (Phenylreste)

<sup>13</sup>C-NMR [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 13.7 (s) (Cp\*); 128.4 (d), (C<sup>o</sup>), <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-C<sup>13</sup>C) = 13 Hz;  
132.4 (s), (C<sup>m</sup>); 132.9 (s), (C<sup>p</sup>); 133.3 (breit), (Cp\* und C<sup>i</sup>).

<sup>31</sup>P-NMR [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 43.8 (breit).

---

**IR** [ $\text{cm}^{-1}$ , CsI]: 2992, 2966, 2917 w (C-H); 1439 m (Phenylreste); 1382 m (Cp\*); 1262 m; 1119 m (N=PPh<sub>3</sub>); 1094, 1074, 1027, 724, 695, 643, 595, 544, 476, 425.

Bei der Synthese der Komplexe **71** bis **75** und **78** wurde die Aufarbeitung analog durchgeführt. Lediglich das Mischungsverhältnis Hexan/THF wurde aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten der Reaktionsprodukte variiert.

Zur Synthese des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) wurden 148 mg (0.325 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 43 mg (0.325 mmol, 133 g/mol) Triethylphosphanimin (**66**) in 30 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Triethylamin wurde das Reaktionsgemisch 20 h bei 67 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **70**. Ausbeute: 148 mg (0.134 mmol, 82 %), oranger Feststoff, Schmp. 174 °C (Zers.).

Zur Synthese des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**72**) wurden 181 mg (0.397 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 86 mg (0.397 mmol, 217.06 g/mol) Tri(*n*-butyl)phosphanimin (**67**) in 40 ml THF gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Aufarbeitung wie bei **70**. Danach wurde die Reaktionslösung 20 h am THF-Rückfluss (67 °C) gerührt. Ausbeute: 215 mg (0.169 mmol, 85 %), oranger Feststoff, Zers. ab 155 °C.

Zur Synthese des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\mu\text{-N}=\text{P}(\textit{sec}\text{-Bu})_3]\}_2$  (**73**) wurden 140 mg (0.307 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 67 mg (0.307 mmol, 217.06 g/mol) Tri(*sec*-Butyl)phosphanimin (**68**) in 30 ml THF gelöst und es wurde 1 ml Triethylamin hinzugefügt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei **70**. Ausbeute: 108 mg (0.085 mmol, 55 %), oranger Feststoff, Zers. ab 159 °C.

Zur Synthese des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaBr}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**74**) wurden 258 mg (0.406 mmol, 632 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaBr}_4$  (**1c**) und 54 mg (0.307 mmol, 217.06 g/mol) Triethylphosphanimin (**66**) in 50 ml THF und 10 ml Dichlormethan gelöst, und es wurde 1 ml Triethylamin hinzugefügt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei **70**. Ausbeute: 186 mg (0.136 mmol, 67 %), oranger Feststoff, Zers. ab 120 °C.

**Spektroskopische Daten von [Cp\*TaBr<sub>3</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (74):**

**<sup>1</sup>H-NMR** [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 1.35 (dt), Integral 0.60, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>PCC<sup>1</sup>H) = 18.3 Hz,

(N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.34 (dq), Integral 0.40, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>PC<sup>1</sup>H) = 13.0 Hz, (N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>);  
2.83 (s), Integral 1.0 (Cp\*).

**<sup>13</sup>C-NMR** [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 6.3 (s), (N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 15.7 (s), (Cp\*); 18.2 (d),

<sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P<sup>13</sup>C) = 63 Hz, (N=P-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 134.2 (Cp\*).

**<sup>31</sup>P-NMR** [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 79.0

Zur Darstellung des Halbsandwichkomplexes [Cp\*TaCl<sub>3</sub>][(μ-N=PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (**75**) wurden 124 mg (0.271 mmol, 456 g/mol) Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) und ein halbes Äquivalent (58 mg, 0.136 mmol, 428 g/mol) des zweizähligen Chelatliganden 1,2-Bis(Diphenylphosphanyl-imino)-ethan (**69**) in 30 ml THF gelöst. Die Lösung wurde mit 1 ml Triethylamin versetzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch 20 h bei 67 °C gerührt. Ausbeute: 39 mg (0.031 mmol, 23 %), oranger Feststoff, Schmp. 178 °C (Zers.).

Zur Herstellung des Cp\*-freien Komplexes [TaCl<sub>4</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**76**) wurden zunächst 94 mg (0.707 mmol) Triethylphosphinimin (**66**) bei -78 °C in 30 ml Ether gelöst und mit 0.44 ml einer 1.6 molaren etherischen Lösung von Methyllithium versetzt. Nach ca. 1 h war keine Methanentwicklung mehr zu erkennen. Das Lithiumderivat LiNPEt<sub>3</sub> (**66a**) konnte durch Abziehen des Ethers an einer Membranpumpe isoliert werden, die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Anschließend wurde eine Suspension von 252 mg (0.707 mmol) [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in 40 ml Hexan hergestellt und das Lithiumderivat **66a** wurde hinzugefügt. Das Gemisch wurde dann zur Beschleunigung der Reaktion für einige Zeit ins Ultraschallbad gestellt und dann noch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei **70**, jedoch wurde zum Auswaschen des Eindampfrückstandes anstelle eines Gemisches aus Hexan/THF Dichlormethan verwendet. Die Ausbeute (farbloses, öliges Produkt) war mit 64 mg (0.071 mmol, 10 %) außergewöhnlich niedrig, es entstehen hier überwiegend unerwünschte, offensichtlich mehrkernige unlösliche Produkte, die nicht charakterisiert werden konnten.

Das THF-Addukt von **76**, die Verbindung  $[\text{TaCl}_4(\text{thf})(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**77**), wurde erhalten, indem 663 mg (1.851 mmol)  $[\text{TaCl}_5]_2$  und 246 mg (1.851 mmol, 133 g/mol) Triethylphosphanimin (**66**) in 30 ml THF gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt wurden. Danach wurde das Reaktionsgemisch 4 h bei 67 °C gerührt. In diesem Fall ließ sich das THF im Hochvakuum nicht vollständig abziehen, es blieb ein öliges, blassgelbes, THF-haltiges Rückstand. Es konnte keine Ausbeute ermittelt werden.

Zur Synthese des Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexes  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3(\text{N}=\text{PEt}_3)$  (**78**) wurden 188 mg (0.323 mmol, 5.82 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaPh}_3\text{Cl}$  (**23**) und 43 mg (0.323 mmol, 133 g/mol) Triethylphosphanimin (**66**) in 40 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 1 ml Triethylamin wurde das Reaktionsgemisch 18 h bei 67 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei **70**. Ausbeute: 193 mg (0.284 mmol, 88 %), oranger Feststoff, Schmp. 154 °C (Zers.).

#### 6.5.4 Synthese der Komplexe **79 bis 83**

Zur Herstellung des Di(azido)-mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**79**) wurden 200 mg (0.181 mmol, 1106 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) in 30 ml Hexan und 5 ml THF gelöst, mit einem zwanzigfachen Überschuss (0.48 ml, 3.64 mmol, 115.22 g/mol,  $d = 0.876$ ) an Trimethylsilylazid versetzt und 20 h in siedendem THF (67 °C) gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Synthese des Tri(azido)-Halbsandwichkomplexes **20**. Ausbeute: 146 mg (0.129 mmol, 71 %), gelber Feststoff.

Völlig analog verlief die Synthese der Verbindung  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2[\mu\text{-N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**80**). Es wurden 203 mg (0.159 mmol, 1274 g/mol) des Komplexes  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2[\mu\text{-N}=\text{P}(n\text{-Bu})_3]\}_2$  (**72**) und 0.42 ml (3.187 mmol) Trimethylsilylazid eingesetzt. Ausbeute: 154 mg (0.118 mmol, 74 %), gelber Feststoff, Zers. ab 150 °C unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung.

Zur Synthese von Pentamethylcyclopentadienyl-acetylacetonato-trichloro-tantal(V),  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{acac})\text{Cl}_3$ , (**81**) wurden 613 mg (1.344 mmol, 456 g/mol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) und 164 mg (1.344 mmol, 122.10 g/mol) Natriumacetylacetonat in 80 ml Dichlormethan gelöst und das Reaktionsgemisch wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem sich der ausgefallene Niederschlag von NaCl abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung abdekantiert, eingengt, sodass das Rohprodukt über Nacht bei -28 °C ausfiel. Dann wurde die Mutterlauge entfernt, der Rückstand wurde mehrere Male in Hexan mit Hilfe des Ultraschallbades umge-

fällt und schließlich aus Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeute: 392 mg (0.753 mmol, 56 %), leuchtend gelber Feststoff, Schmp. 94 °C (Zers.).

#### Spektroskopische Daten von Cp\*Ta(acac)Cl<sub>3</sub> (**81**):

<sup>1</sup>H-NMR: δ [gemessen in CDCl<sub>3</sub>] : 2.00 (s), Integral 0.20 und 2.21 (s), Integral 0.20, (COCH<sub>3</sub> und TaOCCH<sub>3</sub>); 2.52 (s), Integral 1.00 (Cp\*); 5.89 (s), Integral 0.07 (H<sub>3</sub>C-CO-CH-COTa-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: δ [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 13.1 (Cp\*); 26.0 und 28.7 (COCH<sub>3</sub> und TaOCCH<sub>3</sub>); 106.6 (H<sub>3</sub>C-CO-CH-COTa-CH<sub>3</sub>); 114.1 (H<sub>3</sub>C-CO-CH-COTa-CH<sub>3</sub>); 131.3 (Cp\*); 204.9 (H<sub>3</sub>C-CO-CH-COTa-CH<sub>3</sub>).

IR [cm<sup>-1</sup>, CsI]: 2965, 2917 w (C-H), 1602 s (C=O), 1527 s (C=C), 1377 m (Cp\*), 1272 s C-O), 1031 m, 939 m, 842 w, 806 w, 672 w, 454 w.

Zur Synthese der Verbindung Acetylacetonato-tetrachloro-tantal (V), Ta(acac)Cl<sub>4</sub> (**82**) wurde weitgehend analog verfahren. Es wurden 1.110 g (3.12 mmol) [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> in 100 ml Dichlormethan suspendiert, mit 381 mg (3.12 mmol) Natriumacetylacetonat versetzt und anschließend längere Zeit ins Ultraschallbad gestellt, um die Reaktion zu vervollständigen. Danach wurde das Gemisch noch über Nacht gerührt. Die Aufarbeitung des CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-löslichen Reaktionsproduktes verlief wie bei **81**. Ausbeute: 1.57 g (3.74 mmol, 60 %), gelber Feststoff, Schmp. 88 °C (Zers.).

#### Spektroskopische Daten von Ta(acac)Cl<sub>4</sub> (**82**):

<sup>1</sup>H-NMR: δ [gemessen in CDCl<sub>3</sub>] : 2.28 (s), Integral 1.00, (TaOCCH<sub>3</sub>); 6.29 (s), Integral 0.13, (H<sub>3</sub>C-COTa-CH-COTa-CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: δ [gemessen in CDCl<sub>3</sub>]: 26.4 (TaOCCH<sub>3</sub>); 113.1 (H<sub>3</sub>C-COTa-CH-COTa-CH<sub>3</sub>); 192.6 (H<sub>3</sub>C-COTa-CH-COTa-CH<sub>3</sub>).

Zur Darstellung des Komplexes Pentamethylcyclopentadienyl-acetylacetonato-dichloro-tri(*n*-butyl)phosphoraniminato-tantal(V) (**81a**) konnte einerseits von {Cp\*TaCl<sub>3</sub>[μ-N=P(*n*-Bu)<sub>3</sub>]}<sub>2</sub> (**72**) ausgegangen werden. Dazu wurden 229 mg (0.180 mmol, 1274 g/mol) **72** und zwei Äquivalente (44 mg, 0.360 mmol, 122.10 g/mol) Natriumacetylacetonat in 40 ml THF und 20

ml Dichlormethan gelöst und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mehrmals mit einem Gemisch Hexan/THF ausgewaschen, um das Produkt vom mitgebildeten NaCl zu trennen. Die Waschlösungen wurden vereinigt und zur Trockne gebracht, das Rohprodukt wurde in Hexan-Suspension mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und aus Dichlormethan/THF umkristallisiert. Ausbeute: 161 mg (0.230 mmol, 64 %), oranger Feststoff, Schmp. 123 °C (Zers.).

Wurde andererseits von Pentamethylcyclopentadienyl-acetylacetonato-trichloro-tantal(V)  $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{acac})\text{Cl}_3$  (**81**) ausgegangen, so wurden 135 mg (0.260 mmol, 520 g/mol) (**81**) und 56 mg (0.260 mmol, 217.06 g/mol) Tri(*n*-Butyl)phosphanimin (**67**) in 40 ml Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 1 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  wurde das Gemisch 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei Verbindung **70**. Ausbeute: 98 mg (0.140 mmol, 54 %), oranger Feststoff, Schmp. 123 °C (Zers.).

Zur Synthese des zweikernigen Acetylacetonato-trichloro-tri[*n*-butyl]phosphoraniminato]-tantal(V) (**82a**) werden 140 mg (0.333 mmol, 420 g/mol)  $\text{TaCl}_4(\text{acac})$  (**82**) und 44 mg (0.333 mmol, 133 g/mol) in 50 ml Dichlormethan gelöst, wobei sich die Lösung sofort tiefrot verfärbte. Danach wurde 1 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  hinzugefügt, die Lösung wurde tiefgrün, und es fiel Triethylammoniumchlorid aus. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **70**. Ausbeute: 137 mg (0.114 mmol, 68 %), dunkelgrüner Feststoff, Zers. ab 121 °C.

Zur Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-dichloro-triethylphosphoraniminato-(4,5-dimethoxycarbonyl-1,2,3-triazolato)-tantal(V) (**83**) wurden 165 mg (0.149 mmol, 1106 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) und 2 Äquivalente (64 mg, 0.298 mmol, 213.06 g/mol) 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazol (**40**) in 40 ml THF gelöst, und die Lösung wurde 20 h bei 67 °C gerührt. Danach wurde das Solvens im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde zweimal in Hexan mit Hilfe des Ultraschallbades umgefällt und schließlich aus THF umkristallisiert. Ausbeute: 138 mg (0.197 mmol, 66 %), orangegelber Feststoff. Schmp. 137 °C (Zers.).



## 6.6 Synthese der Komplexe 85 bis 97

### 6.6.1 Darstellung der Verbindungen 85 bis 87 mit Diamido-Chelatliganden

Zur Synthese des Chelatkomplexes [2,5-Di(*n*-butyl)-diaza]-[3,3,4,4-tetramethyl-disila]-[1,1-dichloro-(1- $\mu$ -monochloro)-nioba(V)]-cyclopentan-Dimer (**85**) wurde eine Suspension aus 180 mg (0.333 mmol, 540.34 g/mol)  $[\text{NbCl}_5]_2$  und 30 ml Hexan hergestellt. Dann wurden 225.1  $\mu\text{l}$  (0.666 mmol, 260.18 g/mol,  $d = 0.77$ ) des zweizähnigen Amins 1,2-Di(*n*-butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) hinzugefügt, wobei sich die anfangs farblose Suspension schlagartig gelb verfärbte. Es wurde noch 1 ml Triethylamin dazugegeben, worauf sofort Triethylammoniumchlorid ausfiel. Anschließend wurde das Gemisch 1 Stunde ins Ultraschallbad gestellt, um die Reaktion zu beschleunigen. Danach wurde zur Vervollständigung der Reaktion noch über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt. Nach Absetzen des weißen Niederschlages wurde die überstehende Hexanlösung abdekantiert und der Niederschlag noch dreimal mit Hexan nachgewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden dann im Hochvakuum zur Trockne gebacht, wobei ein gelbes Öl zurückblieb. Ausbeute: 278 mg (0.303 mmol, 91 %).

Zur Synthese des Chelatkomplexes [2,5-Di(*n*-butyl)-diaza]-[3,3,4,4-tetramethyl-disila]-[1,1-dichloro-(1- $\mu$ -monochloro)-tantala(V)]-cyclopentan (**86**) wurde völlig analog verfahren. Es wurden 230 mg (0.323 mmol, 712 g/mol)  $[\text{TaCl}_5]_2$  in 40 ml Hexan und 218.3  $\mu\text{l}$  (0.646 mmol, 260.18 g/mol,  $d = 0.77$ ) des bifunktionellen Amins 1,2-Di(*n*-butylamino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilan (**84**) eingesetzt. Ausbeute: 306 mg (0.281 mmol, 87 %), gelbes Öl.

Auch die Synthese des dimeren Chelatkomplexes [2,5-Di(*n*-butyl)-diaza]-[3,3,4,4-tetramethyl-disila]-[1-monochloro-(1- $\mu$ -triethylphosphoraniminato)-(1-pentamethylcyclopentadienyl)-tantala(V)]-cyclopentan (**87**) wurde in ähnlicher Weise geführt. Es wurden 180 mg (0.163 mmol, 1106 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) in 40 ml Hexan und 10 ml THF gelöst. Dann wurden 110.2  $\mu\text{l}$  (0.326 mmol, 260.18 g/mol,  $d = 0.77$ ) des Diamins **84** zugegeben und es wurde 3 h bei 67 °C gerührt. Die Aufarbeitung verlief wie bei **85**. Ausbeute: 184 mg (0.124 mmol, 76 %), gelboranges Öl.

### 6.6.2 Synthese der Komplexe **88** bis **93** mit Amido- und Imido-Liganden

Zur Darstellung des Halbsandwichkomplexes Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-tantal (V) (**88**) wurden zunächst 900  $\mu\text{l}$  (701 mg, 4.342 mmol,  $d = 0.78$ , 161.4 g/mol) Bis(trimethylsilyl)amin in Hexan gelöst und zur Überführung in das entsprechende Lithiumderivat mit 2.71 ml (4.342 mmol) einer 1.6-molaren Hexanlösung von *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1 h war die Reaktion beendet, das Hexan wurde im Hochvakuum abgezogen, wobei ein farbloser Feststoff zurückbleibt. Die Ausbeute an Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ist quantitativ.

Danach wurde eine Suspension von 990 mg (2.171 mmol)  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) in 50 ml Ether hergestellt. Das Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurde in Ether gelöst und mit der Suspension vereinigt, wobei sofort Lithiumchlorid ausfällt. Das Gemisch wurde noch 2 h gerührt, sobald sich der LiCl-Niederschlag abgesetzt hatte, wurde die gelbe Etherlösung abdekantiert und das Lösungsmittel wurde mit Hilfe einer Membranpumpe abgezogen, wobei ein gelbes Öl zurückblieb. Ausbeute: 1.23 g (2.063 mmol, 95 %).

Der Komplex Pentamethylcyclopentadienyl-disiloxyloxo-tantal(V) (**89**) wurde nicht gezielt synthetisiert. **88** wird durch Luftfeuchtigkeit quantitativ zu **89** abgebaut.

Der analoge Komplex des fünfwertigen Vanadiums, Pentamethylcyclopentadienyl-trimethylsilylimido-( $\mu$ -trimethylsilylimido)-vanadium(V)-Dimer (**90**) wurde von Anna Maria Dietel synthetisiert [240]. Auch er ist äußerst hydrolyseempfindlich und setzt sich mit Wasser zum sauerstoffverbrückten Oxokomplex Pentamethylcyclopentadienyl-siloxyloxo-vanadium(V)-Dimer (**91**) um.

Bei der Herstellung von dimeren Monochloro-bis(trimethylsilylimido)-niob(V) (**92**) wurde weitgehend analog vorgegangen. Es wurden 367 mg (0.679 mmol, 540.34 g/mol)  $[\text{NbCl}_5]_2$  eingesetzt. Anstelle von Ether wurde in diesem Fall Hexan verwendet. Zur Herstellung von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid wurden 562.2  $\mu\text{l}$  (2.717 mmol,  $d = 0.78$ , 161.4 g/mol) Bis(trimethylsilyl)amin und 1.7 ml der *n*-Butyllithiumlösung eingesetzt. Aufarbeitung wie bei **88**. Ausbeute 326 mg (0.536 mmol, 79 %), rotbrauner Feststoff, Schmp. 96 °C (Zers.).

Bei der Herstellung von dimeren Monochloro-bis(trimethylsilylimido)-tantal(V) (**93**) wurden 245 mg (0.344 mmol, 712 g/mol)  $[\text{TaCl}_5]_2$  und 284.8  $\mu\text{l}$  (1.376 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin sowie 0.86 ml der 1.6-molaren Hexanlösung von *n*-Butyllithium eingesetzt. Aufarbeitung wie bei **88**. Ausbeute: 218 mg (0.279 mmol, 81 %), ockergelber Feststoff, Schmp. 128 °C (Zers.).

### 6.6.3 Synthese der Komplexe **94** bis **97**

Zur Synthese des Azidoderivats von **88**, der Verbindung Pentamethylcyclopentadienyl-azido-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-tantal(V) (**94**) wurden 352 mg (0.588 mmol, 598 g/mol) **88** in 30 ml Dichlormethan gelöst und mit einem zehnfachen Überschuss (0.77 ml, 5.88 mmol,  $d = 0.876$ , 115.22 g/mol) Trimethylsilylazid versetzt. Es wurde 20 h bei 40 °C gerührt, dann wurde das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylsilylazid im Hochvakuum entfernt, wobei ein blassgelbes Öl zurückblieb. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

#### Spektroskopische Daten von $\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2](\text{NSiMe}_3)$ (**94**):

$^1\text{H-NMR}$  [gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ]: 0.24 (s), Integral 0.36 und 0.26 (s), Integral 0.40 ( $-\text{NSiCH}_3$ ); 0.45 (s), Integral 0.32 ( $=\text{NSiCH}_3$ ); 1.96 (s), Integral 0.60 ( $\text{Cp}^*$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  [gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ]: 3.2, 6.2 ( $-\text{NSiCH}_3$ ); 7.0 ( $=\text{NSiCH}_3$ ); 12.2, 119.3 ( $\text{Cp}^*$ ).

$^{29}\text{Si-NMR}$  [gemessen in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ]: -6.2, -4.2 ( $-\text{NSiCH}_3$ ); +3.7 ( $=\text{NSiCH}_3$ ).

$\text{IR}$  [ $\text{cm}^{-1}$ , CsI]: 2957, 2913 s (C-H); 2095, 1249 s ( $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$ , terminaler Azidoligand); 1377 w ( $\text{Cp}^*$ -Ringligand); 1411 m ( $\text{Ta}=\text{N}$ ); 985, 923, 840

Zur Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-triphenylphosphoraniminato-tantal(V) (**95**) wurden 104 mg (0.172 mmol, 605 g/mol) des Azidokomplexes **94** und der zehnfache Überschuss (450 mg, 1.72 mmol, 262.3 g/mol) an Triphenylphosphan in 20 ml THF gelöst und 2 h bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch anhand der abnehmenden Intensität der Azidbande beobachtet. Danach wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand wurde mit Hexan versetzt und über Nacht bei -29 °C gelagert, wobei das überschüssige Triphenylphosphan auskristallisierte. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und im Hochvakuum zur

Trockne gebracht. Es blieb ein nahezu farbloses Öl zurück. Ausbeute: 65 mg (0.077 mmol, 45 %).

Zur Herstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl)amido-trimethylsilylimido-triethylphosphoraniminato-tantal(V) (**96**) wurden 160 mg (0.268 mmol, 598 g/mol) und 36 mg (0.268 mmol, 133 g/mol) Triethylphosphanimin (**66**) in 40 ml Hexan gelöst und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Das Gemisch wurde 2 h bei 67 °C gerührt. Nach Absetzen des Triethylammonium-chlorid-Niederschlags wurde die überstehende klare Hexanlösung abdekantiert und das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum abgezogen. Ausbeute: 156 mg (0.225 mmol, 84 %), blassgelbes Öl.

Zur Darstellung des zweikernigen, sauerstoffverbrückten Bis(trimethylsilyl)amido-Halbsandwichkomplex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2(\mu\text{-O})$  (**97**) wurden 158 mg (0.19 mmol, 822 g/mol)  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**11**) und zwei Äquivalente Bis(trimethylsilyl)amin (73.4  $\mu\text{l}$ ,  $d = 0.78$ , 161.4 g/mol) im 35 ml Dichlormethan gelöst und sieben Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine gelbe, ölige Substanz zurück, Ausbeute nahezu quantitativ.

Unter Zutritt von Luftfeuchtigkeit wandelte sich **97** in den Oxokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OSiMe}_3)(\text{OH})_2(\mu\text{-O})]$  (**98**) um, der nicht gezielt hergestellt wurde.

Wurde eine Dichlormethanlösung von  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{OH})[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]\}_2(\mu\text{-O})$  (**97**) 24 h bei Raumtemperatur gerührt, so entstand ein Gemisch aus zwei Komponenten, wobei es sich einerseits offenbar um einen oxoverbrückten Trimethylsilylimido-Halbsandwichkomplex **99**, andererseits aber um den bereits bekannten einkernigen Halbsandwichkomplex  $\text{Cp}^*\text{TaO}(\text{OSiMe}_3)_2$  (**89**) handelte. Eine säulenchromatographische Trennung der beiden Komponenten war aufgrund der enormen Hydrolyseempfindlichkeit von **99** nicht möglich.

Wurde das Gemisch noch weitere 3 d gerührt, so entstand aus **99** ein trimethylsilylgruppenfreies Endprodukt **100**, wobei es sich wohl um den dreikernigen Nitridokomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaClN}]_3$  (**100**) handelte, der bereits 1988 röntgenographisch charakterisiert wurde [127]. Das Gemisch wurde nicht vollständig aufgearbeitet.

6.7 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **12**, **13**, **17**, **21** und **42**

**Tab. 60:** Röntgenstrukturdaten von  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**12**)  
und  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**13**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{OTa}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{OTa}_2$
Molekulargewicht	873.8	887.42
Kristallfarbe	gelb	gelb
Kristallform	Plättchen	Stäbchen
Kristallgröße [ $\text{mm}^3$ ]	$0.20 \times 0.16 \times 0.12 \text{ mm}^3$	$0.28 \times 0.18 \times 0.15 \text{ mm}^3$
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Fdd2	P-1
Z	16	2
Elementarzellengröße a [pm]	1511.50 (13)	9.27.30 (12)
b [pm]	3975.4 (3)	1283.91 (14)
c [pm]	905.62 (8)	1404.72 (15)
$\alpha$ [°]	90	91.117 (7)
$\beta$ [°]	90	93.679 (9)
$\gamma$ [°]	90	106.070 (8)
Elementarzellenvolumen [ $\text{pm}^3$ ]	$5441.7 \cdot 10^6$ (8)	$1602.5 \cdot 10^6$ (3)
Dichte (berechnet) [ $\text{Mg}/\text{m}^3$ ]	2.134	2.046
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	8.455	7.0422
Messtemperatur [K]	293 (2)	293 (2)
$2\theta$ -Bereich der Messung [°]	2.05 bis 27.48	1.65 bis 25.00
gesammelte Reflexe	3287	6703
unabhängige Reflexe	3092	5592
beobachtete Reflexe	3092	5592
Parameteranzahl	148	335
R [%]	4.50	8.57
RW [%]	11.32	24.41
Restelektronendichte (max./min.) $e \cdot \text{pm}^{-3} \cdot 10^{-6}$	1.913 und -1.361	6.135 und -1.654
Diffraktometer	Siemens P 4	
Strahlung	Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ )	

**Tab. 61:** Röntgenstrukturdaten von  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**17**)  
und  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_{12}\text{ONb}_2$	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_{24}\text{Ta}_2$
Molekulargewicht	711.28	968
Kristallfarbe	orangerot	gelb
Kristallform	Nadeln	irregulär
Kristallgröße [mm]	0.25 x 0.17 x 0.08 mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.15 x 0.13 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/n
Z	12	2
Elementarzellengröße a [pm]	4659.3 (9)	907.04 (9)
b [pm]	9.0623 (18)	1153.48 (11)
c [pm]	2099.5 (4)	1512.42 (13)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	97.46 (3)	97.532 (7)
$\gamma$ [°]	90	90
Elementarzellenvolumen [pm <sup>3</sup> ]	$8790 \cdot 10^6$ (3)	$1568.7 \cdot 10^6$ (3)
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.612	1.695
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	1.001	6.997
Messtemperatur [K]	293 (2)	293 (2)
2 $\theta$ -Bereich der Messung [°]	1.76 bis 22.39	2.223 bis 27.49
gesammelte Reflexe	21806	4563
unabhängige Reflexe	5342	3514
beobachtete Reflexe	5342	3514
Parameteranzahl	501	208
R [%]	3.61	4.81
RW [%]	9.26	11.46
Restelektronendichte (max./min.) [e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ]	0.601 und -0.254	2.590 und -1.354
max. und min. Transmission	–	0.2860 und 0.1497
Diffraktometer	Siemens P 4	
Strahlung	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 071.073$ pm)	

**Tab. 62:** Röntgenstrukturdaten von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3[\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})(\text{CO}_2)\text{N}_2(\text{NMe})]$  (**42**)

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{Ta}$
Molekulargewicht	606.66
Kristallfarbe	orange
Kristallform	Rauten
Kristallgröße [mm]	0.18 x 0.14 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Z	4
Elementarzellengröße a [pm]	1379.21 (9)
b [pm]	848.42 (8)
c [pm]	1777.43 (10)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90.229 (5)
$\gamma$ [°]	90
Elementarzellenvolumen [pm <sup>3</sup> ]	2079.8 · 10 <sup>6</sup> (3)
Dichte (berechnet) [Mg/m <sup>3</sup> ]	1.937
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	5.697
Messtemperatur [K]	293 (2)
2 $\theta$ -Bereich der Messung [°]	2.29 bis 25.00
gesammelte Reflexe	4751
unabhängige Reflexe	3658
beobachtete Reflexe	3316
Parameteranzahl	245
R [%]	3.14
RW [%]	8.42
Restelektronendichte (max./min.) [e · pm <sup>-3</sup> · 10 <sup>-6</sup> ]	1.754 und -1.462
Extinktionskoeffizient	0.00146 (18)
max. und min. Transmission	1.0000 und 0.2783
Diffraktometer	Siemens P 4
Strahlung	Mo K $\alpha$ ( $\lambda$ = 071.073 pm)

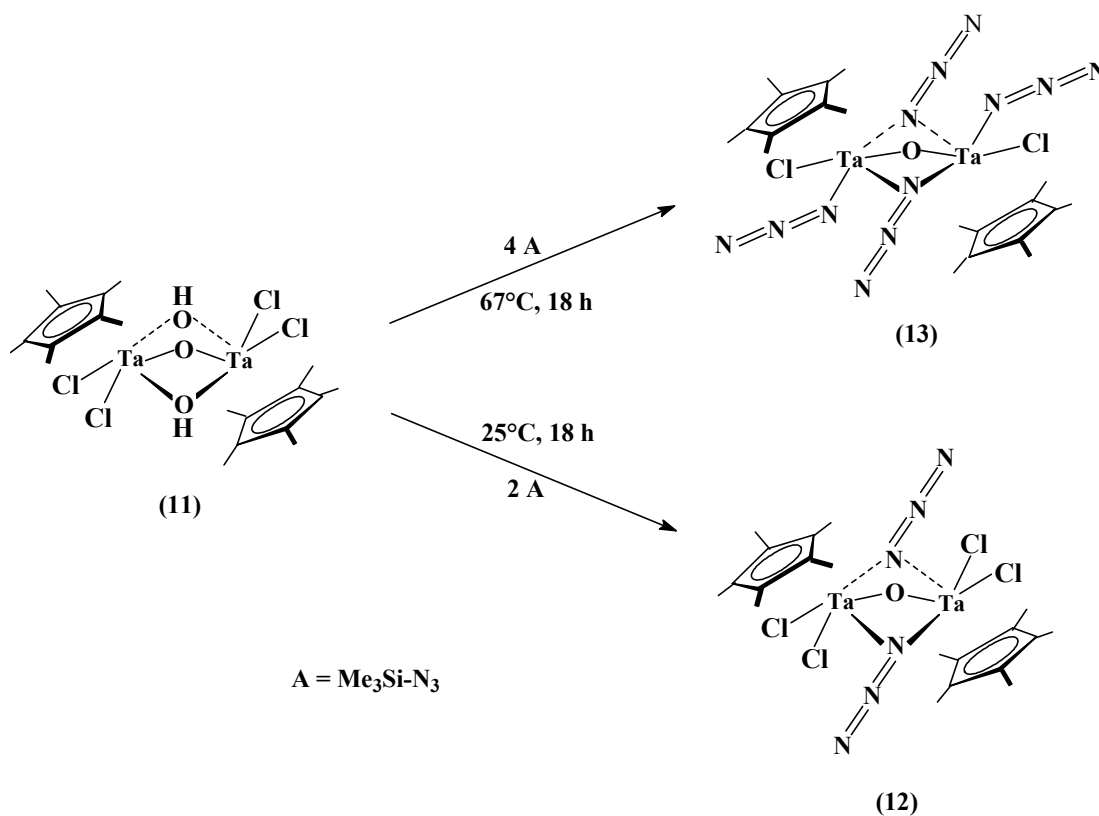
## 7 Zusammenfassung

Halbsandwichkomplexe mit Metallen der 5. Gruppe des Periodensystems ( $M = V, Nb, Ta$ ) sind in großer Anzahl bekannt. Die meisten in der Literatur beschriebenen Verbindungen sind Vanadiumkomplexe, es gibt wesentlich weniger Niobkomplexe und am kleinsten ist die Anzahl der Tantalverbindungen. Ein Grund dafür liegt einerseits in der relativ aufwendigen Synthese der Ausgangsverbindungen  $Cp^*TaCl_4$  (**1**) und  $Cp^*NbCl_4$  (**2**), andererseits aber auch in deren ausgeprägter Hydrolyseempfindlichkeit. Ziel der vorliegenden Dissertation war es, ausgehend von **1** neue Pentamethylcyclopentadienyl-Halbsandwichkomplexe des Tantals zu synthetisieren und zu charakterisieren.

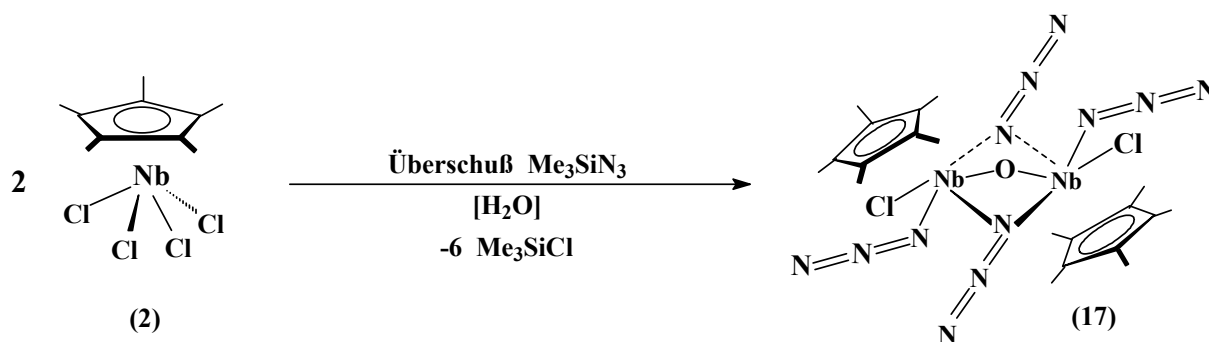
### Halbsandwich-Azidokomplexe

Zur Darstellung neuer Halbsandwich-Azidokomplexe des Tantals wurde  $Cp^*TaCl_4$  (**1**) mit Trimethylsilylazid,  $Me_3SiN_3$ , zur Reaktion gebracht. Dazu wurde **1** mit einem zunehmenden Überschuss an Trimethylsilylazid umgesetzt, um einen sukzessiven Austausch der Chloroliganden gegen Azidoliganden zu erreichen. Bei Anwesenheit von Wasserspuren entstanden durch partielle Hydrolyse die beiden sauerstoff- und azidoverbrückten Halbsandwichkomplexe  $[Cp^*TaCl_2(\mu-N_3)]_2(\mu-O)$  (**12**) und  $[Cp^*TaCl(N_3)(\mu-N_3)]_2(\mu-O)$  (**13**). Beide Produkte konnten durch Reaktion des stabilen Hydrolyseprodukts von **1**,  $[Cp^*TaCl_2(\mu-OH)]_2(\mu-O)$  (**11**), mit stöchiometrischen Mengen an Trimethylsilylazid gezielt dargestellt und auch röntgenographisch charakterisiert werden.





Der zum Tantalumkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (13) analoge Niobkomplex  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (17) entstand ebenfalls durch partielle Hydrolyse von  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (2) in Anwesenheit eines Überschusses an Trimethylsilylazid. Er ließ sich gezielt erhalten, wenn dem Reaktionsgemisch eine stöchiometrische Menge Wasser hinzugefügt wurde. Auch von 17 konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die beiden Molekülstrukturen von 13 und 17 sind isotyp, Winkel und Bindungsabstände sind annähernd gleich.



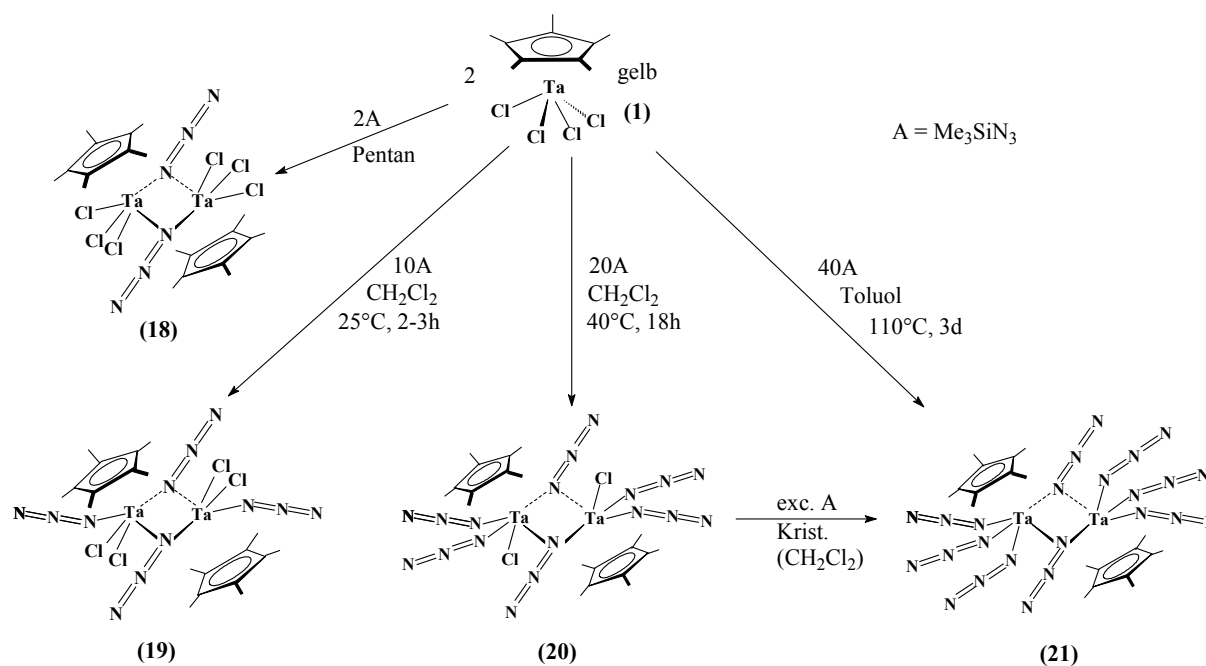
Ausgehend von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (1) und Trimethylsilylazid konnten bei strengem Ausschluss von Wasserspuren auch sauerstofffreie Halbsandwich-Azidokomplexe synthetisiert werden. So ließen sich die Chlorliganden des Edukts 1 sukzessive durch Azidoliganden ersetzen.

Unter milden Bedingungen, d. h. bei der Reaktion von **1** mit einer stöchiometrischen Menge an Trimethylsilylazid entstand zunächst der zweikernige Komplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**18**).

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeiten konnten die restlichen Chloroliganden schrittweise weiter durch terminale Azidoliganden substituiert werden. So führte die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem zehnfachen Überschuss an Trimethylsilylazid bei Raumtemperatur nach 2-3 h zum disubstituierten Produkt  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**).

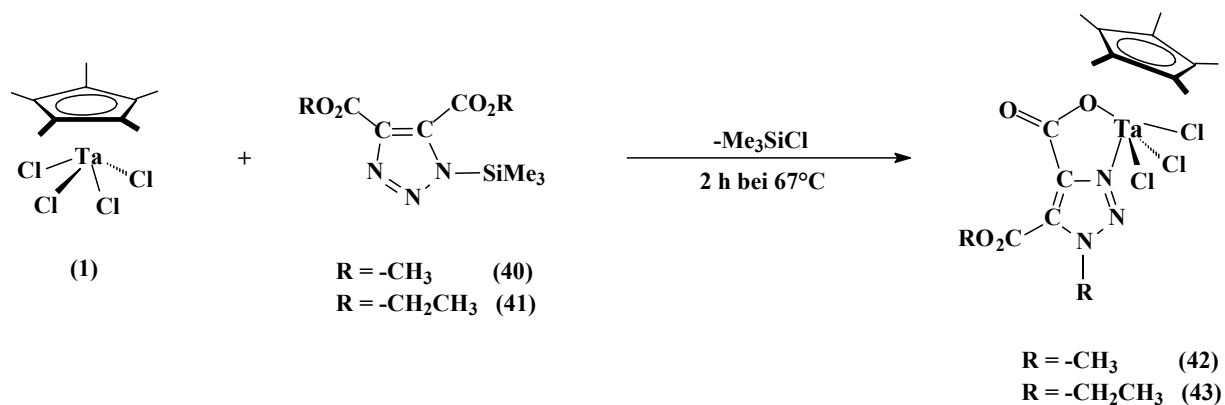
Wurde **1** mit dem gleichen Überschuss an Trimethylsilylazid über Nacht in siedendem Dichlormethan gerührt, so ließ sich der Tri(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) in guten Ausbeuten isolieren.

Der homoleptische, dimere Tetra(azido)-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**) wurde schließlich erhalten, als die Ausgangsverbindung  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit einem zwanzigfachen Überschuss an Trimethylsilylazid drei Tage lang in Toluol am Rückfluß ( $110^\circ\text{C}$ ) erhitzt wurde. Auch von **21** konnte die Molekülstruktur röntgenographisch bestimmt werden.



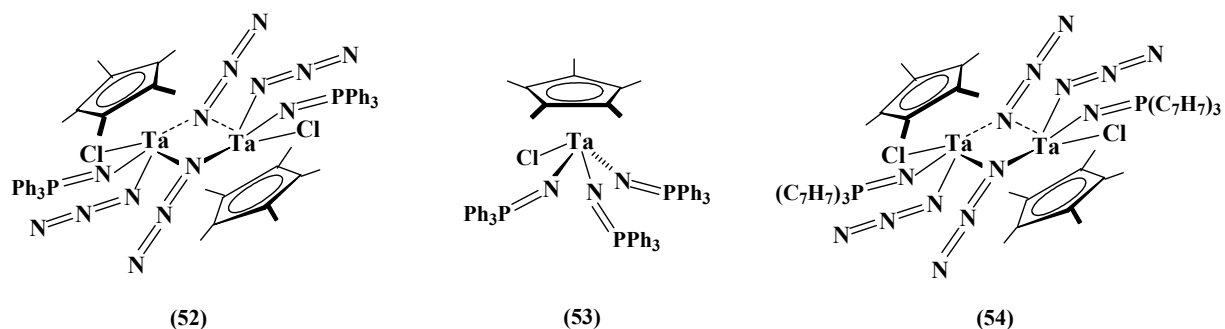


intramolekulare Umlagerung verantwortlich. Verbindung **42** konnte röntgenographisch charakterisiert werden.

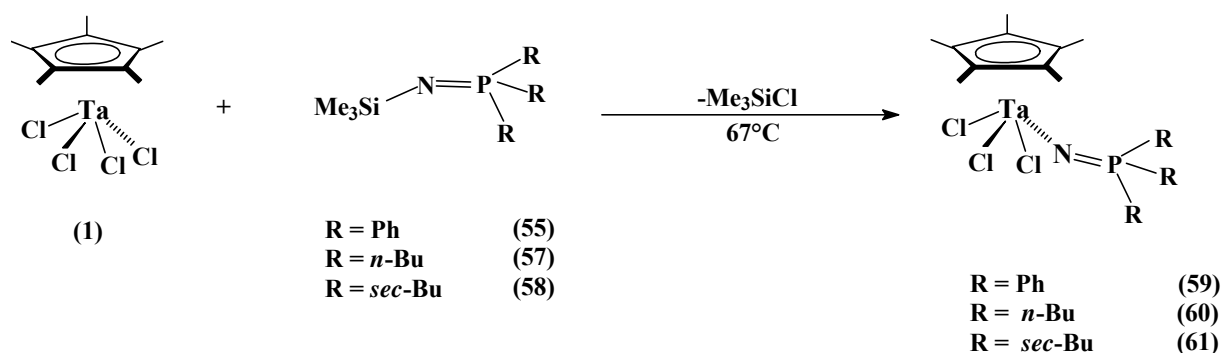


### Phosphoraniminato-Komplexe

An den Azidoliganden des Halbsandwichkomplexes  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) wurde die Staudinger-Reaktion mit Triphenylphosphan durchgeführt. Im Laufe von 3 Tagen entstand in siedendem Toluol bei Anwesenheit eines Überschusses an Triphenylphosphan der dimere Di(azido)-phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**). Nach zweistündiger Bestrahlung einer THF-Lösung von **20** in Anwesenheit des gleichen Überschusses an Triphenylphosphan wurde ebenfalls **52** isoliert. Eine Umsetzung an sämtlichen Azidoliganden von **20**, die zum einkernigen Komplex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) führte, konnte nach einer Reaktionszeit von 6 Tagen in siedendem Toluol erreicht werden. Schließlich wurde die thermische Staudinger-Reaktion an **20** noch mit Tris(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan durchgeführt; nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen in siedendem Toluol wurde der zweikernige Komplex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}_3][\text{N}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3][\mu\text{-N}_3]\}_2$  (**54**) erhalten. Alle drei auf diese Weise erhaltenen Komplexe zeigt folgende Abbildung.

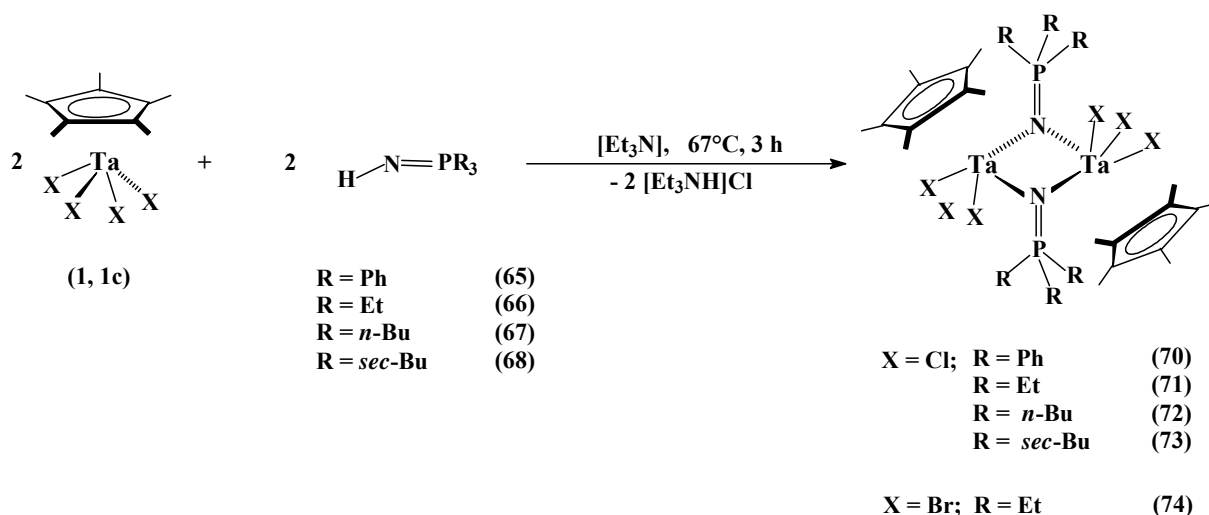


Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplexe wurden darüber hinaus auch auf konventionelle Weise direkt synthetisiert. So wurde  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) mit den N-silylierten Phosphoraniminen  $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Butyl}, \text{sec-Butyl}$ ) (**55-58**) zur Reaktion gebracht, wobei ein Chloroligand unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan gegen einen Phosphoraniminato-Liganden ausgetauscht wurde. Die gebildeten Trichloro-mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexe  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PR}_3)$  ( $\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ) (**59-61**) sind durchwegs einkernig. Eine Mehrfachumsetzung, die beispielsweise zu einem trisubstituierten Produkt wie  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) führen kann, fand in diesem Fall nicht statt. Offenbar sind dafür sowohl der sperrige  $\text{Cp}^*$ -Ringligand als auch die ebenfalls sterisch anspruchsvollen Trimethylsilylgruppen der Phosphoranimine **55**, **57** und **58** verantwortlich.



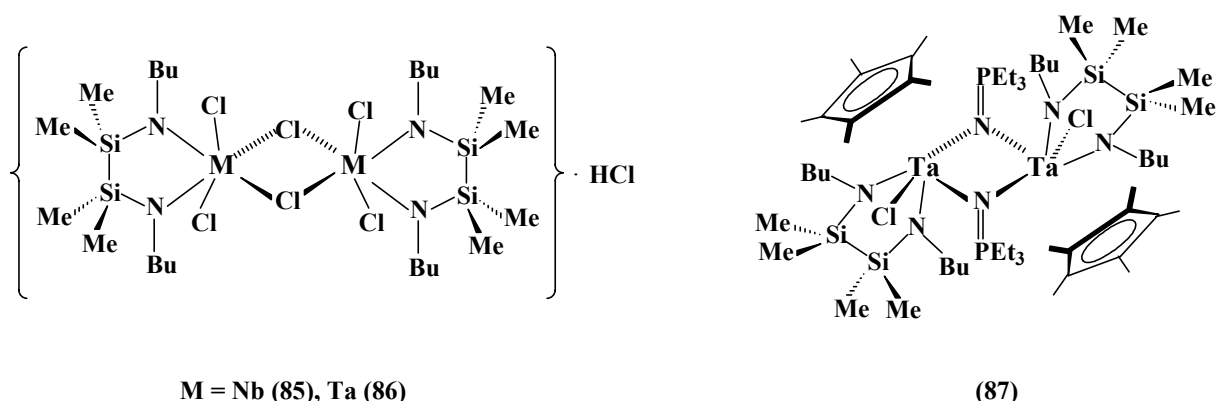
Auch mit Phosphaniminen des Typs  $\text{H-N}=\text{PR}_3$ , ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ) (**65-68**) wurden Substitutionsreaktionen durchgeführt, dabei wurde Triethylamin als Hilfsbase verwendet. Die auf diese Weise zugänglichen Mono(phosphoraniminato)-Halbsandwichkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3(\mu\text{-N}=\text{PR}_3)]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$  und  $\text{R} = \text{Et}$ ) (**70-74**) sind offensichtlich dimer. Jedenfalls sind die Signale der Phosphoratome im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum im Vergleich zu denen einkerniger Phosphoraniminato-Komplexe deutlich zu tieferem Feld verschoben. Auch ein  $\text{Cp}^*$ -freier Tetrachloro-(monophosphoraniminato)-Komplex  $[\text{TaCl}_4(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**76**) konnte synthetisiert werden. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal lag bei dieser Verbindung mit 94 ppm um ca. 40 ppm unterhalb des Erwartungsbereichs für einkernige Phosphoraniminatokomplexe. Zweikernige, phosphoraniminato-verbrückte Komplexe waren bereits bekannt; sie kommen im Falle der Nebengruppenelemente bei Metallen ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Ti}$ ) mittlerer Oxidationsstufen (IV bis VI) vor. Allerdings gibt es keine  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Vergleichsdaten. Auch die Tatsache, dass bei einem Metall gleicher Oxidationszahl einkernige und zweikernige Spezies nebeneinander auftreten, war schon

früher beobachtet worden und konnte hier für den Fall von Tantal(V) offenbar bestätigt werden; auch hier fanden keine Mehrfachumsetzungen statt. Dafür ist wohl wieder der große Raumanpruch der brückenständigen Phosphoraniminato-Liganden einerseits und des Cp\*-Ringliganden andererseits verantwortlich.



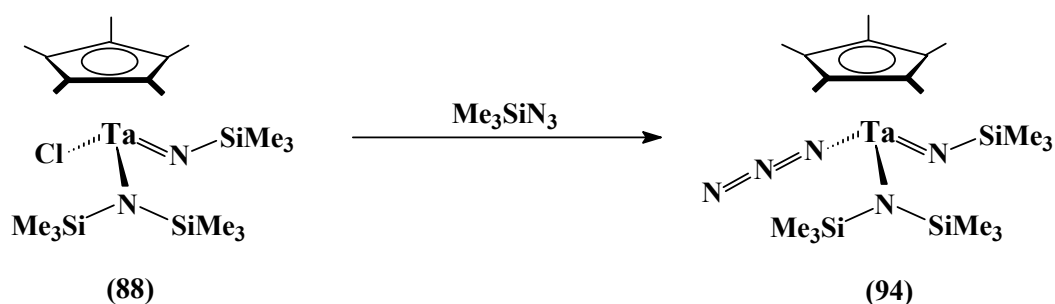
### Amido-Chelatkomplexe

Durch Umsetzung von  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  mit 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2,-tetramethyl-disilan (**84**) wurden die beiden (in der folgenden Abbildung links gezeigten) zweikernigen Amido-Chelatkomplexe [2,5-Di(*n*-butyl)-diaz-3,3,4,4-tetra-methyl-disila]-1,1-dichloro-(1- $\mu$ -mono-chloro)metalla(V)-cyclopentan des Niobs (**85**) und Tantals (**86**) in jeweils guten Ausbeuten erhalten. Massenspektroskopische Daten lassen vermuten, dass diese beiden Verbindungen wie die Edukte  $[\text{NbCl}_5]_2$  und  $[\text{TaCl}_5]_2$  chloroverbrückt sind. Ferner handelt es sich offenbar um HCl-Addukte, jedenfalls lässt sich diese Annahme aus der Masse des Moleküliions von **85** ableiten. Auch der Phosphoraniminato-Halbsandwichkomplex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) wurde mit dem bifunktionellen Liganden 1,2-Di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2,-tetramethyl-disilan (**84**) zur Reaktion gebracht. Das Produkt **87** ist in der folgenden Abbildung rechts gezeigt. Die zweikernige Natur dieser Verbindung ergibt sich aus dem Moleküliion im EI-Massenspektrum; sie ist ein Hinweis darauf, dass das Edukt  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**71**) ebenfalls dinuklear ist.



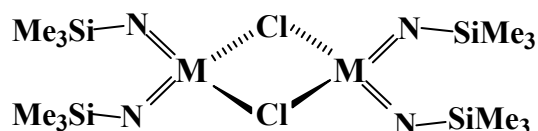
### Trimethylsilylimido- und Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexe

Die Umsetzung von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) mit zwei Äquivalenten des Lithiumderivats von Bis(trimethylsilyl)-amin führte unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Lithiumchlorid und einem Äquivalent Trimethylchlorsilan zum Halbsandwichkomplex Pentamethylcyclopentadienyl-chloro-bis(trimethylsilylamido)-trimethylsilylimido-tantal(V) (**88**). Die beiden Trimethylsilylgruppen des Amidoliganden sind in diesem Fall chemisch nicht äquivalent; offenbar ist die freie Drehbarkeit um die Tantal-Stickstoff-Bindung durch partiellen Doppelbindungscharakter eingeschränkt. Das entsprechende einkernige Azidoderivat **94** wurde durch Umsetzung von **88** mit einem Überschuss an Trimethylsilylazid erhalten.



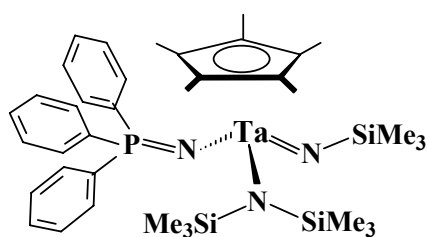
Anstelle von Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) wurden auch die beiden dimeren Pentachloride [NbCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> und [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> mit einem vierfachen Überschuss von Li-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zur Reaktion gebracht. NMR-spektroskopisch wurde im Gegensatz zu **88** nur eine einzige Art von Trimethylsilylgruppen nachgewiesen. Demzufolge wurden jeweils vier Äquivalente Lithiumchlorid und vier Äquivalente Trimethylchlorsilan abgespalten. Aufgrund von massenspektroskopischen

Indizien und der NMR-spektroskopischen Ergebnisse kann angenommen werden, dass die beiden dimeren Verbindungen Monochloro-bis(trimethyl-silylimido)-niob(V) (**92**) und Monochloro-bis(trimethylsilylimido)-tantal(V) (**93**) chlorverbrückt sind.

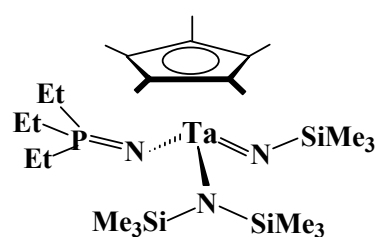


M = Nb (**92**), Ta (**93**)

Am Azidoderivat von **88**, dem Halbsandwichkomplex Pentamethylcyclopentadienyl-bis-(trimethylsilyl)amido-azido-trimethylsilylimido-tantal(V) (**94**) wurde eine photoinduzierte Staudinger-Reaktion unter Verwendung eines Überschusses an Triphenylphosphan durchgeführt. Das Produkt war **95**, ein einkerniger Komplex, der sowohl Nitridobrücken zum Phosphor als auch zum Silicium enthält. Der entsprechende triethyl-substituierte Komplex **96** wurde durch Umsetzung von **88** mit Triethyl-phosphanimin (**66**) unter Verwendung von Triethylamin als Hilfsbase erhalten. Verbindung **96** ist aus sterischen Gründen und aufgrund der  $\pi$ -Donoreigenschaften der Amido- und Imido-Liganden mononuklear, wie aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal (53.8 ppm) und ausschließlich einkernigen Fragmenten im Massenspektrum abgeleitet werden konnte.



(95)



(96)

Die einkernigen Komplexe **94-96** sind auch deshalb von besonderem Interesse, weil sie nebeneinander 3 unterschiedliche N-haltige Liganden in der Koordinationssphäre enthalten.



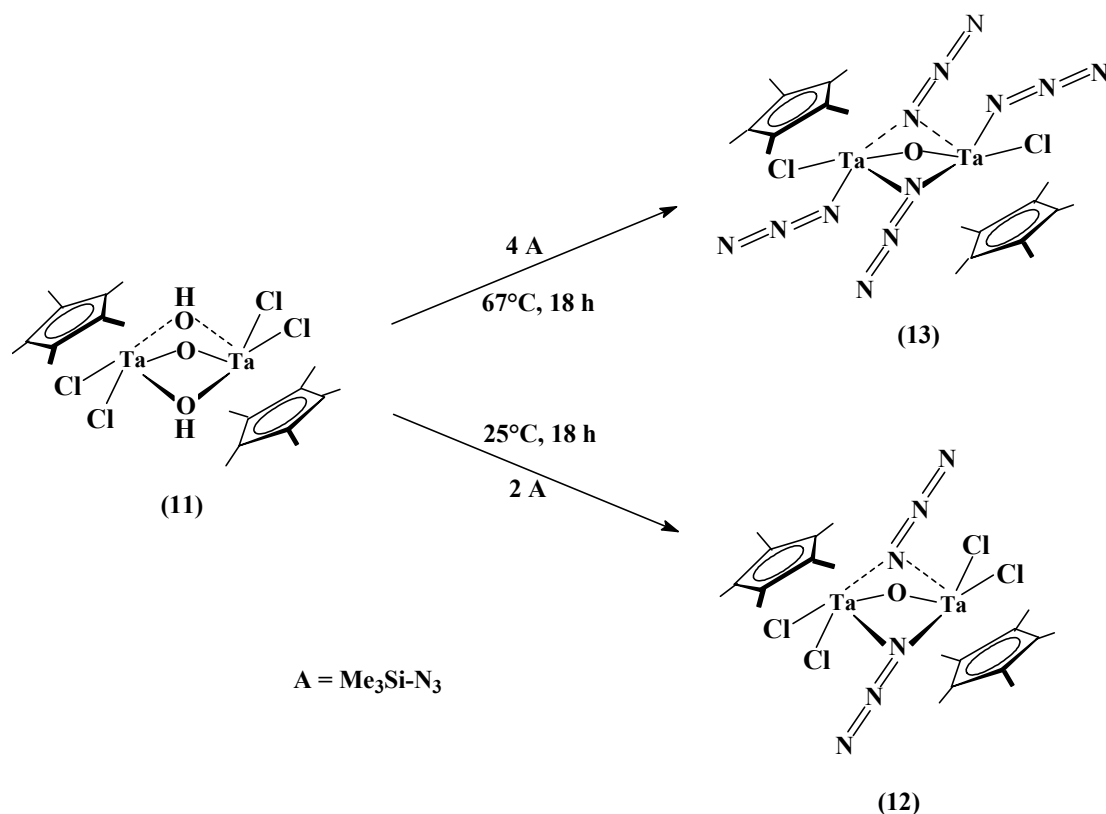
---

## 8 Summary

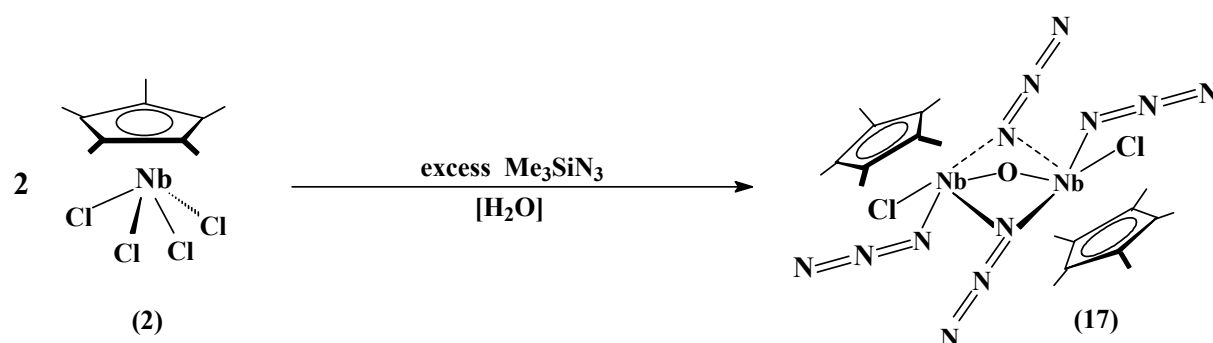
Halfsandwich complexes of the group 5 elements ( $M = V, Nb, Ta$ ) are well known. Most of the compounds, which have been described in the literature, are vanadium complexes, less are niobium and even less are tantalum complexes. This is due, on the one hand to the more laborious synthesis of the starting compounds  $Cp^*TaCl_4$  (**1**) and  $Cp^*NbCl_4$  (**2**), on the other hand to their sensitivity towards hydrolysis. The aim of the present thesis was the synthesis and the characterization of new pentamethylcyclopentadienyl halfsandwich complexes of tantalum.

### Halfsandwich azido complexes

New tantalum halfsandwich azido complexes were prepared by the reaction of  $Cp^*TaCl_4$  (**1**) with trimethylsilyl azide. The reaction was carried out with an increasing excess of trimethylsilyl azide to ensure a stepwise replacement of the chloro ligands of **1** by azido ligands. In the presence of even traces of water the oxo- and azido-bridged halfsandwich complexes  $[Cp^*TaCl_2(\mu-N_3)]_2(\mu-O)$  (**12**) and  $[Cp^*TaCl(N_3)(\mu-N_3)]_2(\mu-O)$  (**13**) were obtained. The specific synthesis of these two compounds was possible, as shown in the following scheme, by the reaction of the stable hydrolysis product of **1**,  $[Cp^*TaCl_2(\mu-OH)]_2(\mu-O)$  (**11**), with stoichiometric amounts of trimethylsilyl azide. Both **12** and **13** are characterized by X-ray structure analysis.



The analogous complex of niobium,  $[\text{Cp}^*\text{NbCl}(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2(\mu\text{-O})$  (**17**), was prepared by partial hydrolysis of  $\text{Cp}^*\text{NbCl}_4$  (**2**) in the presence of an excess of trimethylsilyl azide. It could also be synthesized specifically by adding a stoichiometric amount of water to the reaction mixture. Compound **17** was characterized by X-ray structure determination. The two compounds **13** and **17** have the same structures, they are isotypical. Bond lengths and angles are nearly identical.



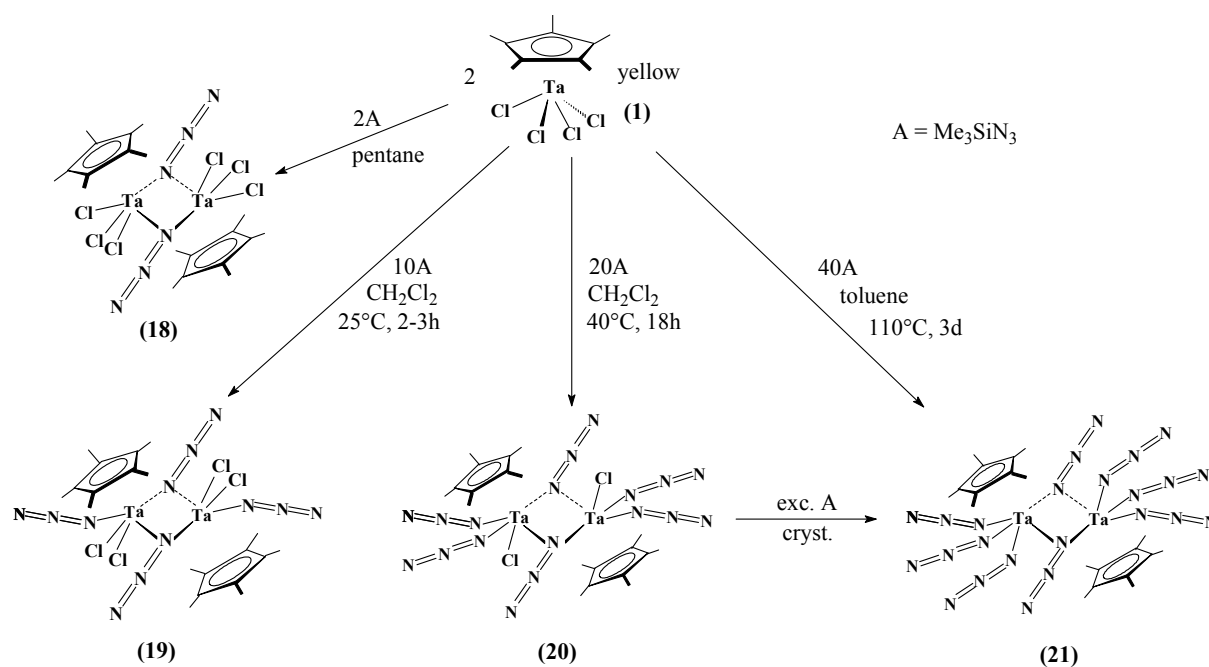
It was also possible to synthesize oxygen-free halfsandwich azido complexes of tantalum starting from  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) and trimethylsilyl azide by strict exclusion of traces of water.

In this way the chloro ligands of **1** were gradually replaced by azido ligands. Under mild conditions, in the presence of a stoichiometric amount of trimethylsilyl azide, the primary product is the dinuclear complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**18**).

Upon increasing reaction time and reaction temperature the remaining chloro ligands could be replaced stepwise by azido ligands. Thus, stirring of  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) with a tenfold excess of trimethylsilyl azide for two or three hours at room temperature leads to the dimeric di(azido) halfsandwich complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}_2(\text{N}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**19**).

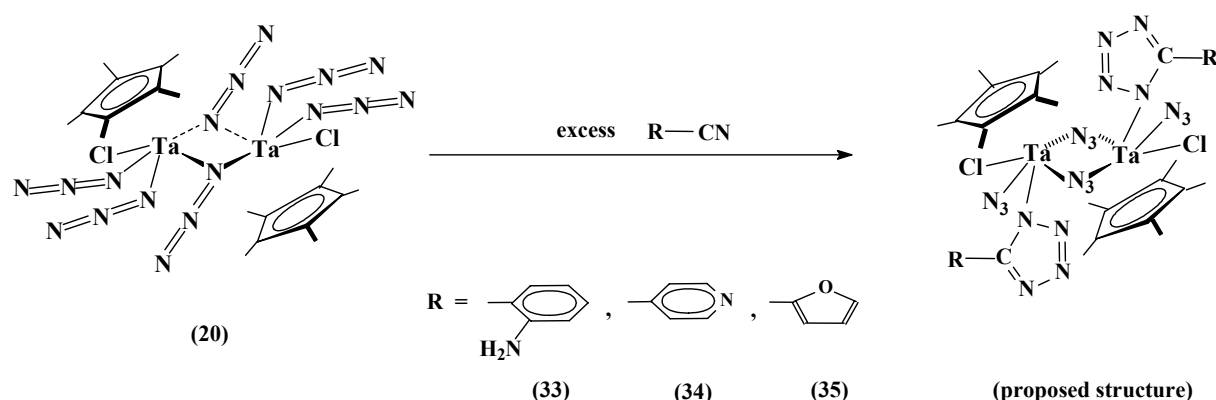
The dinuclear tri(azido) halfsandwich complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) was obtained in good yields by stirring **1** with a tenfold excess of trimethylsilyl azide in boiling dichloromethane overnight.

The tetra(azido) halfsandwich dimer  $[\text{Cp}^*\text{Ta}(\text{N}_3)_3(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**21**) could finally be synthesized by stirring the starting compound  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) in the presence of a twentyfold excess of trimethylsilyl azide in boiling toluene for three days. The product **21** was characterized by an X-ray structure determination.

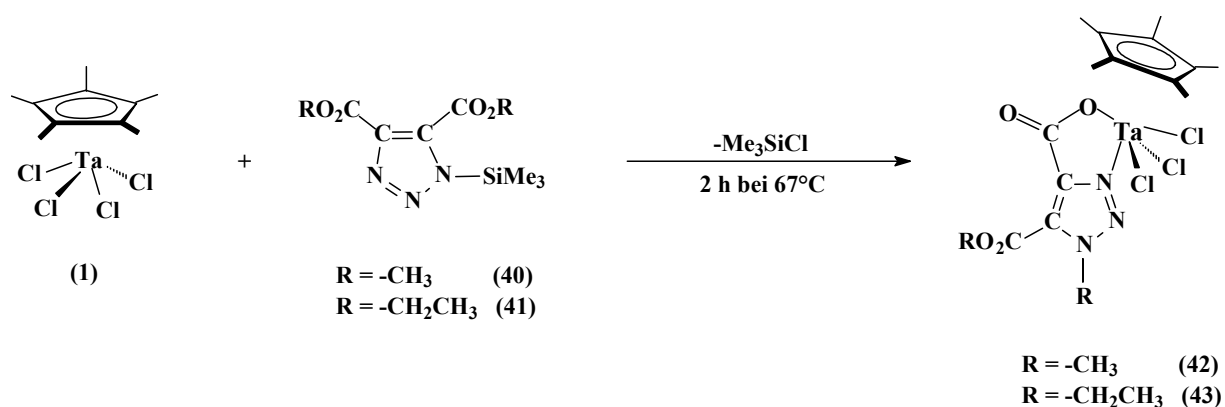


### Tetrazolato and triazolato halfsandwich complexes

The tri(azido) halfsandwich complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**) is available in good yields. Therefore, **20** was used for the study of 2+3-cycloaddition reactions at the azido ligands, according to the following scheme. Various organic nitriles were applied, for example o-aminobenzonitrile, p-cyanopyridine and 2-cyanofurane. The resulting reaction products are the dinuclear, azido-bridged tetrazolato halfsandwich complexes **33-35**, as indicated by the NMR and IR spectroscopic data. The tetrazolato ligands are probably  $\eta^1$ -coordinated to the metal. In the reaction of **20** with 2-cyanothiophene and furfuryl malonic dinitrile dinuclear, unsymmetrical tetrazolato halfsandwich complexes **36** and **37** with both  $\eta^1$ - and  $\eta^2$ -coordinated tetrazolato ligands were formed. Unfortunately these compounds could not be characterized by X-ray structure determination due to the lack of good single crystals.



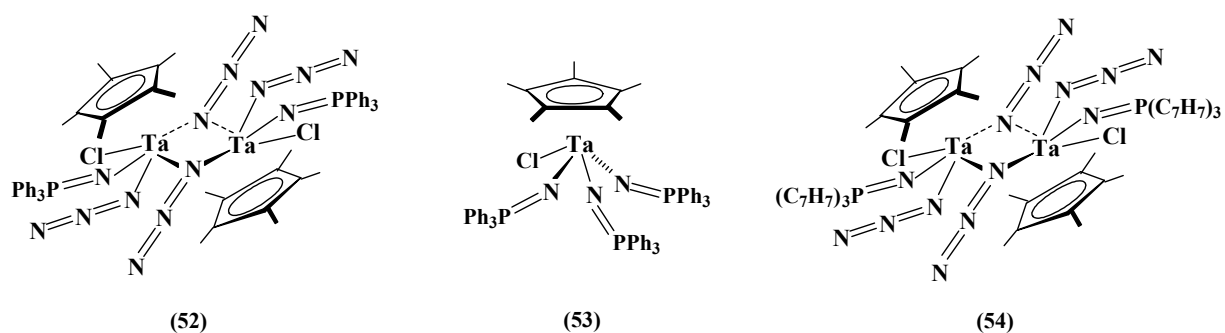
Triazolato halfsandwich complexes of tantalum were obtained by the reaction of  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) with the silylated compounds 4,5-Di(methoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazole (**40**) and 4,5-Di-(ethoxycarbonyl)-1-trimethylsilyl-1,2,3-triazole (**41**), as shown in the next scheme. A chloro ligand of **1** was replaced by a triazolato ligand under liberation of trimethylchlorosilane. In addition, coordination of the alkoxy oxygen atoms of the ester groups in position 5 to the metal centre took place, followed by intramolecular migration of an alkyl group to the Lewis-basic nitrogen atom in position 3. Thus, a five-membered aza-oxo-metallacycle was formed, to give the triazolato halfsandwich complexes **42** and **43**. The oxophilic properties of tantalum in the oxidation state +V and the delocalisation of the positive charge over the nitrogen atoms of the planar triazolato ring are obviously responsible for this intramolecular migration. Compound **42** could be characterized by an X-ray structure analysis.



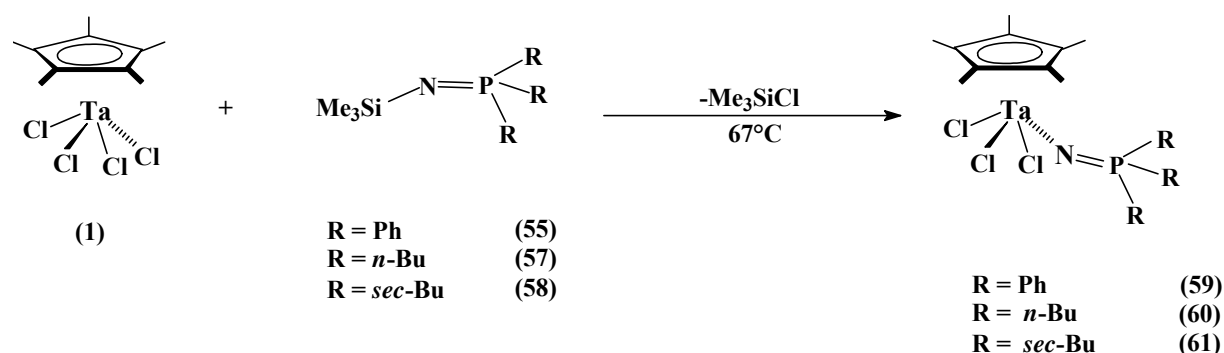
### Phosphorane-iminato complexes

The Staudinger-reaction with triphenylphosphane was carried out at the azido ligands of the halfsandwich complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)_2(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**20**). A dinuclear di(azido) monophosphorane-iminato halfsandwich complex  $[\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}_3)(\text{N}=\text{PPh}_3)(\mu\text{-N}_3)]_2$  (**52**) could be isolated after treating **20** for three days in boiling toluene in the presence of an excess of triphenylphosphane. Compound **52** could also be synthesized in a photochemical Staudinger-reaction, by irradiation of the tri(azido) halfsandwich complex **20** for two hours in the presence of the same excess of triphenylphosphane in THF solution.

A reaction at all azido ligands of **20** led to the mononuclear complex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) which could be obtained after a reaction time of six days in boiling toluene. Finally the Staudinger-reaction was carried out with tris(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane. After a reaction time of five days in boiling toluene the dinuclear complex  $\{\text{Cp}^*\text{TaCl}[\text{N}_3][\text{N}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3][\mu\text{-N}_3]\}_2$  (**54**) was formed. The molecular structures of the three compounds, which could be obtained by the Staudinger-reaction at azido ligands, were deduced from IR, NMR and mass spectroscopic data.

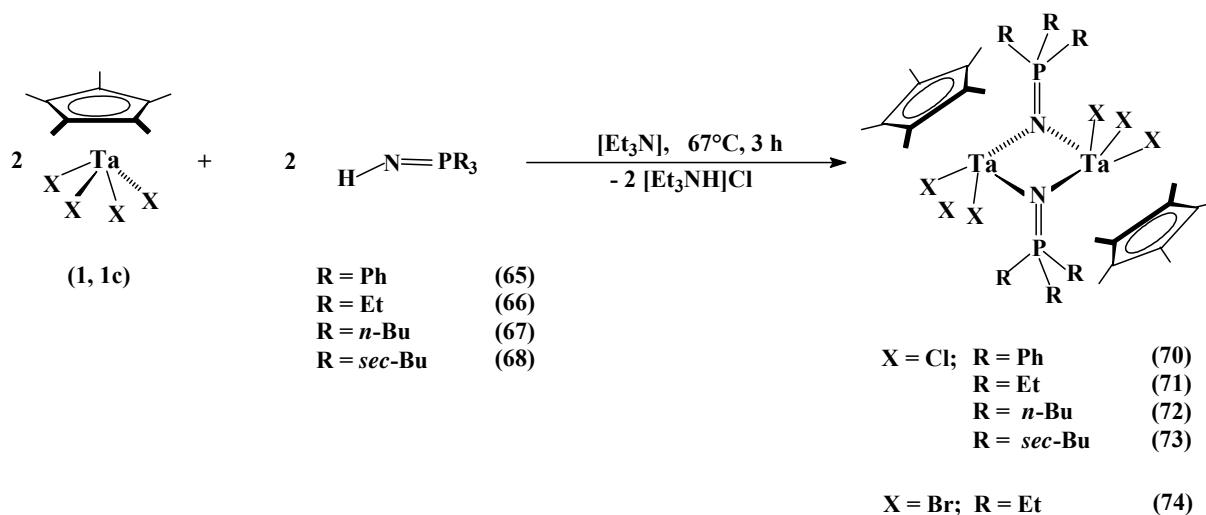


A different route to synthesize phosphorane-iminato halfsandwich complexes is provided by the reaction of  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_4$  (**1**) with the N-silylated phosphorane-imines  $\text{Me}_3\text{Si-N}=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ) (**55-58**). Mononuclear trichloro-monophosphorane-iminato halfsandwich complexes  $\text{Cp}^*\text{TaCl}_3(\text{N}=\text{PR}_3)$ , ( $\text{R} = \text{Ph}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ) (**59-61**), were obtained in which a chloro ligand was replaced by a phosphorane-iminato ligand under liberation of trimethylchlorosilane. It was not possible to replace more than one chloro ligand, so the monochloro-triphosphorane-iminato halfsandwich complex  $\text{Cp}^*\text{TaCl}(\text{N}=\text{PPh}_3)_3$  (**53**) could not be obtained by this route, apparently due to the presence of the voluminous  $\text{Cp}^*$ -ring ligand and the voluminous trimethylsilyl groups.



Substitution reactions could also be carried out with phosphane-imines of the type  $\text{HN}=\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ) (**65-68**) in the presence of triethylamine,  $\text{NEt}_3$ , as a proton acceptor. The monophosphorane-iminato halfsandwich complexes  $[\text{Cp}^*\text{TaX}_3(\mu\text{-N}=\text{PR}_3)]_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  and  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, n\text{-Bu}, \text{sec-Bu}$ ;  $\text{X} = \text{Br}$  and  $\text{R} = \text{Et}$ ) (**70-74**), which are obtained by this way, are obviously dinuclear compounds, as shown in the following scheme. The signals of the phosphorus atoms in the  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra are clearly shifted to lower field compared to those of mononuclear phosphorane-iminato complexes. A  $\text{Cp}^*$ -free tetrachloro monophosphorane-iminato complex,  $[\text{TaCl}_4(\mu\text{-N}=\text{PEt}_3)]_2$  (**76**), could also be synthesized. The  $^{31}\text{P}$ -NMR signal (94 ppm) lies approximately 40 ppm below the area of mononuclear phosphorane-iminato complexes. Dinuclear, phosphorane-iminato-bridged complexes are already known. They were found in compounds containing the metal atom in a middle oxidation state (IV to VI). Also the known fact, that both mononuclear and dinuclear species can appear side by side in the case of metals with a middle oxidation state was confirmed in the case of tantalum. Unfortunately, no  $^{31}\text{P}$ -NMR spectroscopic data are available for comparison.

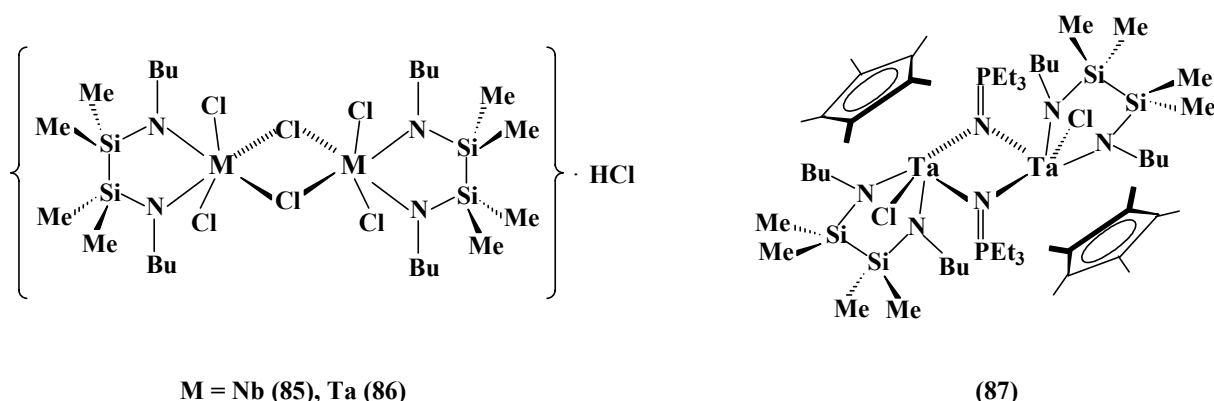
Only a single chloro ligand was substituted.. Because of the voluminous Cp\*-ring ligands and the bridging phosphorane-iminato ligands no place seems to be left for a second or even a third N=PR<sub>3</sub> ligand.



### Amido chelate complexes

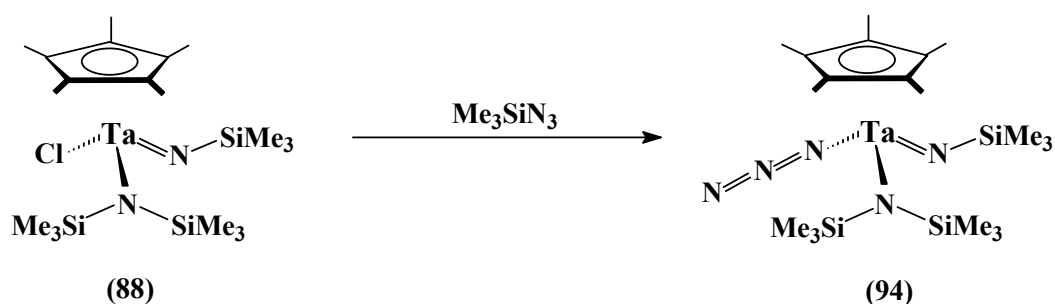
The reaction of [NbCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> and [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> with the bidentate amido chelate precursor 1,2-di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilane (**84**) led to the dinuclear amido chelate complexes **85** and **86** in good yields. On the basis of the mass spectroscopic results both complexes are dinuclear and chloro-bridged like the starting compounds [NbCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> and [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>. Furthermore, they are obviously HCl adducts, as confirmed by the mass of the molecular ion of **85**.

In the reaction of the phosphorane-iminato halfsandwich complex [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**71**) with the bidentate amido chelate precursor 1,2-di(*n*-butyl-amino)-1,1,2,2-tetramethyl-disilane (**84**), a dimeric product **87** was formed. The dinuclear nature of this complex was confirmed by the detection of the corresponding molecular ion in the EI mass spectra. This is a further indication that the educt [Cp\*TaCl<sub>3</sub>(μ-N=PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**71**) is also dinuclear.



### Trimethylsilylimido and bis(trimethylsilyl)amido complexes

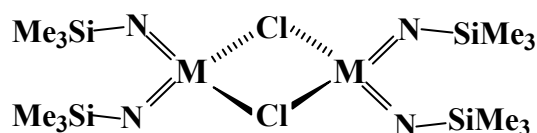
The reaction of Cp\*TaCl<sub>4</sub> (**1**) with two equivalents of the lithium derivative of bis(trimethylsilyl) amine led, under formation of two equivalents of lithium chloride and one equivalent of trimethylchlorosilane, to the halfsandwich complex pentamethylcyclopentadienyl-chloro-bis(trimethylsilylamido)-trimethylsilylimido-tantal(V) (**88**). The two trimethylsilyl groups of the amido ligand are not chemically equivalent in this case; obviously the free rotation around the tantalum nitrogen-bond is hindered, probably due to partial double bond character. The corresponding mononuclear azido derivate **94** was obtained by the reaction of **88** with an excess of trimethylsilyl azide.



The reaction with lithium-bis(trimethylsilyl)-amide was also carried out with both dimeric pentachlorides, [NbCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub> and [TaCl<sub>5</sub>]<sub>2</sub>. The use of a fourfold excess of Li-N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> led to the dinuclear complexes monochloro-bis(trimethylsilylimido)-niobium(V) (**92**) and monochloro-bis(trimethylsilylimido)-tantalum(V) (**93**). In the <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>29</sup>Si NMR spectra only one



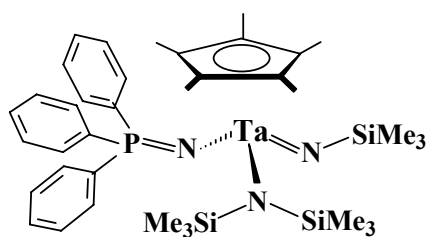
signal was found, i. e., there is only one kind of trimethylsilyl groups. In line with this, four equivalents of LiCl were separated and four equivalents of trimethylchlorosilane were formed. On the basis of the mass and NMR spectra can be concluded, that both compounds **92** and **93** are chloro-bridged dimers.



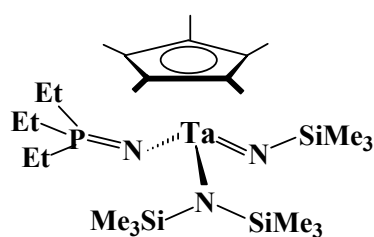
M = Nb (**92**), Ta (**93**)

A photo-induced Staudinger-reaction was carried out at the azido derivate of **88**, the halfsandwich complex pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl-amido)-azido-trimethylsilylimido-tantalum(V) (**94**). For that purpose an excess of triphenylphosphane was used. The product **95** is a mononuclear complex, which contains both a nitrido bridge to the phosphorus atom and two nitrido bridges to silicium atoms.

The corresponding triethyl-substituted complex pentamethylcyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl-amido)-trimethylsilylimido-(triethylphosphorane-iminato)-tantal(V) (**96**) was obtained by the reaction of **88** with triethyl-phosphorane-imine (**66**). Triethylamine was used as a proton acceptor. Steric constraints and the  $\pi$ -donor properties of the amido and imido ligands are probably responsible, that compound **96** is mononuclear, as supported by the mass spectra.



(95)



(96)

The monomeric complexes **94-96** are very interesting, because there are 3 different kinds of N-containing ligands in their coordination spheres.

---

## 9 Literatur

- [1] a) *Römpp-Chemielexikon*, 6. Band, 9. Aufl., Thieme-Verlag Stuttgart, New York **1990**  
b) *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 22. Band, 4. Aufl., VCH Weinheim, **1982**.  
c) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl. W.d. Gruyter Berlin, New York **1995**.  
d) F.X.M. Zippe, *Geschichte der Metalle*, Nachdruck der Originalausgabe von 1857, Sändig **1967**.
- [2] L.F. Trueb, *Die chemischen Elemente*, S. Hirzel Stuttgart, Leipzig **1996**.
- [3] D. Rehder, W. Basler, *J. Magnetic Res.* **1986**, 68, 157.
- [4] O. Immel, H. Waldmann, R. Braden, EP 433811, *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 114140.
- [5] T. Maki, T. Yokoyama, Y. Sumino, JP 63225329, *Chem. Abstr.* **1989**, 110, 38619.
- [6] a) H. Wada, T. Ushikubo, JP 63051945, *Chem. Abstr.* **1988**, 109, 80680.  
b) H. Wada, T. Ushikubo, JP 01050843, *Chem. Abstr.* **1989**, 111, 233853.
- [7] O. Immel, H.J. Buysch, G. Darsow, DE 4133675, *Chem. Abstr.* **1993**, 119, 72274.
- [8] B.A. Sexton, E.A. Hughes, K. Foger, *J. Catal.* **1982**, 77, 85.
- [9] G. Guiu, P. Grange, *J. Catal.* **1995**, 156, 132.
- [10] S. Nojima und K. Iida, JP 06071181, *Chem. Abstr.* **1995**, 122, 63105.
- [11] I.P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1997**, 1331.
- [12] K. Mashima, S. Fujikawa, Y. Tanaka, H. Urata, T. Oshiki, E. Tanaka, A. Nakamura, *Organometallics* **1995**, 14, 2633.
- [13] K. Mashima, S. Fujikawa, A. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10990.
- [14] J. Jaffart, C. Nayral, R. Choukroun, R. Mathieu, M. Etienne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 425.
- [15] D. I. Arnon, G. Wessel, *Nature* **1953**, 172, 1039.
- [16] O. Warburg, G. Krippahl, W. Buchholz, *Z. Naturforsch.* **1955**, 10b, 422.
- [17] H.-D. Payer, U. Trültzsch, *Arch. Mikrobiol.* **1972**, 84, 43.
- [18] a) H. Vilter, *Phytochemistry* **1984**, 23, 1387.  
b) N. D. Chasteen, *Struct. Bond.* **1983**, 53, 105.  
c) D. Rehder, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 148.

- 
- d) R. L. Robson, R.R. Eady, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins, J.R. Postgate, *Nature* **1986**, 322, 388.
- e) E. de Boer, Y. van Kooyk, M.G.M. Tromp, H. Plat, R. Weaver, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 869, 48.
- [19] N.M. Senozan, *J. Chem. Education* **1974**, 51, 503.
- [20] E.M. Oltz, R.C. Bruening, M.J. Smith, K. Kustin, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6162.
- [21] a) J.W. Buchler, S. Pfeifer, *Z. Naturforsch.* **1985**, 40b, 1362.  
b) E. W. Baker, S.E. Palmer in: D. Dolphin [Hrsg.], *The Porphyrins*. Bd. 1, S. 485, Academic press, New York 1978.
- [22] a) H. Kneifel, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508.  
b) E. Bayer, E. Koch, G. Anderegg, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 545.  
c) A. Butler, C.J. Carrano, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 109, 61.  
d) E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch.*, **1972**, 27b, 207.
- [23] H. Vilter, D. Rehder, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, 136, L7.
- [24] G. Öhlmann, *Z. Chem.* **1984**, 24, 161.
- [25] a) Q. Chen, J. Zubietta, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 261.  
b) C.J. Brincker, G.W. Scherer, *Sol-Gel science*, Academic Press, San Diego **1990**.  
c) G. Centi, F. Trifiro, J.R. Ebner und V.M. Franchetti, *Chem Rev.* **1988**, 88, 55.
- [26] a) S.M. Aliwi, *J. Photochem. Photobiol. A* **1988**, 44, 179.  
b) E. Tsuchida, K. Yamamoto, M. Jikei und H. Nishide, *Macromolekules* **1989**, 22, **4138**.
- [27] a) L.C. Roof, J.W. Kolis, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1037.  
b) R.H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 455.
- [28] a) A. Müller, E. Diemann, *Polyhedron* **1988**, 7, 2405.  
b) F. E. Massoth, *Adv. Catal.* **1978**, 27, 265
- [29] a) M. Draganjac, T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742  
b) M.A. Ansari, J.A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 223

- c) J. Wachter, *J. Coord. Chem.* **1987**, *15*, 219
- d) M.G. Kanatzidis, *Comm. Inorg. Chem.* **1990**, *10*, 161
- e) J.W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *105*, 195
- f) A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, *31*, 89
- g) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277.
- h) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1613.
- [30] K.J. Weller, I. Filippov, P.M. Briggs, D.E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322.
- [31] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, *8*, 707.
- [32] K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa, *Coord. Chem Rev.* **1999**, *182*, 19.
- [33] K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 125.
- [34] E.O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1954**, *9b*, 503.
- [35] W.A. Herrmann, W. Kalcher, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3886.
- [36] W.A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal, M. Creswick, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3558.
- [37] S.J. Mc Lain, C. D. Wood, R.R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4558.
- [38] R.D. Sanner, S.T. Carter, W.J. Bruton, Jr., *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 157.
- [39] T. Okamoto, H. Yasuta, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5008.
- [40] P. Jernakoff, C. de Méric de Bellefon, G.L. Geoffroy, *Organometallics* **1987**, *6*, 1362.
- [41] A.L. Rheingold, D. Kwon, M.D. Curtis, B.S. Haggerty, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3489.
- [42] P. Royo, J. de la Mata, R. Fandos, M. Gómez, P. Gómez-Sal, S. Martinez-Carrera, *Organometallics* **1990**, *9*, 2846.
- [43] H. W. Roesky, I. Leichtweis, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 253.
- [44] V.C. Gibson, T.P. Kee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 656.
- [45] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 3023.
- [46] T.M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2197; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108.
- [47] B. Neumüller, F. Schmock, S. Schlecht, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1792.

- 
- [48] A.C. Filippou, P. Portius, D. U. Neumann, K.-D. Wehrstedt, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4524-4527; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4333.
- [49] K.O. Christe, W.W. Wilson, J.A. Sheehy, J.A. Boatz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2004.
- [50] W. Beck, K. Feldl, E. Schuierer, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 439.
- [51] B. Neumüller, F. Schmock, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1243.
- [52] a) B. Busch, E. Hellner, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **1976**, *63*, 531.  
b) U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *463*, 7.
- [53] W. Hiller, K. Höslér, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *574*, 7.
- [54] W. Beck, T.M. Klapötke, J. Knizek, H. Nöth, T. Schütt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 523.
- [55] W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 419.
- [56] a) G.F. Platzer, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **1975**, *141*, 363.  
b) A.C. Brunner, H. Krischner, *Z. Kristallogr.* **1975**, *142*, 24.  
c) H. Krischner, O. Baumgartner, H.E. Maier, A.I. Saracoglu, *Z. Kristallogr.* **1983**, *164*, 89.  
d) F.A. Mautner, H. Krischner, *Monatsh. Chem.* **1990**, *121*, 91.
- [57] K. Steiner, W. Willing, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *555*, 7.
- [58] J. Drummond, J.S. Wood, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1273.
- [59] D. Fenske, H.-D. Dörner, K. Dehnicke, *Z. Naturforschung B* **1988**, *48*, 1301.
- [60] K. Polborn, E. Leidl, W. Beck, *Z. Naturforschung. B* **1988**, *43*, 1206.
- [61] G. De Munno, T. Poerio, G. Viau, M. Julve, F. Lloret, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1531; *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1997**, *36*, 1459.
- [62] W.P. Fehlhammer, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3377.
- [63] a) D. Fenske, K. Steiner, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 57.  
b) M.A.S. Goher, N.A. Al-Salem, F.A. Mautner, K.O. Klepp, *Polyhedron* **1997**, *16*, 825.
- [64] a) W. Clegg, H. Krischner, A. I. Saracoglu, G.M. Sheldrick, *Z. Kristallogr.* **1982**, *161*, 307.  
b) H. Krischner, C. Kratky, H.E. Maier, *Z. Kristallogr.* **1982**, *161*, 225.

- 
- [65] F.A. Mautner, S. Hanna, R. Cortes, L. Lezama, M.G. Barandika, T. Rojo, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4647.
- [66] F.A. Mautner, H. Krischner, C. Kratky, *Monatsh. Chem.* **1988**, 119, 509.
- [67] H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 921.
- [68] W.T. Reichle, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 402.
- [69] a) J.E. Drake, R.T. Hemmings, *Can. J. Chem.* **1973**, 51, 302.  
b) G. K. Barker, J.E. Drake, R.T. Hemmings, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 2622.
- [70] I. Ruidisch, M. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 493.
- [71] M.J. Hampden-Smith, D. Lei, E.N. Duesler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2953.
- [72] J. Pfeiffer, W. Maringgele, M. Noltemeyer, A. Meller, *Chem. Ber.* **1989**, 245, 122.
- [73] M. Veith, E. Werle, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 641.
- [74] A.C. Filippou, P. Portius, G. Kociok-Köhn, *J. Chem. Soc., Chem Comm.* **1998**, 2327.
- [75] M. Veith, A. Rammo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 662.
- [76] J. Strähle, H. Bezler, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 1199.
- [77] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 405, 139.
- [78] J. Strähle, H. Bezler, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38b, 317.
- [79] H. Bock, M. Schnöller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 38.
- [80] J.E. Leffler, R. D. Temple, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 5235.
- [81] R. Dübgen, U. Müller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 471, 89.
- [82] U. Müller, R. Dübgen, K. Dehnicke, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1981**, 473, 1115.
- [83] J. R. Dilworth, H.J. de Liefde Meijer, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 159, 47.
- [84] R. Choukroun, D. Gervais, J.R. Dilworth, *Trans. Met. Chem.* **1979**, 4, 249.
- [85] K. Dehnicke, J. Strähle, *Polyhedron* **1989**, 8, 707.
- [86] D. Fenske, E. Böhm, K. Dehnicke, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 1.
- [87] K.V. Katti, H.W. Roesky, M. Rietzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 553, 123.
- [88] K.V. Katti, U. Seseke, H. W. Roesky, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 814.
- [89] H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 477.
- [90] K.V. Katti, H.W. Roesky, M. Rietzel, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 4032.

- 
- [91] H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, H.-G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst, G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 847.
- [92] R. Christophersen, Dissertation, Universität Marburg, F. R. G. (1987).
- [93] K. Weber, K. Korn, M. Schulz, K. Korth, J. Sundermayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1315.
- [94] W. Beck, W.P. Fehlhammer, H. Bock, M. Bauder, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3637.
- [95] W. Beck, K. Burger, W.P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 1816.
- [96] W. Beck, K. Schorpp, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 3317.
- [97] T. Kemmerich, J.H. Nelson, N.E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski, W. Beck, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1226.
- [98] P.H. Kreutzer, J.Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe, W. Beck, *Chem. Ber.* **1982**, 116, 2691.
- [99] J. Erbe, W. Beck, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3867.
- [100] J. Geisenberger, J. Erbe, J. Heidrich, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch.* **1986**, 42b, 55.
- [101] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 383, 143.
- [102] M. Wehlan, R. Thiel, J. Fuchs, W. Beck, W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 159.
- [103] Z. Dori, R.F. Ziolo, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 247.
- [104] W.P. Norris, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3248.
- [105] J.H. Nelson, D.L. Schmitt, R.A. Henry, D.W. Moore, H.B. Jonassen, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2678.
- [106] W.P. Fehlhammer, T. Kemmerich, W. Beck, *Chem Ber.* **1979**, 112, 468.
- [107] A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, 103.
- [108] W. Rigby, P.M. Bailey, J.A. McCleverty, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 371.
- [109] J.Ch. Weis, W. Beck, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 3203.
- [110] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1972**, 72, 497.
- [111] A.W. Coleman, D.T. Eadie, R.S. Stobart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 922.
- [112] A.P. Gaughan, K.S. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 601.
- [113] L. Busetto, A. Palazzi, R. Ros, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, 13, 233.
- [114] R.F. Ziolo, J.A. Thich und Z. Dori, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 626.
- [115] W. Beck, K. Burger, M. Keubler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 428, 173.

- 
- [116] 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.
- [117] M. Gómez, P. Gómez-Sal, G. Jiménez, A. Martín, P. Royo, J. Sánchez-Nieves, *Organometallics* **1996**, *15*, 3579.
- [118] M.V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, M.A. Pellinghelli, P. Royo, A. Tiripichio, *Organometallics* **1994**, *13*, 1564.
- [119] a) M. Gómez, P. Gómez-Sal, M.P. Nicolás, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 121.  
b) M.V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, *Organometallics* **1995**, *14*, 2843.  
c) M.V. Galakhov, M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripichio, *Organometallics* **1995**, *14*, 1901.
- [120] T.C. Baldwin, S.R. Huber, M.A. Bruck, D.E. Wigley, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5682.
- [121] P.M. Briggs, V.G. Young, Jr, D.E. Wigley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 791.
- [122] S. Schmidt, J. Sundermayer, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 127.
- [123] A. Castro, M.V. Galakhov, M. Gómez, P. Gómez-Sal, A. Martín, P. Royo, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *554*, 185.
- [124] T.I. Gountchev, T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12831.
- [125] D.M. Antonelli, A. Leins, J.M. Stryker, *Organometallics* **1997**, *16*, 2500.
- [126] M.M.B. Holl, M. Kersting, B.D. Pendley, P.T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1518.
- [127] H. Plenio, H.W. Roesky, M. Noltemayer, G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1377; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1330.
- [128] R.A. Wheeler, R. Hoffmann, J. Strähle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5381.
- [129] H.W. Roesky, M. Lücke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 748.
- [130] W.A. Herrmann, W. Baratta, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 357.
- [131] cf. K. Vrieze, G. van Koten in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Editors G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty), Vol.2 (1987), Chapter 13.5.5, 189; U. Müller, *Structure and Bonding* **1973**, *14*, 144.
- [132] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, *4*, 295.
- [133] E.R. de Gil, M. de Burguera, A.V. Rivera, P. Maxfield, *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 578.



- 
- [134] G. Doyle, R.S. Tobias, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2479.
- [135] R.S. Bates, M.J. Begley, A.H. Wright, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1113.
- [136] W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, R. S. Tobias, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, *2*, 467.
- [137] W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, H. Schächl, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1976.
- [138] W.P. Fehlhammer, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3377.
- [139] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 753.
- [140] A.L. Balch, L.A. Fossett, R.R. Guimerans, M.M. Olmstead, P.E. Reedy, Jr., F.E. Wood, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1248.
- [141] J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 287.
- [142] K. Dehnicke, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1965**, *27*, 809.
- [143] W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuirer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
- [144] R. Dübgen, U. Müller, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *471*, 89.
- [145] R.A. Anderson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1980**, *16*, 31.
- [146] M. Herberhold, W. Kremnitz, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler, K. Brunn; *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 1520.
- [147] M. Herberhold, A.-M. Dietel, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1885.
- [148] C.D. Abernethy, F. Bottomley, A. Decken, R.C. Thompson, *Organometallics* **1997**, *16*, 1865.
- [149] W.P. Fehlhammer, W. Beck, P. Pöllmann, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3903.
- [150] W.P. Fehlhammer, L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3377.
- [151] A.M. Andreu, F. A. Jalón, A. Otero, P. Royo, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripichio, *J. Chem. Soc. Dalton*, **1987**, 953.
- [152] M. Herberhold, J. Peukert, W. Milius, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 797.
- [153] M. Gómez, G. Jiménez, P. Royo, J.M. Selas, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *439*, 147.
- [154] J.C. Dewan, A.J. Edwards, J.Y. Calves, J.E. Guerschais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 978.
- [155] F.A. Cotton, R.C. Najjar, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1866.
- [156] J. Beck, G. Bock, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 119.
- [157] J.C. Green, C.P. Overton, K. Prout, J.M. Marin, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *241*, C21.
- [158] cf. J.M. Marin, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, *Acta Cryst. C*, **1985**, *41*, 55.
- [159] H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Organometallics* **1997**, *16*, 307.

- 
- [160] J. Peukert, Dissertation Universität Bayreuth.
- [161] A. Pfeifer, Dissertation Universität Bayreuth.
- [162] R.R. Schrock, A.L. Casado, J.T. Goodman, L.C. Liang, L.C. Bonitatebus, W.M. Davis, *Organometallics* **2000**, *19*, 5325.
- [163] R.F. Chen, C.T. Chian, Y. Li, F.L. Zou, *Chin. J. Org. Chem.* **2000**, *20*, 712.
- [164] T.V. Laine, U. Piironen, K. Lappalainen, M. Klinga, E. Aitola, M.J. Leskela, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 112.
- [165] P.C. Shao, R.A.L. Gendron, D.J. Berg, G.W. Bushnell, *Organometallics* **2000**, *19*, 509.
- [166] G.J.P. Britovsek, M. Bruce, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McTavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Stromberg, A.J.P. White, D.J. Williams, *J. Am Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
- [167] J.D. Scollard, D.H. McConville, J.J. Vittal, *Organometallics* **1997**, *16*, 4415.
- [168] C. Bianchini, A. Meli, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *3*, 43.
- [169] A. Castro, M.V. Galakhov, M. Gómez, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *507*, 161.
- [170] D.A. Vicic, W.D. Jones, *Organometallics* **1999**, *18*, 134.
- [171] M. Tayebani, S. Gambarotta, G.P.A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3002.
- [172] J.J. Garcia, A.L. Casado, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *558*, 189.
- [173] P.A. Fox, M.A. Bruck, S. D. Gray, N.E. Gruhn, C. Grittini, D.E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 2720.
- [174] K.J. Weller, P.A. Fox, S.D. Gray, D.E. Wigley, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3139.
- [175] C.A. Winter, *Aldrichim Acta* **2000**, *33*, 3.
- [176] D.L. Reger, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 571.
- [177] N. Kitajima, W.B. Tolman, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 419.
- [178] G. Parkin, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, *42*, 291.
- [179] S. Trofimenko, *Scorpinates: Polypyrazolylborate Ligands and Their Coordination Chemistry*; Imperial College Press: London, 1999.
- [180] I.A. Guzei, A.G. Baboul, G.P.a. Yap, A.L. Rheingold, H.B. Schlegel, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *119*, 3387.

- 
- [181] S. Daniele, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.G. Perle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 13.
- [182] M. J. Humphries, M.L.H. Green, L.A. Leech, V.C. Gibson, M. Jolly, D.N. Williams, M.R.J. Elsegood, W. Clegg, *J. Chem Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4044.
- [183] J. Sanches-Nieves, P. Royo, M.A. Pellinghelli, A. Tiripicchio, *Organometallics* **2000**, *19*, 3161.
- [184] P.J. Sinnema, T.P. Spaniol, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 179.
- [185] I.A. Guzei, G.P.A. Yap, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738.
- [186] I.A. Guzei, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4415.
- [187] C. Yélamos, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1871.
- [188] C. Yélamos, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Organometallics* **1999**, *18*, 1168.
- [189] J.R. Perera, M.J. Heeg, H.B. Schlegel, C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536.
- [190] D. Pfeiffer, B.J. Ximba, L.M. Liable-Sands, A.L. Rheingold, M.J. Heeg, D.M. Coleman, H.B. Schlegel, T.F. Kuech, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4539.
- [191] J.G. Cederberg, T.D. Culp, B. Bieg, D. Pfeifer, C.H. Winter, K.L. Bray, T.F. Kuech, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 1825.
- [192] T.D. Culp, J.G. Cederberg, B. Bieg, T.F. Kuech, K.L. Bray, D. Pfeiffer, C.H. Winter, *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 4918.
- [193] J.G. Cederberg, T.D. Culp, B. Bieg, D. Pfeiffer, C.H. Winter, K.L. Bray, T.F. Kuech, *J. Cryst. Growth* **1998**, *195*, 105.
- [194] Z.K. Yu, J.M. Wittbrodt, M.J. Heeg, H.B. Schlegel, C.H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9338.
- [195] D. Pfeiffer, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2377.
- [196] C. Yélamos, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3892.
- [197] D. Pfeiffer, M.J. Heeg, C.H. Winter, *Angew. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2517.
- [198] G.J. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200 – 202*, 131.
- [199] K. D. Demandis, E.-S. El Samanody, T.J. Meyer, P.S. White, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 838.
- [200] B. Morosin, R.G. Dunn, R. Assink, T.M. Massis, J. Fronaberger, E.N. Duesler, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1609.
- [201] R. Guillard, I. Perrot, A. Tabard, P. Richard, C. Lecomte, Y.H. Liu, K.M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 27.

- 
- [202] R. Das, P. Paul, K. Nag, K. Venkatsubramanian, *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *185*, 221.
- [203] S.F. Palopoli, S.J. Geib, A.L. Rheingold, T.B. Brill, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2963.
- [204] M. Hill, M.F. Mahon, K.C. Molloy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1857.
- [205] M. Hill, M.F. Mahon, J. McGinley, K.C. Molloy, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 835.
- [206] E.O. John, R.D. Willett, B. Scott, R.L. Kirchmeier, J.M. Schreeve, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 893.
- [207] M.-A. Munoz-Hernandez, M.S. Hill, D.A. Atwood, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2237.
- [208] L.A. Oro, M.T. Pinillos, C. Tejel, M.C. Apreda, C. Foces-Foces, F.H. Cano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1927.
- [209] X.-Y. Huang, X.-G. Zhou, L.-X. Zhang, X.-J. Feng, R.-F. Cai, Z.E. Huang, *Chin. J. Struct. Chem.* **1998**, *17*, 449.
- [210] X.-G. Zhou, Z.-E. Huang, R.-F. Cai, L.-X. Zhang, X.-F. Hou, X.-J. Feng, X.-Y. Huang *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 101.
- [211] H.P.H. Arp, A. Decken, J. Passmore, D.J. Wood, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1840.
- [212] L. Carlucci, G. Cianni, D.M. Prosperio, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1999**, *33*, 3488.
- [213] C. Yélamos, K.R. Gust, A.G. Baboul, M.J. Heeg, H.B. Schlegel, C.H. Winter, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6451.
- [214] A. Rosan, M. Rosenblum, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 103.
- [215] D. Sellmann, E. Licht, M. Moll, F. Knoch, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 429.
- [216] L. Birkhofer, A. Ritter, P. Richter, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2750.
- [217] H. Nelson, N.E. Takach, N. Bresciani-Pahor, L. Randaccio, E. Zangrando, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 742.
- [218] P. Kreutzer, C. Weis, H. Boehme, T. Kemmerich, W. Beck, C. Spencer, R. Mason, *Z. Naturforsch.* **1972**, *27b*, 745.
- [219] M.N. Ponnuswamy, J. Trotter, *Acta Crystallogr.* **1983**, *C39*, 726.
- [220] E. Schweda, K.D. Scherfise, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *528*, 117.
- [221] A.S. Batsanov, M.G. Davidson, J.A.K. Howard, S. Lamb, C. Lustig, R.D. Price, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 1211.
- [222] S. Anfang, G. Seybert, K. Harms, G. Geiseler, W. Massa, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1187.
- [223] T. Miekisch, Dissertation, Universität Marburg, 1997.
- [224] S. Chitaz, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*.

- 
- [225] C. Mast, S. Anfang, K. Dehnicke, A. Greiner, unpublished results (1997).
- [226] U. Riese, K. Harms, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1279.
- [227] M. Krieger, R.O. Gould, B. Neumüller, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1434.
- [228] K. Bauer, Dissertation, Universität Bayreuth, 1994.
- [229] S. Eibl, Dissertation, Universität Bayreuth, 1998.
- [230] T. Schmalz, Dissertation, Universität Bayreuth, 2002.
- [231] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*. G. Thieme, Stuttgart (1982).
- [232] D. Sellmann, J. Keller, M. Moll, H.P. Beck, W. Milius, *Z. Naturforsch.* **1986**, 41b, 1551.
- [233] W. Buchner, W. Wolfsberger, *Z. Naturforsch.* **1974**, 29b, 328.
- [234] V.G. Voronkov, V.P. Feshin in „Determination of Organic Structures by Physical Methods” (Nachod u. Zuckerman ed.) **Vol. V**, S.169, Academic Press, New York 1973.
- [235] F. Weller, D. Nussjär, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 7.
- [236] D. Nussjär, F. Weller, A. Neuhaus, G. Franking, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 86.
- [237] J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 159.
- [238] H. Schmidbaur, G. Jonas, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 1120.
- [239] T. Rübenthal, F. Weller, K. Harms, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1741.
- [240] M. Herberhold, Anna-Maria Dietel, unveröffentlicht.
- [241] *Organic Syntheses*, Vol. 65, S.42, J. Wiley & Sons, New York u. a., **1987**.

---

## ERKLÄRUNG

Ich habe die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den

---