

Niob- und Tantalkomplexe mit P_2 - und P_4 -Liganden

O. J. Scherer*, R. Winter und G. Wolmershäuser¹⁾

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 13. November 1992.

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Photolyse von $[Cp'' Ta(CO)_4]$ 1 ($Cp'' = C_5H_3^{'Bu}_2-1,3$) und P_4 ergibt $[Cp''(CO)_2Ta(\eta^4-P_4)]$ 2, $[(Cp''(CO)Ta)_2(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 3 und $[Cp_3''(CO)_3Ta_3(P_2)_2]$ 4. 2 reagiert photochemisch mit $[Cp^*Nb(CO)_4]$ 5 zu $[(Cp^*(CO)Nb)\{Cp''(CO)Ta\}(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 6 und $[(Cp^*(CO)_2Nb)\{Cp^*Nb\}\{Cp''(CO)Ta\}(\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2)_2]$ 7, einer Verbindung mit der neuen $\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2$ -

Koordinationsvariante. Die Reaktion von 2 und $[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$ 8 führt zum heteronuklearen Komplex $[(Cp^*Co)\{Cp''(CO)Ta\}(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 9 mit einem „frühen“ und „späten“ Übergangsmetall. Die Komplexe 2, 3, 7 und 9 wurden zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Niobium and Tantalum Complexes with P_2 and P_4 Ligands

Abstract. The photolysis of $[Cp'' Ta(CO)_4]$ 1 ($Cp'' = C_5H_3^{'Bu}_2-1,3$) and P_4 affords $[Cp''(CO)_2Ta(\eta^4-P_4)]$ 2, $[(Cp''(CO)Ta)_2(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 3 and $[Cp_3''(CO)_3Ta_3(P_2)_2]$ 4. In a photochemical reaction 2 and $[Cp^*Nb(CO)_4]$ 5 form $[(Cp^*(CO)Nb)\{Cp''(CO)Ta\}(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 6 and $[(Cp^*(CO)_2Nb)\{Cp^*Nb\}\{Cp''(CO)Ta\}(\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2)_2]$ 7, a compound with the novel $\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2$ -coordination mode. The reaction of 2 and $[Cp^*Co(C_2H_4)_2]$ 8 leads to

$[(Cp^*Co)\{Cp''(CO)Ta\}(\mu-\eta^{2:2}-P_2)_2]$ 9, a heteronuclear complex with an “early” and a “late” transition metal. Complexes 2, 3, 7 and 9 have been further characterized by X-ray structure analyses.

Keywords: Mono-, di-, and trinuclear tantalum and tantalum | niobium complexes with P_4 and P_2 ligands; $\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2$ coordination mode

1 Einleitung

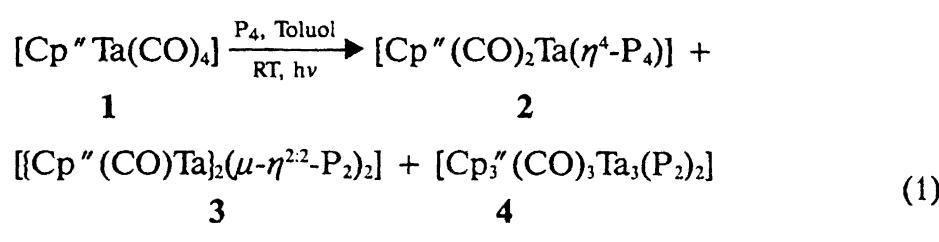
Ende der sechziger Jahre beschreiben Nesmeyanov und Mitarb. in einer Reihe von Veröffentlichungen [1] die photochemisch induzierte Decarbonylierung von Tetracarbonylcyclopentadienyl-Komplexen der Metalle der 5. Gruppe in Gegenwart von Diphenylacetylen (Tolan). In Abhängigkeit von der Stöchiometrie werden dabei mono- oder bis-Tolan-Komplexe mit side-on-koordiniertem $PhC \equiv CPh$ gebildet. Ihnen gelang auch die thermisch induzierte Cyclisierung des Tolan-Liganden zum Tetraphenylcyclobutadien [1].

Aufbauend auf unseren Erkenntnissen über die kooperative Stabilisierung des cyclo- P_4 , dem Allphosphor-Analogon des Cyclobutadiens, im $[Cp^*(CO)_2Nb(\eta^4-P_4)]$ [2], waren wir daran interessiert, wie sich das Produktbild der P_n -Liganden [3] ändert, wenn man zum einen vom $C_5Me_5^-$ zum $C_5H_3^{'Bu}_2-1,3$ -Cyclopentadienyl-Liganden übergeht, zum anderen Niob durch dessen schwereres Homologes Tantal ersetzt.

2 Ergebnisse und Diskussion

Durch Photolyse von 1 mit weißem Phosphor bei Raumtemperatur sind die in Gleichung (1) angegebenen Tantal-komplexe 2–4 zugänglich.

¹⁾ Röntgenstrukturanalysen.

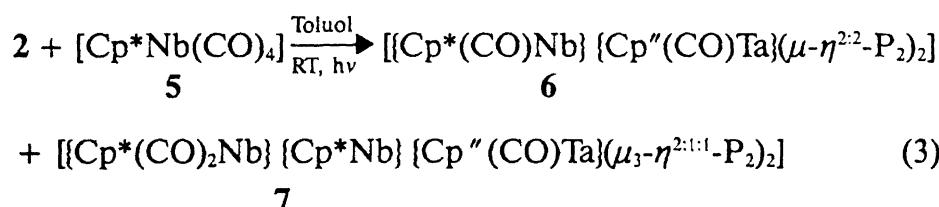


$Cp'' = C_5H_3'Bu_2-1,3$

Eine systematische Studie dieses Reaktionssystems lässt eine starke Abhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgemisches (repräsentative Daten s. Tab. 6, exp. Teil) von der Zusammensetzung des Eduktgemisches erkennen. Erwartungsgemäß steigt der Anteil an den höherkernigen Verbindungen **3** und **4** mit wachsendem $[Cp'' Ta(CO)_4] : P_4$ -Verhältnis an. Dies weist darauf hin, daß die Mehrkernkomplexe **3** und **4** durch den Angriff von im Verlauf der Photolyse entstehenden, koordinativ ungesättigten $[Cp'' Ta(CO)_n]$ -Fragmenten ($n < 4$) auf bereits gebildetes **2** entstehen; eine Annahme, die sich experimentell bestätigen lässt (Gleichung (2)).

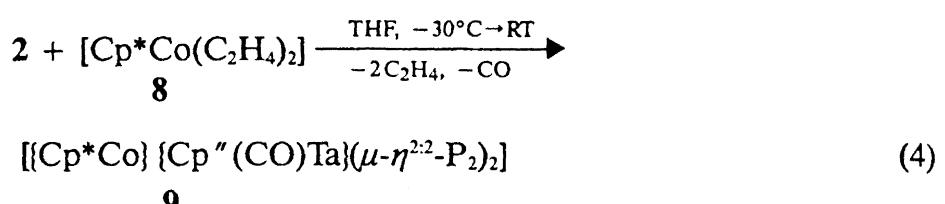


Diese „Aufbaureaktion“ lässt sich auch auf das niedrigere Homologe $[Cp^*Nb(CO)_4]$ **5** übertragen. Dabei bilden sich nach Gleichung (3) die heteronuklearen Tantal-Niob-Mehrkernkomplexe **6** und **7**.



$Cp^* = C_5Me_5$

Die Umsetzung von **2** und **8** führt unter Spaltung zweier P—P-Bindungen des cyclo- P_4 -Liganden zum heteronuklearen Zweikernkomplex **9** mit einem „frühen“ und „späten“ Übergangsmetall.



Während **2** gelbe, **3** rotviolette, **7** braune und **9** bernsteinfarbene Kristalle bilden, fallen **4** in Form eines grünen und **6** als rote Pulver an. Sämtliche Komplexe können kurzzeitig an Luft gehandhabt werden; sie lösen sich in Pentan und Hexan mäßig bis schlecht, in Benzol und Toluol gut bis mäßig und in Dichlormethan sehr gut bis gut.

a) NMR-Spektroskopische Daten

In Tab. 1 sind die 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sowie zusätzlich $\tilde{\nu}(CO)$ zusammengestellt.

Dynamische ^{31}P -NMR-Untersuchungen zeigen, daß der cyclo- P_4 -Ligand in **2** bei 380 K ein breites Singulett ergibt, bei 248 K jedoch als AMX_2 -Spinsystem vorliegt. Anhand der Koaleszenztemperatur T_c von 370 ± 3 K errechnet sich ΔG zu $63,5 \pm 0,9$ kJ/mol. Diese Erhöhung der cyclo- P_4 -Rotationsbarriere um ca. 20 kJ/mol gegenüber $[Cp^*(CO)_2Nb(\eta^4-P_4)]$ [2, 4] steht qualitativ in Einklang mit der allgemein zu beobachtenden größeren Stabilität von Übergangsmetall(M)- und Hauptgruppenelementen.

Tabelle 1 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten sowie $\tilde{\nu}(CO)$ der Komplexe **2**, **3**, **4**, **6**, **7** und **9**; δ [ppm], J [Hz]

	2	3	4	6	7	9	
$^1H^a)$	0,88 (s, 18 H) 5,37 (d, 2 H) 6,16 (t, 1 H) $^4J(HH) = 2,4$	1,09 (s, 36 H) 6,04 (t, 2 H) 7,14 (d, 4 H) $^4J(HH) = 2,4$	0,89, 1,09, 1,16, 1,17, 1,25, 1,94 (jeweils s, 9 H)	4,98 (dd, 1 H), $^{3/4}J(HH) = 2,7/2,9$ 5,09 (t, 2 H), $^{3/4}J(HH) = 2,0$ 5,83 (t, 1 H), $^{3/4}J(HH) = 2,2$ 5,86 (t, 1 H), $^{3/4}J(HH) = 2,7$ 6,02 (t, 1 H), $^{3/4}J(HH) = 2,7$ 7,29 (m, 1 H) 7,33 (m, 2 H)	1,19 (s, 18 H) 2,10 (s, 15 H) 6,00 (m, br, 1 H)	1,41 (s, 18 H) 1,96 (s, 15 H) 1,97 (s, 15 H)	1,00 (s, 18 H) 1,95 (s, 15 H) 5,79 (t, 1 H) 5,85 (d, 2 H) $^4J(HH) = 2,3$
$^{31}P^b)$	AMX ₂ -Spinsystem 161,0 (s) 248 K (CD_2Cl_2): 35,6 (dt, P_A), 14,1 (dt, P_M), -9,7 (dd, P_X) $J(AX) = 296$, $J(MX) = 244$, $J(AM) = 30$ 380 K (C_7D_8): 23 (s, br)	AM-Spinsysteme 125,3 (d), 112,7 (d) $^1J(PP) = 445$ 150,8 (d), 140,4 (d) $^1J(PP) = 439$		AM-Spin-system 255,4 (d) 204,9 (d) $^1J(PP) = 454$	AX-Spin-system 342,4 (d) 123,5 (d) $^1J(PP) = 470$	AM-Spin-system -0,2 (d) -14,6 (d) $^1J(PP) = 445$	
$\tilde{\nu}(CO)^c)$	1983 (vs), [cm ⁻¹] 1952 (vs)	1923 (vs), 1923 (s), 1840 (vs)	1948 (vs), 1923 (s), 1840 (vs)	1918 (s), 1907 (s)	1927 (m), 1889 (vs) 1846 (vs), 1836 (w)	1930 (vs)	

^{a)} In C_6D_6 , bei **9** CD_2Cl_2 , TMS ext.; ^{b)} In C_6D_6 , bei **9** CD_2Cl_2 , 85% H_3PO_4 ext.; ^{c)} KBr-Preßling

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [Cp"(CO)₂Ta(η⁴-P₄)] 2 (Standardabweichungen)

P1—P2	2,172(3)	Ta—P1	2,658(2)	Ta—C1	2,068(6)
P1—P4	2,173(3)	Ta—P2	2,639(2)	Ta—C2	2,080(6)
P2—P3	2,150(2)	Ta—P3	2,597(2)	C1—O1	1,145(6)
P3—P4	2,155(2)	Ta—P4	2,634(2)	C2—O2	1,144(6)
Ta—Cp"(Zentrum)	2,085	Ta—P ₄ (Zentrum)	2,143		
P2—P1—P4	90,9(1)	P1—Ta—P2	48,4(1)	Ta—C1—O1	179,3(6)
P1—P2—P3	88,6(1)	P2—Ta—P3	48,5(1)	Ta—C2—O2	179,2(6)
P2—P3—P4	92,0(1)	P3—Ta—P4	48,6(1)	C1—Ta—C2	87,7(2)
P1—P4—P3	88,5(1)	P4—Ta—P1	48,5(1)		
Cp"(Zentrum)—Ta—P ₄ (Zentrum)	144,2				

ment(E)-Bindungen bei den schwereren Homologen. So beträgt z. B. beim Übergang von Niob zu Tantal die Zunahme an Bindungsenergie pro M—E-Bindung ca. 5–6% [5]. Eine wesentlich niedrigere Rotationsbarriere von ca. 3 kJ/mol wurde für den Cyclobutadienliganden im [Cp(CO)₂V(η⁴-C₄H₄)] berechnet [6].

Beim Vergleich der ³¹P-chemischen Verschiebungen in den Zweikernkomplexen 3, 6 und 9 mit $[(\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Nb})_2(\mu-\eta^{2:2}\text{-P}_2)]$ ($\delta = 290,0$ (s) [4]) beobachtet man beim Übergang vom Nb₂-Komplex zur heteronuklearen Nb/Ta-Verbindung 6 sowie zum Ta₂-Komplex 3 ($\delta = 161,0$ (s)) eine kontinuierliche Hochfeldverschiebung des ³¹P-Signals, wie man dies beim Ersatz von Niob durch das in der Gruppe folgende Tantal auch erwarten würde. Bei der Co/Ta-Verbindung 9 bewirkt offensichtlich das Co-Atom die drastische Hochfeldverschiebung, welche im Bereich von $\delta = -6,1$ für $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu-\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ 10 [7] liegt.

b) Molekülstrukturen der Komplexe 2, 3, 6 und 9

[Cp"(CO)₂Ta(η⁴-P₄)] 2: In Tab. 2 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel zusammengestellt; Abb. 1 gibt die Molekülstruktur, Abb. 2 die Aufsicht auf den cyclo-P₄-Liganden wieder.

Die Kristallstrukturanalyse [18] zeigt, daß das Molekül annähernd C_S-Symmetrie aufweist (Abb. 1). Die vier P-Atome liegen in einer Ebene und bilden ein leicht drachenförmig verzerrtes Quadrat ($d(\text{P—P})$: lange Seite 2,17 Å, kurze Seite 2,15 Å). Die P₃—Ta-Bindung ist mit 2,597(2) Å etwas kürzer als die drei anderen P—Ta-Bindungen (Mittelwert = 2,64 Å). Besondere Bedeutung kommt dem C1—Ta—C2-Winkel zu. Theoretische [8] und kristallographische [9] Studien an Cp₂MX₂- bzw. (Cp)(C_b)MX₂-Komplexen zeigen einen engen Zusammenhang zwischen der d-Elektronenkonfiguration am Metallatom und dem gefundenen X—M—X-Winkel auf. So findet man z. B. beim [Cp(CO)₂V(η⁴-C₄Ph₄)] einen C(O)—V—C(O)-Winkel von 89° und für Cp(Zentrum)—V—C₄Ph₄(Zentrum) einen Winkel von 137° [10]; sie sind mit den bei 2 gefundenen Werten von 87,7° bzw. 144,2° (Tab. 2) gut vergleichbar und stehen mit Rechnungen an d²-Cyclobutadien-Komplexen [6] sowie einer d²-cyclo-P₄²⁻-Betrachtungsweise [2] bei 2 in Einklang.

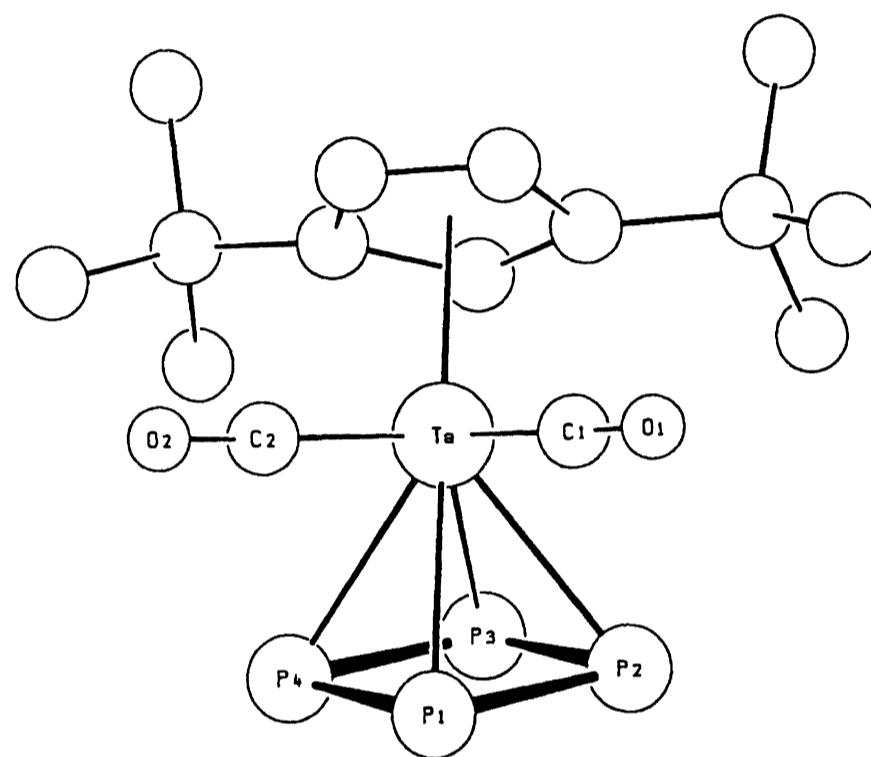
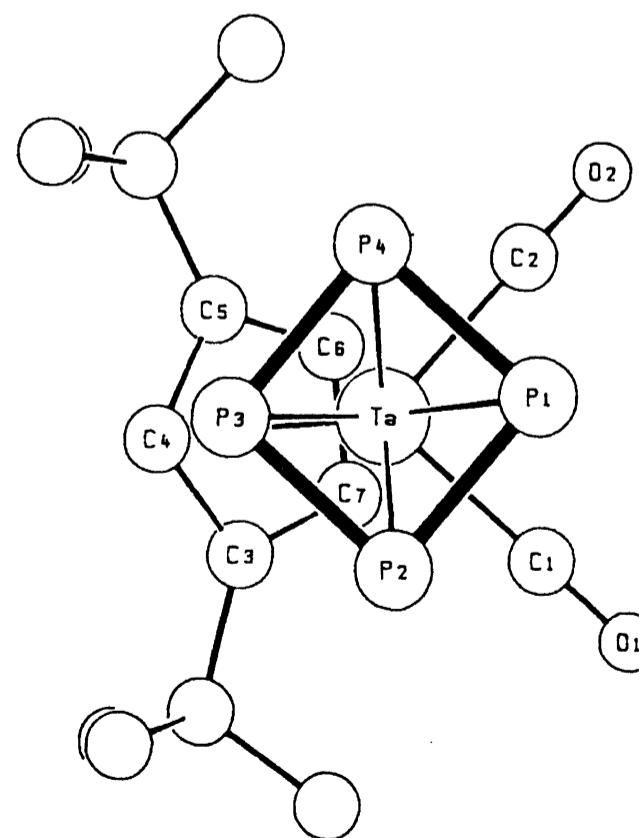
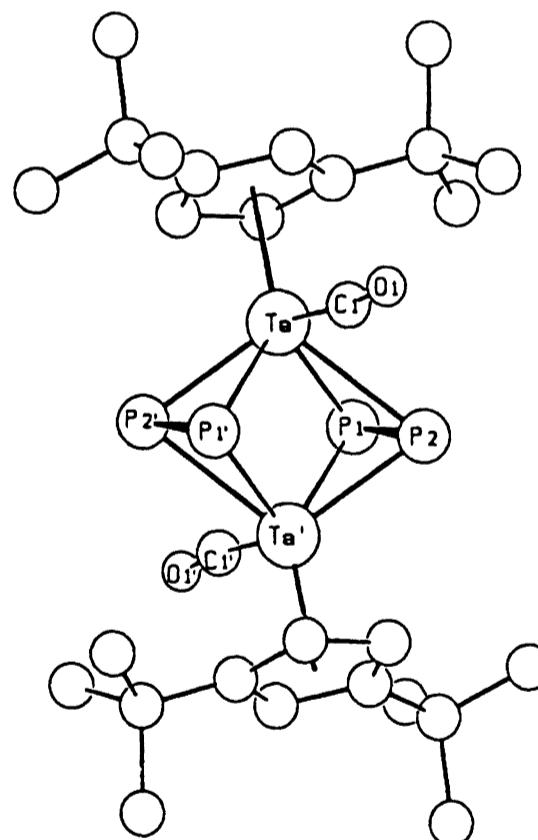
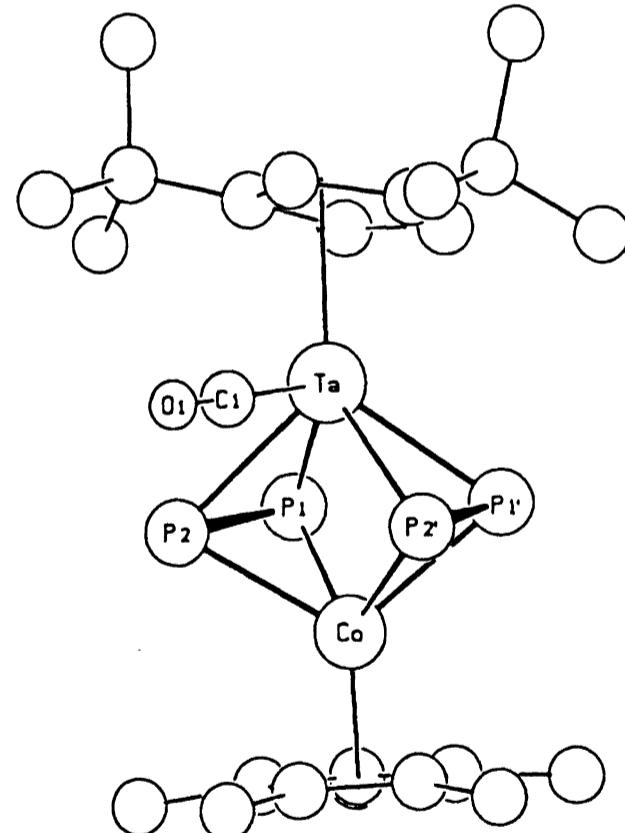
**Abb. 1** Die Molekülstruktur von 2 im Kristall**Abb. 2** Die Molekülstruktur von 2, Aufsicht auf den cyclo-P₄-Liganden

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für **3** und **9** (Standardabweichungen)

[[Cp''(CO)Ta] ₂ (μ-η ^{2:2} -P ₂) ₂] 3				[[Cp*Co} {Cp''(CO)Ta](μ-η ^{2:2} -P ₂) ₂] 9			
P1—P2	2,120(3)	Ta—C1	2,080(8)	P1—P2	2,079(6)	Ta—C1	2,069(15)
P1—Ta	2,452(2)	C1—O1	1,139(9)	P1—Ta	2,493(3)	C1—O1	1,153(17)
P2—Ta	2,701(2)	P1 ··· P2'	3,574	P2—Ta	2,527(3)	P1 ··· P1'	2,981
P1'—Ta	2,706(2)	Ta—Ta'	3,060(1)	P1—Co	2,321(3)	P2 ··· P2'	3,552
P2'—Ta	2,450(2)			P2—Co	2,365(3)	Ta—Co	2,895(2)
Ta—Cp''(Zentrum)	2,093					Ta—Cp''(Zentrum)	2,083
Ta—(P ₂) ₂ (Zentrum)	1,530					Co—Cp*(Zentrum)	1,708
						Ta—(P ₂) ₂ (Zentrum)	1,598
						Co—(P ₂) ₂ (Zentrum)	1,319
Ta—P1—Ta'	72,6(1)	Ta—P1—P2	72,0(1)	Ta—P1—Co	73,8(1)	Ta—P1—P2	66,4(1)
Ta—P2—Ta'	72,7(1)	Ta—P2—P1	59,7(1)	Ta—P2—Co	72,5(1)	Co—P1—P2	64,7(1)
P1—Ta—P2	48,3(1)	Ta—P2—P1'	48,7(1)	P1—Ta—P1'	73,4(1)	Ta—P2—P1	64,7(1)
P1—Ta—P2'	93,6(1)	Ta—P1—P2'	43,2(1)	P1—Co—P1'	79,9(1)	Co—P2—P1	62,6(1)
P1'—Ta—P2'	48,3(1)	Ta—C1—O1	173,2(6)	P2—Ta—P2'	89,3(1)	Ta—C1—O1	178,5(14)
P1'—Ta—P2	82,7(1)	Cp''(Zentrum)—Ta—Ta'		P2—Co—P2'	97,4(1)	Cp''(Zentrum)—Ta—Co	
			164,7	P1—Ta—P2	48,9(1)		158,5
				P1—Co—P2	52,7(1)	Cp*(Zentrum)—Co—Ta	
							176,1

**Abb. 3** Die Molekülstruktur des Zweikernkomplexes **3** im Kristall**Abb. 4** Die Molekülstruktur des Zweikernkomplexes **9** im Kristall

In Abb. 2 ist die gestaffelte Anordnung von cyclo-P₄- und CO-Liganden deutlich zu erkennen; ein Befund, der bei Komplexen dieses Typs mit einem Cyclobutadienliganden durch eine Wechselwirkung zwischen dem 1a₁-Orbital (HOMO) und dem unbesetzten b_{1u}-Orbital des cyclo-C₄H₄-Liganden erklärt werden kann [6].

2 stimmt in seinen Abständen und Winkeln erwartungsgemäß mit den beim [Cp*(CO)₂Nb(η⁴-P₄)] gefundenen Werten überein [2, 4].

[[Cp''(CO)Ta]₂(μ-η^{2:2}-P₂)₂] **3** und [[Cp*Co} {Cp''(CO)Ta](μ-η^{2:2}-P₂)₂] **9**: In Tab. 3 sind die wichtigsten Abstände und Winkel beider Komplexe zusammengestellt. Abb. 3, 4 geben die Molekülstrukturen, Abb. 5 und 6 Aufsichten wieder.

Die vier P-Atome bilden in trans-**3** ein planares Rechteck mit zwei kurzen bindenden P—P-Abständen von 2,120(3) Å sowie zwei langen nichtbindenden von 3,574 Å. Die beiden P₂-Einheiten sind gegen den Me-

tall—Metall-Vektor so gekippt, daß die zum CO-Ligan- den cis-ständigen P-Atome mit Bindungsabständen von 2,701(2) Å (Ta—P2) bzw. 2,706(2) Å (Ta—P1') ca. 0,25 Å weiter vom Metallzentrum entfernt sind wie die gegenüberliegenden P-Atome (Ta—P1 = 2,452(2) Å, Ta—P2' = 2,450(2) Å; Abb. 3). Der Kippwinkel ist mit 11,6° geringfügig größer als der Wert von 10° beim iso-elektronischen Bis-Tolan-Komplex trans-[{Cp(CO)Nb}₂(μ-η^{2:2}-C₂Ph₂)₂] [1]. Die beträchtliche „Expansion“ des gesamten [M₂(E₂)₂]-Gerüstes beim Übergang von M = Nb, E₂ = C₂Ph₂, zu M = Ta, E₂ = P₂ spiegelt sich auch im Anwaschen des Metall—Metall-Abstandes von 2,74 Å (Nb—Nb) auf 3,06 Å (Ta—Ta) in 3 trotz identischer Atomradien beider Elemente wieder.

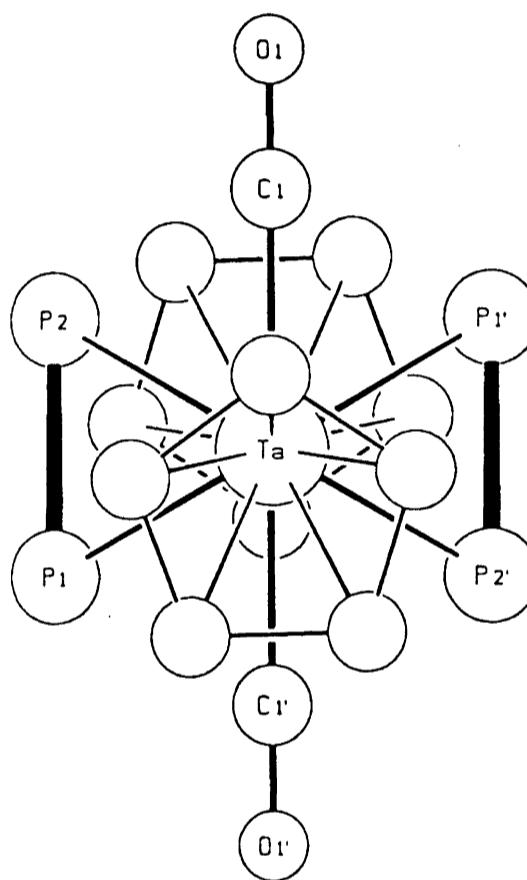


Abb. 5 Die Molekülstruktur von 3, Sicht entlang des Metall—Metall-Vektors

Während beim C_s-symmetrischen 9 die Cp*-Fünfringe ebene und die P₄-Ebene nahezu parallel (Abweichung 3,5°) zueinander angeordnet sind (Abb. 4), weicht dagegen die Cp"-Fünfringebene um 21,5° von der Parallelität ab. Bei 3 beträgt dieser Kippwinkel 15,3°. Die Sicht entlang der Ta—Co-Achse (Abb. 6) zeigt, daß im Kristall die zueinander gekippten Fünfringe ekliptisch – und nicht wie bei 3 (Abb. 5) „gestaffelt“ – angeordnet sind. Beim Vergleich von 3 mit 9 fällt auf, daß bei letzterem die beiden P₂-Einheiten nicht gekippt rechteckig, sondern trapezförmig und orthogonal zum Metall—Metall-Vektor angeordnet sind (d(P1 ··· P1') = 2,981 Å, d(P2 ··· P2') = 3,552 Å). Der größere nichtbindende Abstand wird in Analogie zum vergleichbaren Komplex cis-[{Cp*(CO)Mo}₂(P₂)₂{Cr(CO)₅}₂] [11] auf der dem CO-Liganden zugewandten Trapezseite P2 ··· P2' (Abb. 6) gefunden.

Die P—P-Bindungslänge von 2,079(6) Å liegt zwischen den Werten der homonuklearen Komplexe 3 (2,120(3) Å, Tab. 3) und [{Cp*Co}₂(μ-η^{2:2}-P₂)₂] 10 (d(P—P) = 2,055 Å [7]). Der Ta ··· Co-Abstand von 2,895(2) Å ist um ca. 0,16 bzw. 0,21 Å kürzer als in den vergleichbaren homonuklearen Komplexen 3 (Ta ··· Ta = 3,060(1) Å und 10 (Co ··· Co = 3,102(3) Å [7]). Durch die Koordination des Cp*Co-14e⁻-Fragments an die beiden P₂-Liganden erreichen bei 9 das Co-Atom 18, das Ta-Atom 16 Valenzelektronen. Inwieweit bei 9 ein Elektronenfluß durch eine dative Co → Ta-Bindung und/oder über die verbrückenden P₂-Liganden erfolgt, müßte durch EHMO-Rechnungen, wie sie z. B. beim [(CpNi)(μ-SH)₂NbCl₂Cp] mit einer Ni → Nb-Bindung durchgeführt wurden [12], abgeklärt werden.

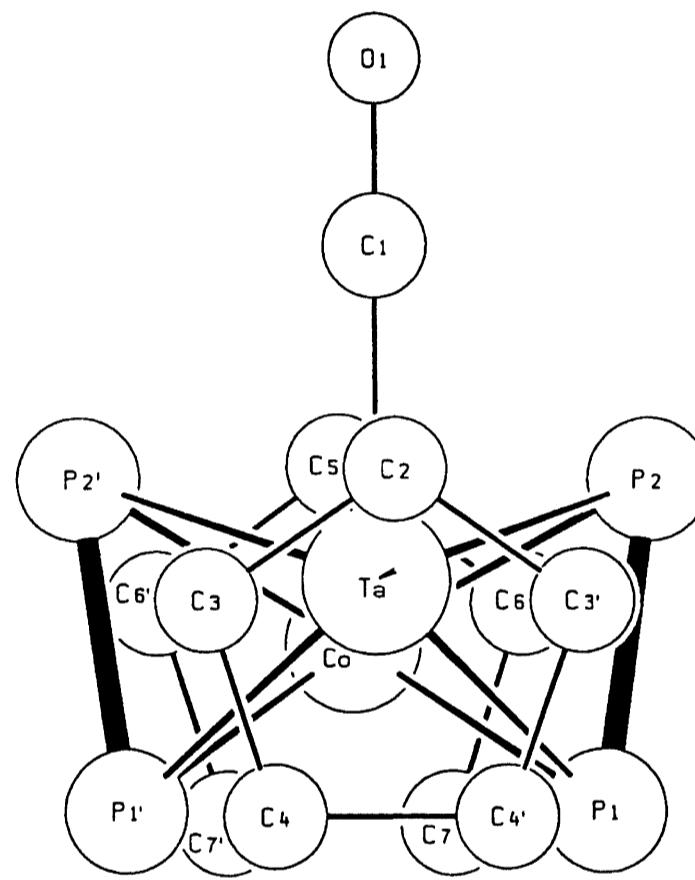


Abb. 6 Die Molekülstruktur von 9, Sicht entlang des Metall—Metall-Vektors

[{Cp*(CO)₂Nb} {Cp*Nb} {Cp"(CO)Ta}(μ₃-η^{2:1:1}-P₂)₂] 7, ein heteronuklearer Dreikernkomplex mit einer neuen P₂-Koordinationsvariante

In Tab. 4 sind die wichtigsten Abstände und Winkel zusammengestellt, Abb. 7 gibt die Molekülstruktur, Abb. 8 die Aufsicht auf die Nb1—Nb2-Kante wieder; die Cyclopentadienylliganden sind lediglich durch Striche zu den Ringzentren angedeutet.

Die Struktur von 7 kann man sich wie folgt zusammen gesetzt denken: Basisbaueinheit ist der Zweikernkomplexe teil Cp*Nb1(P₂)₂Ta(CO)Cp" (vgl. dazu Abb. 7 sowie voranstehende Diskussion bei Verbindung 3), dessen Nb1 ··· P1 ··· P3-Fläche durch eine Nb(CO)₂Cp*-Haube überdacht ist. Das Nb₂TaP₄-Polyeder läßt sich somit als ein stark verzerrtes Nb₂P₄-Prisma (die vier P-Atome, Abb. 8, bilden nahezu ein Rechteck) mit zwei ge-

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für $[(Cp^*(CO)_2Nb)\{Cp^*Nb\}\{Cp''(CO)Ta\}(\mu_3-\eta^{2:1:1}-P_2)_2]$ 7 (Standardabweichungen)

Nb1—Nb2	2,904(2)	P2—Nb1	2,423(4)	P1—P2	2,114(6)
Nb1—Ta	2,970(1)	P4—Nb1	2,411(4)	P3—P4	2,103(6)
Nb2 ··· Ta	3,420	P1—Nb2	2,577(4)	P1 ··· P3	3,717
P1—Ta	2,483(4)	P3—Nb2	2,581(4)	P2 ··· P4	3,783
P2—Ta	2,667(4)	P1 ··· Nb1	2,900	Ta—C1	2,051(15)
P3—Ta	2,486(4)	P3 ··· Nb1	2,890	Nb2—C2	2,015(15)
P4—Ta	2,672(4)	P2 ··· Nb2	4,045	Nb2—C3	2,050(17)
Ta—Cp''(Zentrum)		P4 ··· Nb2	4,040	C1—O1	1,176(16)
Nb1—Cp*(Zentrum)			2,095	C2—O2	1,165(16)
Nb2—Cp*(Zentrum)			2,153	C3—O3	1,136(17)
			2,117		
P2—Nb1—Nb2	98,4(1)	Ta—P1—Nb2	85,0(1)	P2—P1—Ta	70,4(2)
Nb1—Nb2—P1	63,5(1)	P1—Nb2—P3	92,2(1)	P1—P2—Ta	61,3(1)
Nb2—P1—P2	118,8(2)	Nb2—P3—Ta	84,9(1)	P1—Ta—P2	48,3(1)
P1—P2—Nb1	79,1(2)	P3—Ta—P1	96,8(1)	P4—P3—Ta	70,7(2)
P4—Nb1—Nb2	98,5(1)	P2—Nb1—P4	103,0(1)	P3—P4—Ta	61,4(1)
Nb1—Nb2—P3	63,3(1)	Nb1—P4—Ta	71,3(1)	P3—Ta—P4	47,9(1)
Nb2—P3—P4	118,9(2)	P4—Ta—P2	90,2(1)	Ta—C1—O1	176,9(13)
P3—P4—Nb1	79,3(2)	Ta—P2—Nb1	71,2(1)	Nb2—C2—O2	168,4(13)
Nb1—Ta—Nb2	53,5(1)	Ta—Nb1—Nb2	71,2(2)	Nb2—C3—O3	169,9(14)
		Ta—Nb2—Nb1	55,3(1)		

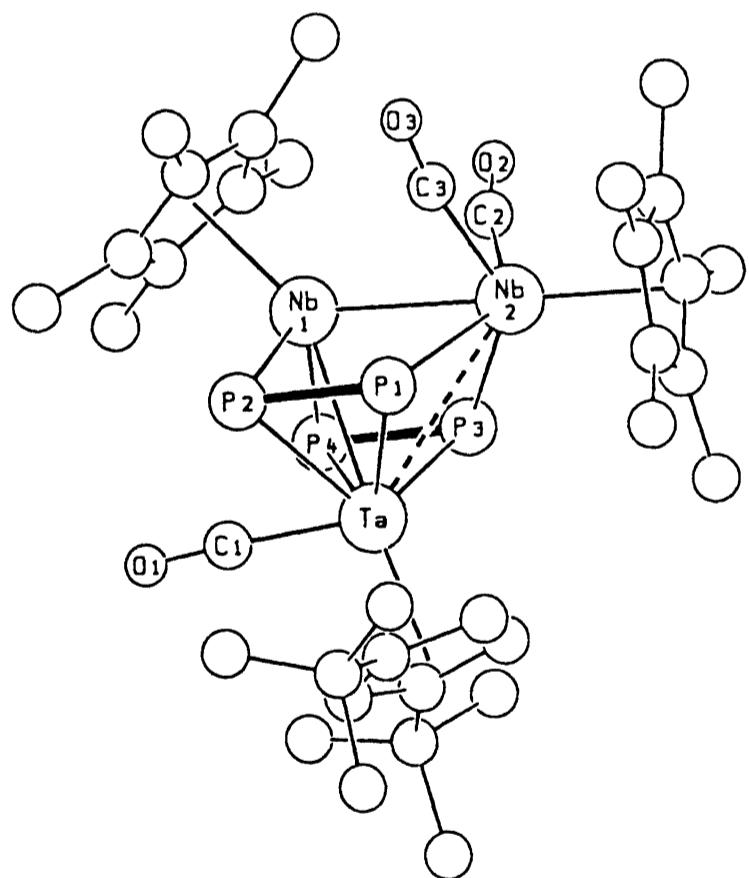


Abb. 7 Die Molekülstruktur der heteronuklearen Dreikernverbindung 7 im Kristall

spaltenen P—P-Bindungen ($P1 \cdots P3/P2 \cdots P4$) und einer $Ta(CO)Cp''$ -Haube auffassen. Bemerkenswerteste Charakteristika von 7 sind die drei in ihren Valenzelektronenzahlen (VE) unterschiedlichen Metallkomplexfragmente $NbCp^*$ (10 VE), $Ta(CO)Cp''$ (12 VE) und $Nb(CO)_2Cp^*$ (14 VE) sowie die bei P_2 -Liganden bislang unbekannte $\mu_3-\eta^{2:1:1}-4e^-$ -Donor-Koordinationsvariante. Die drei Metallatome bilden annähernd ein gleich-

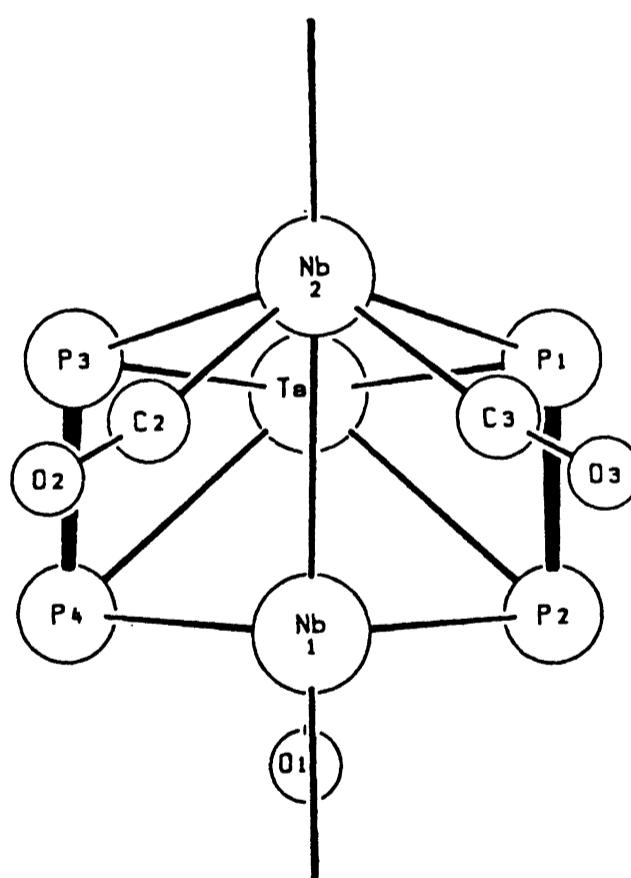


Abb. 8 Aufsicht auf das $Nb_2Ta(P_2)_2$ -Gerüst von 7, Cyclopentadienylliganden sind durch Striche zu den Ringzentren ange deutet

schenkeliges Dreieck mit zwei kurzen ($Ta—Nb1 = 2,970(1)$ Å, $Nb1—Nb2 = 2,904(2)$ Å) und einer langen ($Ta \cdots Nb2 = 3,420$ Å) Seite. Betrachtet man die beiden P_2 -Einheiten als P_2^{2-} -Liganden, die sich formal durch Deprotonierung des cis -H—P = P—H herleiten lassen, dann verbleiben für das Nb_2Ta -Gerüst acht Elektronen (vgl. dazu die EHMO-Rechnungen bei Clustern mit M_3 -Gerüst [13]). Diese Betrachtungsweise würde

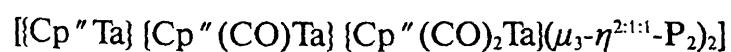
gleichzeitig den 4e⁻-Donorcharakter ($1 \times 2e^-$ für π -side-on- und $2 \times 1e^-$ für terminale σ -Koordination) gut veranschaulichen und den gefundenen P—P-Mittelwert von 2,11 Å (für Vergleichswerte siehe Komplexe 3, 9 und Lit. [3]) erklären.

Die Aufsicht, Abb. 8, zeigt, daß der Dreikernkomplex 7 im festen Zustand nur geringfügig von der C_s-Symmetrie abweicht. Während die Winkelsummen der Vierringe Nb1—Nb2—P1—P2 (359,8°), Nb1—Nb2—P3—P4 (360,0°) und Ta—P1—Nb2—P3 (358,9°) deren Planarität anzeigen, weist der Vierring Ta—P2—Nb1—P4 einen Knickwinkel von 57,9° auf.

Aufgrund der $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -IR-Banden (Tab. 1) von 1846 und 1836 cm⁻¹ sowie der Nb2—C—O-Winkel von 168,4° bzw. 169,9° entsprechen die CO-Liganden am Nb2-Atom in etwa dem bent-semibridging-Koordinationstyp [14], der möglicherweise zu einem Elektronentransfer vom Nb2 (formal 18 VE)- zum Nb1 (formal 14 VE)-Komplexfragment beitragen kann. Das Nb1-14-VE-Fragment könnte aber auch von einem Elektronentransfer Ta → Nb1 profitieren. Denkbar wäre auch ein e⁻-Transfer über die lone-pairs der P₂-Brücken.

Diskussion der Struktur von [Cp₃''(CO)₃Ta₃(P₂)₂] 4

Anhand der sechs verschiedenen ¹Bu-Cp-Signale im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) ist zu erkennen, daß die beim analogen Komplex 7 zumindest in Lösung vorhandene C_s-Symmetrie bei 4 fehlt. Beim Vergleich der IR-Daten (Tab. 1) fällt auf, daß neben den Banden zweier terminaler (1948, 1923 cm⁻¹) nur eine im Bereich halbverbrückender CO-Liganden (1840 cm⁻¹) gefunden wird. Dies könnte eine Verkipfung des Cp^{''}-Liganden an diesem Ta-Atom (vgl. dazu die Umgebung am Nb2-Atom, Abb. 7) zur sterisch weniger beanspruchten Molekülseite hin induzieren; Folge davon wäre eine gewinkelte Cp^{''}Ta—TaCp^{''}-Anordnung entlang dieser Kante, die ihrerseits eine axiale Chiralität bei 4 bedingt. In Analogie zu 7 schlagen wir folgenden Strukturtyp vor (vgl. Abb. 7):



4

3 Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-, ³¹P{¹H}-NMR: FT-Gerät AC 200, AMX 400 (Bruker); Hochfeldverschiebung bedeutet negativen Wert. — IR: Perkin-Elmer 881.

Ausgangsmaterial: [Cp^{*}Nb(CO)₄] 5 [15], [Cp^{*}Co(C₂H₄)₂] 8 [16], [Cp^{*}Sn(nBu)₃] [17]

[Cp^{''}Ta(CO)₄] 1

a) [Cp^{''}TaCl₄]: 36,3 g (101,4 mmol) TaCl₅ werden unter magnetischem Rühren in 2,7 l Toluol suspendiert und solange unter Rückfluß erwärmt, bis sich der Feststoff gelöst hat (braungelbe Lösung). Zur siedenden Lösung pipettiert man 48,6 g (104,6 mmol) [Cp^{*}Sn(nBu)₃], röhrt 30 min bei dieser Tempera-

tur weiter und läßt im Wasserbad abkühlen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölumpenvakuum verbleibt ein breiartiger Rückstand, der fünfmal mit jeweils ca. 80 ml Petrolether ca. 30 min verrührt wird. Nach dem Abdekantieren wird der Rückstand über Nacht nochmals mit 100 ml Petrolether verrührt, abdekantiert und das senffarbene Pulver im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 42,7 g (84%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) = 1,17 (s, 18 H), 6,02 (d, 2 H), 6,33 (t, 1 H), $^4J_{\text{HH}}$ = 2,3 Hz.

b) 1: 23,9 g (48 mmol) [Cp^{''}TaCl₄] werden in ca. 400 ml THF gelöst und 10,5 g Zn-Pulver, 4,2 g Cu-Staub sowie 4,2 g Al-Bronze zugesetzt. Die Suspension wird über einen Heber unter N₂-Atmosphäre in einen 1 l Rührautoklaven übergeführt, das System druckdicht verschlossen und ein Anfangsdruck von ca. 320 bar aufgepreßt. Nach Sättigung der Lösung mit CO wird nochmals auf 290 bar nachgepreßt und auf 100 °C erwärmt, wobei der Druck auf 380 ± 5 bar ansteigt. Diese Bedingungen werden für 120 h beibehalten. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wird das restliche CO abgeblasen und die tiefrote Suspension in einen Braunglaskolben unter N₂-Atmosphäre übergehebert. Nach der Filtration (Faltenfilter) wird das Solvens im Vakuum entfernt und der pulvrige Rückstand auf eine Chromatographie-Säule (30 × 2 cm, Al-Folien-Lichtschutz, SiO₂, 3% H₂O, Petrolether) aufgetragen. Petrolether eluiert eine lange, orangefarbene Zone der Verbindung. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt 1 als intensiv orangefarbener, kristalliner Feststoff, der nur schwach luft- und mäßig lichtempfindlich ist.

Ausbeute: 11,6 g (51,7%).

¹H-NMR (C₆D₆): δ (ppm) = 0,94 (s, 18 H), 4,81 (d, 2 H), 5,24 (t, 1 H), $^4J_{\text{HH}}$ = 2,2 Hz.

C₁₇H₂₁O₄Ta (470,3); C 43,81 (ber. 43,41); H 4,50 (4,50)%.

Komplexe [Cp^{''}(CO)₂TaP₄] 2, [[Cp^{''}(CO)Ta]₂(P₂)₂] 3 und [Cp₃''(CO)₃Ta₃(P₂)₂] 4

1 und P₄ werden jeweils in ca. 25 ml Toluol gelöst, in eine Bestrahlungsapparatur gegeben und auf ca. 70 ml aufgefüllt. Die jeweiligen Mengen und Reaktionszeiten sind Tab. 6 zu entnehmen. Dann wird unter ständiger Durchmischung der Reaktionslösung durch einen von unten eingeleiteten Argonstrom unter Wasserkühlung bestrahlt (150 W Tauch-Quarz-Lampe TQ, Heraeus GmbH, Hanau), wobei die CO-Banden von 1 verschwinden (IR-Kontrolle) und die Reaktionslösung sich von gelb-orange nach gelb-braun verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Reaktionsrückstand auf eine chromatographische Säule (30 × 2 cm, SiO₂ (3% H₂O), Petrolether) aufgetragen. Reiner Petrolether eluiert noch geringe Mengen an nicht umgesetztem 1. Danach wird 2 als zitronengelbe Fraktion mit Petrolether | Toluol (15 : 1) erhalten. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Ölumpenvakuum erhält man gelbes 2 in kristalliner Form; die jeweiligen Ausbeuten bezogen auf eingesetztes 1 sind in Tab. 6 angegeben.

Da sich die beiden nächsten Fraktionen schlecht trennen, werden sie gemeinsam mit Petrolether | Toluol (4 : 1) eluiert und an einer mit Al₂O₃ | Petrolether gefüllten Säule (20 × 1,5 cm) rechromatographiert. Petrolether | Toluol (10 : 1) eluiert eine intensiv pinkfarbene Fraktion, die nach Entfernen der Solventien als intensiv rotviolette Pulver vorliegt und durch Kristallisation aus CH₂Cl₂ bei -78 °C in Form rautenförmiger bzw. länglicher Kristalle erhalten werden kann.

Tabelle 5 Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **2**, **3**, **7** und **9**

	[Cp"(CO) ₂ TaP ₄] 2	[[Cp"(CO)TaP ₂] ₂] 3	[[Cp*(CO)Nb]-{Cp*Nb} {Cp"(CO)Ta}(P ₂) ₂] 7	[[Cp*Co} {Cp"(CO)Ta}(P ₂) ₂] 9
Summenformel	C ₁₅ H ₂₁ O ₂ P ₄ Ta	C ₂₈ H ₄₂ O ₂ P ₄ Ta ₂	C ₃₆ H ₅₁ Nb ₂ O ₃ P ₄ Ta	C ₂₄ H ₃₆ CoOP ₄ Ta
Molmasse	538,2	896,4	1022,45	704,3
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe (Nr.)	P ₁ (2)	P ₂ ₁ /c(14)	P ₁ (2)	P _{nma} (62)
Zellparameter				
a [Å]	10,096(3)	7,564(1)	12,880(4)	14,996(2)
b [Å]	12,822(4)	18,565(2)	14,908(5)	16,958(1)
c [Å]	8,772(3)	11,571(2)	11,265(3)	10,696(1)
α [°]	101,92(2)		94,42(2)	
β [°]	115,20(2)	96,83(1)	107,45(2)	
γ [°]	94,69(2)		75,12(3)	
Volumen [Å ³]	986,6(6)	1613,2(3)	1994(1)	2715,1(5)
d _{ber.} [g/cm ³]	1,81	1,85	1,70	1,79
μ (Mo-Kα) [cm ⁻¹]	56,18	66,79	32,93	46,62
min./max.				
Transmission [%]	26,7 33,8	12,5 18,6	48,2 59,9	33,8 49,7
Kristallgröße [mm]	0,42×0,15×0,07	0,4×0,3×0,15	0,3×0,15×0,12	0,22×0,2×0,1
T [K]	294	294	294	294
Diffraktometer		Enraf-Nonius CAD4		
2θ _{max} [°]	54,6	55,0	50,0	55,0
Gemessene Reflexe	4251	3336	6970	2799
Beobachtete Reflexe	3849	2899	4916	2289
[I ≥ 2σI]				
Parameter	219	183	415	151
R, R _w ^{a)}	0,031, 0,034	0,033, 0,039	0,061, 0,063	0,045, 0,059
[e/Å ³]	0,70	0,88	1,05	1,11

^{a)} = 1/[σ²(F) + 0,0002 F²], λ = 0,71073 [Å]

Tabelle 6 Experimentelle Daten zu den Komplexen **2**, **3** und **4**

Eingesetztes 1 [mg(mmol)]	P ₄ [mg(mmol)]	Verhältnis P ₄ / 1	Reaktionsdauer [min]	Ausbeute [mg (%)], jeweils bez. auf einges. 1	2	3	4
1 001 (2,15)	725 (6,11)	2,48	20	667 (57,6)	12 (1,2)	n. best.	
499 (1,06)	209 (1,69)	1,60	17	263 (46,1)	6 (1,3)	4 (0,9)	
860 (1,83)	340 (2,74)	1,50	46	521 (52,9)	28 (3,4)	11 (1,4)	
575 (1,22)	211 (1,70)	1,40	16	241 (36,7)	17 (3,1)	9 (1,7)	
440 (0,94)	120 (0,97)	1,03	16	172 (34,0)	24 (5,7)	11 (2,8)	
522 (1,11)	67 (0,54)	0,49	15	108 (18,1)	35 (7,0)	32 (6,7)	
341 (0,73)	30 (0,24)	0,33	20	21 (5,4)	16 (4,9)	37 (11,8)	

Anschließend folgt eine dunkelgrüne Fraktion, die nach Entfernen der Solventien einen grünen Feststoff ergibt. Die jeweiligen Ausbeuten sind ebenfalls Tab. 6 zu entnehmen.

2: C₁₅H₂₁O₂P₄Ta (538,2); C 33,85 (ber. 33,48); H 3,90 (3,93)%

3: C₂₈H₄₂O₂P₄Ta₂ (896,4); C 37,10 (ber. 37,52); H 4,71 (4,72)%

4: C₄₂H₆₃O₃P₄Ta₃ (1282,7); C 38,31 (ber. 39,33); H 5,03 (4,95)%

Umsetzung von [Cp"Ta(CO)₄] **1** mit [Cp"(CO)₂Ta(*η*⁴-P₄)] **2**:

181 mg **2** (0,34 mmol) und 319 mg **1** (0,68 mmol) werden in 60 ml Toluol gelöst und 30 min bei Raumtemperatur bestrahlt.

Die gelb-braune Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum vom Solvens befreit und wie voranstehend angegeben aufgearbeitet. Man erhält 47 mg (15,5%) **3** sowie 98 mg (22,7%) an Verbindung **4**.

Komplexe [[Cp*(CO)Nb} {Cp"(CO)Ta}(P₂)₂] **6 und [[Cp*(CO)₂Nb} {Cp*Nb} {Cp"(CO)Ta}(P₂)₂] **7****

186 mg (0,55 mmol) [Cp*Nb(CO)₄] **5** und 195 mg (0,36 mmol) **2** werden in 30 ml Toluol gelöst und unter ständiger Durchmischung ca. 15 min bei Raumtemp. bestrahlt (IR-Kontrolle zeigt das Maximum der Banden der neu gebildeten Verbindungen an). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der

Rückstand mit wenig Petrolether und ca. 1 g Kieselgel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Säule: 20×3 cm, SiO₂, 3% H₂O, Petrolether) ergibt mit Petrolether bzw. Petrolether + Toluol (20:1) als Eluens zunächst die nicht umgesetzten Edukte **5** (19 mg, orangefarbene Fraktion) und **2** (44 mg, zitronengelbe Fraktion). Petrolether + Toluol (10:1 bzw. 8:1) eluiieren eine rotviolette Fraktion, aus der 50 mg (23,3%) **6** als dunkel-rotviolette Pulver isoliert werden können. Da die nächsten folgenden Fraktionen nicht mehr gut auftrennbar sind, erfolgt Rechromatographie (Säule: 20×1,5 cm, Al₂O₃, Petrolether). Petrolether + Toluol (10:1) eluiieren geringe Mengen einer roten Mischfraktion als Vorlauf. Ein 5:1-Gemisch führt zu einer grünen Fraktion, aus der 44 mg (15,3%) **7** als grünes Pulver isoliert werden können. Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes **2**.

6: C₂₅H₃₆NbO₂P₄Ta (766,3); C 38,52 (ber. 39,18); H 4,91 (4,74)%.

7: C₃₆H₅₁Nb₂O₃P₄Ta (1022,5); C 38,83 (ber. 42,29); H 5,30 (5,03)%.

Komplex [Cp*Co(P₂)₂Ta(CO)Cp"] 9

Eine Lösung von 59,8 mg (0,24 mmol) [Cp*Co(C₂H₄)₂] **8** in 25 ml THF wird in einem 100 ml Dreihalskolben auf -30°C gekühlt. Dazu tropft man unter magnetischem Rühren innerhalb von ca. 20 min eine Lösung von 149 mg (0,28 mmol) **2** in 10 ml THF und lässt unter Rühren innerhalb von 90 min auf eine Temperatur von 4°C auftauen und röhrt dann noch 1 h bei Raumtemp. weiter (IR-Kontrolle zeigt keine Veränderung der CO-Banden mehr an). Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Säule: 30×1,5 cm, SiO₂, 3% H₂O, Petrolether) ergibt mit Petrolether + Dichlormethan (10:1) eine gelbe Fraktion, die 16 mg des Eduktes **2** enthält. Ein 6:1-Gemisch eluiert eine bernsteinfarbene Fraktion, aus der nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum und Umkristallisation aus Dichlormethan (-78°C) 31 mg (18%) kristallines, bernsteinfarbenes **9** erhältlich sind.

C₂₄H₃₆CoOP₄Ta (704,3); C 40,81 (ber. 40,93); H 5,12 (5,15)%.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium an Dipl.-Chem. *R. Winter* sowie für die Unterstützung mit Sachmitteln. Herrn Dr. *K. Öfele*, TU München, sei für die freundliche Hilfe bei der Autoklavensynthese recht herzlich gedankt.

Literatur

- [1] A. N. Nesmeyanov, A. I. Gusev, A. A. Pasynskii, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, Yu. T. Struchkov, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 1365; ibid **1969**, 277, 739

- [2] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, Angew. Chem. **101** (1989) 1395
- [3] Neueste Übersichten: O. J. Scherer, Angew. Chem. **102** (1990) 1137; M. Scheer, E. Herrmann, Z. Chem. **30** (1990) 41
- [4] J. Vondung, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1990
- [5] J. A. Connor, in: Transition Metal Clusters, B. F. G. Johnson (ed.), Wiley, New York 1981, S. 435
- [6] S.-Y. Chu, R. Hoffmann, J. Phys. Chem. **86** (1982) 1289
- [7] M. E. Barr, L. F. Dahl, Organometallics **10** (1991) 3991
- [8] J. W. Lauher, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 1729
- [9] G. Erker, U. Dorf, C. Krüger, K. Angermund, J. Organomet. Chem. **301** (1986) 299; D. J. Sikora, M. D. Rausch, R. D. Rogers, J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc. **103** (1981) 1265; J. L. Atwood, R. D. Rogers, W. E. Hunter, C. Florian, G. Fachinetti, A. Chiesi-Villa, Inorg. Chem. **19** (1980) 3812
- [10] A. I. Gusev, G. G. Aleksandrov, Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **10** (1969) 655
- [11] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, J. Organomet. Chem. **309** (1986) 77
- [12] S. Woodward, M. D. Curtis, A. L. Rheingold, B. S. Haggerty, Organometallics **11** (1992) 2140
- [13] Y. Jiang, A. Tang, R. Hoffmann, J. Huang, J. Lu, Organometallics **4** (1985) 27; P. Hofmann, N. Rösch, H. R. Schmidt, Inorg. Chem. **25** (1986) 4470; M. D. Curtis, J. Real, Inorg. Chem. **27** (1988) 3176
- [14] Vgl. dazu: R. H. Crabtree, M. Lavin, Inorg. Chem. **25** (1986) 805 sowie A. Sironi, Inorg. Chem. **31** (1992) 2467 und dort zit. Lit.
- [15] W. A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal, M. Creswick, Chem. Ber. **114** (1981) 3558
- [16] S. A. Frith, J. L. Spencer, Inorg. Synth. **23** (1985) 15
- [17] A. C. Reddy, E. D. Jemmis, O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, Organometallics **11** (1992) 3894
- [18] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56820, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden

Anschr. d. Verf.:

Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Winter,
Dr. G. Wolmershäuser
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße
W-6750 Kaiserslautern