# Amido-*tert*-butylimido-vanadium(V)-Verbindungen. Darstellung, Reaktionen und <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Amido-*tert*-butylimidovanadium(V) Compounds. Synthesis, Reactions and <sup>51</sup>V NMR Spectroscopic Studies

Synthesis, Reactions and V NMR Spectroscopic Studies

Fritz Preuss, Monika Vogel, Uwe Fischbeck, Jens Perner, Gerhard Overhoff, Edith Fuchslocher, Frank Tabellion, Barbara Geiger und Gotthelf Wolmershäuser

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Preuss. E-mail: fpreuss@rhrk.uni-kl.de

Z. Naturforsch. 56 b, 1100-1108 (2001); eingegangen am 27. Juni 2001

Amido-tert-butylimido-vanadium(V) Compounds, <sup>51</sup>V NMR Spectra

The reactions of 'BuN = VCl<sub>2</sub> · DME with LiX (X = NH'Bu, NR<sub>2</sub>, OSiPh<sub>3</sub>, SR, Alkyl, Cp) have been studied. LiNH'Bu and LiCH<sub>3</sub> furnish the binuclear diamagnetic *tert*-butylimido-vanadium(IV) compounds [ $(\mu$ -N'Bu)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>X<sub>4</sub>]; in all other cases only the vanadium(V) compounds 'BuN=VX<sub>3</sub> and 'BuN=VCpCl<sub>2</sub> formed by disproportionation reactions of vanadium(IV) can be isolated. The syntheses of various mononuclear amido *tert*-butylimido-vanadium(V) complexes as well as of the binuclear complexes [ $(\mu$ -N'Bu)<sub>2</sub>V<sub>2</sub>(N'Bu)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] and [ $(\mu$ -O)V<sub>2</sub>(N'Bu)<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] are also described. All compounds obtained have been characterized by <sup>51</sup>V NMR spectroscopy. 'BuN=V(OMe)<sub>3</sub> was investigated by X-ray diffraction analysis; the molecular structure has been found to be that of a binuclear vanadium(V) complex with two bridging methoxo ligands.

# Einleitung

*tert*-Butylimido-, *tert*-Butylamido- und  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-Liganden erhöhen als starke Donor-Liganden die Redoxstabilität von Vanadium(V) und bewirken zugleich als sperrige Liganden eine Abschirmung der Koordinationssphäre des Vanadiumatoms, was die  $\beta$ -Eliminierung von Alken in der Reihe der  $\sigma$ -Organovanadium(V)-Verbindungen <sup>t</sup>BuN=VCp(NH<sup>t</sup>Bu)(R) sterisch behindert [1]. Dieses Konzept der elektronischen und sterischen Stabilisierung einer labilen Vanadium(V)-Element-Bindung ermöglicht die Darstellung und Isolierung von Vanadium(V)-Verbindungen des Typs <sup>t</sup>BuN=VCp(NH<sup>t</sup>Bu)(X) mit den reduzierenden Indenyl-, Silyl-, Germyl-, Stannyl-, Plumbyl- und Phosphanido-Liganden [2 - 4]. Die Einführung des sterisch anspruchsvollen Di(isopropyl)amido-Liganden hat sich bei der Stabilisierung der Vanadium-Phosphor-Bindung in den Phosphanido-Komplexen  ${}^{t}BuN=VCp(N^{i}Pr_{2})(PR_{2})$ ebenfalls bewährt [4].

Der Vanadium(IV)-Komplex ['BuN=VCl<sub>2</sub>·DME] (1) reagiert mit zwei Äquivalenten LiOR (R = Alkyl, Aryl) unter Bildung der diamagnetischen Vanadium(IV)-Verbindungen  $[(\mu-N'Bu)_2V_2(OR)_4],$  wobei in einer Nebenreaktion infolge Disproportionierung die Vanadium(V)-Verbindungen  $^{t}BuN=V(OR)_{3}$  entstehen. Die analoge Reaktion mit  $LiNR_2$  (R = <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>) führt dagegen spezifisch zu  $[(\mu - N^t Bu)_2 V_2 Cl_2 (NR_2)_2]$ , während bei der Umsetzung mit LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ausschließlich die Vanadium(V)-Verbindung <sup>t</sup>BuN=V[P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> isoliert werden kann [5, 6]. In den zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexen liegt ein planarer Cyclodivanadazen-Ring mit einer Vanadium-Vanadium-Einfachbindung vor [5, 7, 8]. Der Bildungsmechanismus der Vanadium(V)-Verbindungen aus Vanadium(IV) durch Disproportionierung ist unbekannt. Wir berichten in dieser Arbeit über weitere Reaktionen des Vanadium(IV)-Komplexes 1 und die Darstellung von Amido-tert-butylimidovanadium(V)-Verbindungen.

# **Ergebnisse und Diskussion**

# Reaktionen des Vanadium(IV)-Komplexes 1

Die Reaktionen von 1 (Schema 1) werden in Toluol durchgeführt. Mit LiNH'Bu und LiCH<sub>3</sub> erhält man die zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexe 2 und 11; eine Dispropor-

Κ

0932–0776/01/1100–1100 \$ 06.00 © 2001 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

Schema 1.

tionierungsreaktion wird nicht beobachtet. Die übrigen Umsetzungen führen dagegen zu Vanadium(V)-Verbindungen, ohne dass aus dem unlöslichen Reaktionsrückstand niederwertige Vanadiumverbindungen isoliert werden können. Auf diesem Wege wurden erstmals die Amido-Komplexe 3, 4 und der Thiolato-Komlex 7 dargestellt; die Verbindungen 5, 6, 8, 9 und 13 sind bekannt [7, 9-11] und wurden bisher durch Reaktion von 'BuN=VCl<sub>3</sub> (12) mit entsprechenden Lithiumverbindungen gewonnen. Die Methylverbindung 11 zersetzt sich beim Aufarbeiten der Reaktionslösung und lässt sich nur <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopisch durch eine Resonanz bei +1604 identifizieren. Zum Vergleich erscheint das <sup>51</sup>V-NMR-Signal der stabilen Neopentylverbindung 10 bei +1474 [7]. 10 entsteht durch photochemische Reduktion der monomeren Vanadium(V)-Verbindung 9 und nicht gemäß Gl. (2) durch direkte Umsetzung der Vanadium(IV)-Verbindung 1, was vermuten lässt, dass die Disproportionierung bereits auf der Stufe des Intermediats { $^{t}$ BuN=VCl(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>) · DME} erfolgt.

In früheren Untersuchungen [5, 6] haben wir bei der Reaktion von 1 mit einem Äquivalent LiOAr oder LiP(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eine Disproportionierung beobachtet, wobei voluminöse Liganden den Redoxprozess begünstigen. Die Umsetzung des Trimethylphosphan-Komplexes 14 mit einem Äquivalent LiCp in Toluol führt zum Vanadium(V)-Komplex 13; in Gegenwart von überschüssigem Trimethylphosphan konnten wir erstmals in der Reaktionslösung eine Vanadium(III)-Verbindung als Disproportionierungsprodukt nachweisen:

$$2[^{t}BuN=VCl_{2} \cdot 2 PMe_{3}] (14)$$

$$\xrightarrow{+2 \operatorname{LiCp}}{-2 \operatorname{LiCl}} 2\{^{t}BuN=VCpCl \cdot 2 PMe_{3}\}$$

$$\xrightarrow{PMe_{3}} [^{t}BuN=VCpCl_{2} \cdot PMe_{3}] (13a)$$

$$+ [^{t}BuN=VCp(PMe_{3})_{2}] (15)$$
(4)

Der diamagnetische Vanadium(III)-Komplex 15 (d<sup>2</sup>, low-spin) wurde von uns in jüngster Zeit synthetisiert [12]. Das Addukt 13a ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; im Massenspektrum findet man neben dem Molekülpeak des Trimethylphosphans das Fragment <sup>*t*</sup>BuNVCpCl<sub>2</sub><sup>+</sup> (m/z = 257) als massenhöchsten Peak. Der Einfluss der koordinierten Lewis-Base auf die konkurrierenden Reaktionen der intermediär gebildeten monomeren Vanadium(IV)-Spezies - Dimerisierung und Disproportionierung wird sichtbar bei der Reaktion mit Lithium-isopropanolat. Während die Umsetzung des 1,2-Dimethoxoethan-Komplexes 1 mit zwei Äquivalenten LiO<sup>*i*</sup>Pr in Toluol  $[(\mu - N^t Bu)_2 V_2 (O^i Pr)_4]$  in 52% Ausbeute liefert und 'BuN=V(O'Pr)<sub>3</sub> als Nebenprodukt entsteht [5], wird bei analoger Reaktionsführung mit dem Trimethylphosphan-Komplex 14 nur die Bildung der Vanadium(V)-Verbindung beobachtet. Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium bewirkt den gleichen Effekt.

# Amido-tert-butylimidovanadium(V)-Verbindungen

Zu Erweiterung der Sammlung von <sup>51</sup>V-NMR-Daten über Amido-*tert*-butylimido-vanadium(V)-Verbindungen [1 - 4] haben wir Komplexe mit Diphenylamido-, Di*iso*propylamido- und *tert*-Butylamido-Liganden dargestellt:

$${}^{\prime}BuN=VCl_{3} (12) \xrightarrow{+LiNPh_{2}}{-LiCl} {}^{\prime}BuN=VCl_{2}(NPh_{2}) (16)$$

$$\xrightarrow{+LiCp}{-LiCl} {}^{\prime}BuN=VCpCl(NPh_{2}) (17) (5)$$

$${}^{t}BuN=VCl_{2}(N'Pr_{2}) (18)$$

$${}^{+LiNH^{t}Bu}_{-LiCl} {}^{t}BuN=VCl(N'Pr_{2})(NH'Bu) (19)$$

$${}^{+LiNH^{t}Bu}_{-LiCl} {}^{t}BuN=V(N'Pr_{2})(NH'Bu)_{2} (20) (6)$$

$$19 \xrightarrow{+\text{LiCp}}_{-\text{LiCl}} {}^{t}\text{BuN=VCp}(N^{t}\text{Pr}_{2})(NH^{t}\text{Bu}) (21)$$
(7)

18 
$$\frac{+\text{LiO}^{t}\text{Bu}}{-\text{LiCl}}$$
 <sup>t</sup>BuN=VCl(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)(O<sup>t</sup>Bu) (22) (8)

$$18 \xrightarrow{+\text{LiNPh}_2} {}^{t}BuN=VCl(N^{i}Pr_2)(NPh_2) (23)$$
  
$$\xrightarrow{+\text{LiNPh}_2} {}^{t}BuN=V(N^{i}Pr_2)(NPh_2)_2 (24)$$
(9)

<sup>*t*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(NH<sup>*t*</sup>Bu) (**25**)  

$$\xrightarrow{+2\text{LiCH}_2\text{CMe}_3}$$
 <sup>*t*</sup>BuN=V(NH<sup>*t*</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**26**) (10)

Die Verbindungen sind in Lösung dismutationsstabil.

Der Amido-Ligand kann als Einelektronen- oder Dreielektronen-Ligand fungieren:



A (pyramidal)

B (planar)

In den bisher strukturell untersuchten Diisopropylamido-Komplexen des Vanadiums(V), <sup>*t*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(NiPr<sub>2</sub>) (**18**) und <sup>*t*</sup>BuN=VCpCl(N<sup>*t*</sup>Pr<sub>2</sub>), wird die Koordinationsform B gefunden; in Lösung lässt sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch eine gehinderte Rotation des Amido-Liganden um die V-N(Amido)-Bindung nachweisen [4]. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Tris(amido)-Komplexes 3 findet man bei Raumtemperatur für die Methylprotonen der drei Diisopropylamido-Liganden zwei Dubletts im Integrationsverhältnis 1:1 mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten und ein breites, nicht aufgelöstes Multiplett für die CH-Protonen. Die Nichtäquivalenz der Isopropylgruppen an jedem N-Atom ist zurückzuführen auf eine gehinderte Rotation der Amido-Liganden um die V-N-Bindung, was sich mit den Koordinationsformen A und B erklären lässt. Aus der Newman-Projektion (Abb. 1) ist ersichtlich, dass die gauche-Konformation unterschiedliche Isopropylgruppen bedingt; die Planarität der N-Atome führt zum gleichen Ergebnis und ergänzt formal das 9VE-Fragment <sup>t</sup>BuN = V zum 18 VE-Komplex [6].

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **19** - **24** wird ebenfalls eine Nichtäquivalenz der *Iso*propylgruppen des Di*iso*propylamido-Liganden beobachtet, wobei dieser prochirale Ligand in den chiralen Komplexen **19**, **21**, **22**, **23** eine weitere Signalaufspaltung bewirken kann. Als Beispiele werden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **20**, **22** und **23** diskutiert. Bereits bei Raumtemperatur wird eine gehinderte Rotation der drei Amido-Liganden in **20** festgestellt, die sich im Spektrum durch einen doppelten Signalsatz der *Iso*propylprotonen und zwei



Abb. 1. Newman-Projektion der gestaffelten Konformationen von **3**.

nicht-äquivalente tert-Butylamino-Gruppen dokumentiert. Beim chiralen Mono(amido)-Komplex 22 macht sich dagegen eine gehinderte Rotation des Diisopropylamido-Liganden erst bei tieferer Temperatur bemerkbar; man registriert einen doppelten Signalsatz für die Isopropylgruppen und eine zusätzliche Aufspaltung der Methylgruppen infolge der Chiralität des Moleküls. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMRspektroskopische Untersuchung des chiralen Bis-(amido)-Komplexes 23 im Temperaturbereich 208 - 300 K zeigt, dass sich die Rotation der beiden Amido-Liganden bei tiefer Temperatur "einfrieren" lässt. Eine vollständige Aufspaltung der Resonanzen beobachtet man nur im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum: jeweils ein doppelter Signalsatz für die Isopropylund Phenylgruppen und zusätzlich eine Aufspaltung der Methylkohlenstoff-Signale.

In Tab. 1 sind die <sup>51</sup>V-NMR-spektroskopischen Daten zusammengestellt. Zum Vergleich werden die chemischen Verschiebungen  $\delta$ <sup>(51</sup>V) von *tert*-Butoxovanadium(V)-Verbindungen ergänzend aufgelistet: <sup>*t*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(O<sup>*t*</sup>Bu) (-331),

<sup>'</sup>BuN=VCl(O'Bu)<sub>2</sub> (-574), <sup>'</sup>BuN=V(O'Bu)<sub>3</sub> (-751) [14]. Der Ersatz eines *tert*-Butoxo-Liganden durch Amido-Liganden führt im Sinne der sog. inversen Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Elektronegativität des Donoratoms des Liganden in d°-Systemen [15, 16] zu einer Tieffeldverschiebung im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum. Dies gilt auch für den zweikernigen, diamagnetischen Amidovanadium(IV)-Komplex **2** (d<sup>1</sup>, d<sup>1</sup>-System) [5]. Der Diphenylamido-Ligand ist infolge des elektronenanziehenden Effekts der Phenylgruppen (-I-Effekt) ein schwächerer Donor als die alkylsubstituierten Amido-Liganden, was sich im Vergleich analo-

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services Authenticated Download Date | 8/4/15 11:54 AM

Verbindung	$\delta$ [ppm]	<b>W</b> <sub>1/2</sub> [Hz]
<sup><i>t</i></sup> BuN=VCl <sub>2</sub> (NPh <sub>2</sub> ) (16)	$-71(t)^{a}$	${}^{1}J({}^{51}V,{}^{14}N) = 88 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=VCl_{2}(N^{t}Pr_{2})$ (18) [4]	$-173(t)^{a}$	${}^{1}J({}^{51}V,{}^{14}N) = 95 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=VCl_{2}(NH^{t}Bu)$ (25) [13]	$-165(t)^{*}$	${}^{1}J({}^{51}V,{}^{14}N) = 87 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=VCpCl(NPh_{2})$ (17)	-680	450
<sup><i>i</i></sup> BuN=VCpCl(N <sup><i>i</i></sup> Pr <sub>2</sub> ) [4]	$-665^{**,a}$	450
$^{t}BuN=VCpCl(NH^{t}Bu)$ (32) [1]	$-785^{\circ}$	420
<sup><i>t</i></sup> BuN=VCl(N <sup><i>t</i></sup> Pr <sub>2</sub> )(NPh <sub>2</sub> ) ( <b>23</b> )	-284	300
$^{t}BuN=VCl(N^{t}Pr_{2})(NH^{t}Bu)$ (19)	-343(t)	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 89 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=V(NPh_{2})_{3}$ (4)	-219(t)	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 101 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=V(N^{t}Pr_{2})_{3}$ (3)	-272	270
$^{t}BuN=V(N^{t}Pr_{2})(NPh_{2})_{2}$ (24)	$-296(t)^{a}$	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 89 \text{ Hz}$
<sup>t</sup> BuN=V(N <sup>t</sup> Pr <sub>2</sub> )(NH <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>20</b> )	-437	250
$^{t}BuN=VCp(N^{t}Pr_{2})(NH^{t}Bu)$ (21)	-799	300
<sup><i>t</i></sup> BuN=VCl(N <sup><i>t</i></sup> Pr <sub>2</sub> )(O <sup><i>t</i></sup> Bu) ( <b>22</b> )	$-436(t)^{a}$	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 97 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=VCl(NH^{t}Bu)(O^{t}Bu)$ (28)	$-454(t)^{b}$	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 94 \text{ Hz}$
$^{t}BuN=V(NH^{t}Bu)(O^{t}Bu)_{2}$ (29)	-629(t)	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 103 \text{ Hz}$
<sup><i>t</i></sup> BuN=V(N <sup><i>t</i></sup> Pr <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [4]	$+329(t)^{**,a}$	$^{1}J(^{51}V,^{14}N) = 100 \text{ Hz}$
<sup><i>t</i></sup> BuN=V(NH <sup><i>t</i></sup> Bu)(CH <sub>2</sub> CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>26</b> )	+367	370
$[(\mu - N'Bu)_2 V_2 (NH'Bu)_4]$ (2)	+497	430
$[(\mu - N^{t}Bu)_{2}V_{2}(N^{t}Bu)_{2}(NH^{t}Bu)_{2}]$ (30)	-139	360
$[(\mu - N'Bu)_2 V_2 (N'Bu)_2 Cl_2 (31)]$	+15	310

Tab. 1. <sup>51</sup>V-NMR-Spektren ( $C_6D_6$ , 293 K).

<sup>\*</sup> 333 K, <sup>\*\*</sup> 298 K; Lösungsmittel: <sup>a</sup> C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, <sup>b</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>c</sup> C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>.

ger Komplexe durch eine tieffeldverschobene Resonanz bemerkbar macht. Die Signale der Tris-(amido)-Komplexe **3** und **20** bestätigen frühere Untersuchungen von sterisch belasteten Phosphanidovanadium(V)-Komplexen [4], dass der sterisch anpruchsvolle Di*iso*propylamido-Ligand ein geringeres Abschirmungspotential besitzt als der *tert*-Butylamido-Ligand.

Wilkinson *et al.* [17] haben das Trichlorid **12** mit drei Äquivalenten LiNH'Bu umgesetzt und den zweikernigen *tert*-Butylamidovanadium(V)-Komplex **30** isoliert, den wir mit Titantetrachlorid in den Chloro-Komplex **31** überführen konnten:

$$[(\mu - N^{t}Bu)_{2}V_{2}(N^{t}Bu)_{2}(NH^{t}Bu)_{2}] (30)$$

$$\frac{\text{TiCl}_{4}}{2} [(\mu - N^{t}Bu)_{2}V_{2}(N^{t}Bu)_{2}Cl_{2}] (31)$$
(12)

**31** wird auch bei der Umsetzung von **12** mit zwei Äquivalenten LiNH'Bu gebildet:

<sup>'</sup>BuN=VCl<sub>3</sub> (12) (13)  

$$\xrightarrow{+2 \text{ LiNH}^{t} \text{Bu}}_{-2 \text{ LiCL}, -\text{NH}^{t} \text{Bu}} \frac{1}{2} [(\mu - \text{N}^{t} \text{Bu})_{2} \text{V}_{2}(\text{N}^{t} \text{Bu})_{2} \text{Cl}_{2}]$$
 (31)

Intermediär entsteht das koordinativ ungesättigte Molekül Cl- $V_{\otimes N^t Bu}^{\otimes N^t Bu}$ , das sich durch Dimerisierung über verbrückende *tert*-Butylimido-Liganden stabilisiert und als Fragment im Massenspektrum von **31** nachzuweisen ist. **31** ist bei tieferer Temperatur längere Zeit unzersetzt haltbar; in Lösung wird dagegen bereits nach wenigen Stunden eine fortschreitende Zersetzung beobachtet. Man findet im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum ( $C_7D_8$ ) weitere Signale (+80, +65, -168, -320, -340), wobei das Signal bei -168 eindeutig die tert-Butylamido-Verbindung 'BuN=VCl<sub>2</sub>(NH'Bu) (25) anzeigt [13]. Die Zersetzungsreaktion ist offenbar auf eine C-H-Aktivierung zurückzuführen (Addition einer C-H-Bindung des Lösungsmittels an die Vanadium-Imidostickstoff-Mehrfachbindung und Umwandlung eines Imido-Liganden in den Amido-Liganden). Vanadium(V)-Verbindungen mit dem sterisch anpruchsvollen Tri-(tert-butyl)silyl-amido-Liganden zeigen ein anderes Reaktionsverhalten [18]. Der Bis(amido)-Komplex RN=VCl(NHR)<sub>2</sub> (R = Si<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>) ist stabil [keine Amineliminierung gemäß Gl. (13)]; die C-H-Aktivierung verläuft über RN=V(NHR)<sub>2</sub> (CH<sub>3</sub>), wofür als reaktive Zwischenstufe RHN- $V_{NR}^{\neq NR}$ , formuliert wird.

Die vorsichtige Hydrolyse des Amido-Komplexes **32** führt primär unter Abspaltung von *tert*-Butylamin zum zweikernigen Komplex **33**:

Bei fortschreitender Hydrolyse wird ebenfalls



Abb. 2. Molekülstruktur von 34 im Kristall.

die Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung unlöslicher Polykondensationsprodukte beobachtet.

### *Tris(methoxo)-tert-butylimido-vanadium(V)*

Die Alkoxoverbindungen  ${}^{t}BuN=V(OR)_{3}$  liegen in Lösung monomer (R = Et, <sup>*i*</sup>Pr, <sup>*t*</sup>Bu) oder dimer (R = Me) vor [14]. Wir haben die Kristallstruktur der zweikernigen Methoxoverbindung  $[(\mu-OMe)_2V_2(N^tBu)_2(OMe)_4]$  (34) untersucht. Die Struktur (Abb. 2) ist zentrosymmetrisch; die Vanadiumatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal von den Liganden umgeben und über zwei Methoxo-Liganden unsymmetrisch verbrückt. Die Atome O1, O2 und O3 besetzen die äquatorialen, N1 und O1A die axialen Positionen der Bipryramide. Der N1-V1-O1A-Winkel beträgt 171,35°. Im planaren Vanadium-Sauerstoff-Vierring unterscheiden sich die V-O-Bindungsabstände beträchtlich. Der V1-O1-Abstand mit 1,854 Å liegt im Bereich einer Vanadium-Sauerstoff-Einfachbindung (1,88 Å nach Pauling), während der V1-O1A-Abstand mit 2,223 Å aus einer dativen Bindung resultiert. Die V-O-Abstände der terminalen Methoxo-Liganden mit 1,791 und 1,796 Å sind gegenüber dem V1-O1-Abstand des verbrückenden Methoxo-Liganden deutlich verkürzt. Der kurze V1-N1-Bindungsabstand (1,651 Å) und der Bindungswinkel V1-N1-C4  $(177,8^{\circ})$ , der nur geringfügig von der Linearität abweicht, sprechen für eine Vanadium-Imidostickstoff-Dreifachbindung [4]. Im Massenspektrum von 34 findet man dagegen als massenhöchsten Peak (m/z = 215; 10%) das Molekülion der monomeren Verbindung 'BuN=V(OMe)<sub>3</sub>, was die leichte Spaltbarkeit der schwachen dativen Vanadium-Sauerstoff-Bindungen in 34 dokumentiert.

# **Experimenteller** Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molekularsieb 5 Å) durchgeführt. Dazu wurden die Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet. Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol oder massenspektroskopisch ermittelt. MS: Finnigan, MAT 90; EI, 70 eV, 220 °C, <sup>35</sup>Cl. NMR (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>51</sup>V): Bruker AC 200 und AMX 400;  $\delta$  in ppm (293 K), bezogen auf Benzol, TMS (intern), 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern) und VOCl<sub>3</sub> (extern). – Ausgangsverbindungen: **1** [5], **12** [19], **14** [5], **18** [4], **25** [13], **27** [13], **32** [1].

#### Darstellung der Verbindungen

# Tetrakis(tert-butylamido)-bis(µ-tert-butylimido)divanadium(IV) (2)

Zu einer Suspension von 615 mg Dichlorid **1** (2,17 mmol) in 10 ml Toluol wird bei –78 °C unter Rühren eine Suspension von 344 mg LiNH'Bu (4,34 mmol) in 15 ml Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut und 12 h weitergerührt. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Niederschlags wird die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Toluol bei –78 °C umkristallisiert. Roter Feststoff; wenig löslich in *n*-Pentan, leichtlöslich in Toluol und Ether. Ausbeute: 365 mg (63%). – <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.1 (breit, 4 H, NH), 1.92(s, 18 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.17 (s, 36 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – MS: *m/z* (%) = 532 (2) [M<sup>+</sup>], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]. – C<sub>24</sub>H<sub>58</sub>N<sub>6</sub>V<sub>2</sub> (532.64): ber. V 19.13; gef. V 19.0.

## Tris(diisopropylamido)-tert-butylimidovanadium(V) (3)

952 mg Dichorid **1** (3,36 mmol) / 15 ml Toluol; 720 mg LiN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> (6,73 mmol) / 20 ml Toluol. Wie **2** behandeln, jedoch 15 h rühren und Rückstand aus *n*-Pentan bei – 78 °C umkristallisieren. Rotbrauner Feststoff; leichlöslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 609 mg (43%, bezogen auf V). – <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 2.83 (breit, 6 H, CH), 1.72 (s, 9 H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.36 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 18 H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m*/*z* (%) = 422 (33) [M<sup>+</sup>], 322 (100) [M<sup>+</sup>-N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>]. – C<sub>22</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>V (422.62): ber. V 12.05; gef. V 11.9.

#### Tris(diphenylamido)-tert-butylimidovanadium(V) (4)

2,54 g Dichlorid 1 (8,97 mmol)/25 ml Toluol; 3,13 g LiNPh<sub>2</sub> (17,86 mmol) / 50 ml Toluol. Wie 2 behandeln, jedoch den unlöslichen Niederschlag zweimal mit 25 ml Toluol waschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Diethylether bei -25° umkristallisiert. Dunkelrotes Kristallpulver; unlöslich in *n*-Pentan, leichtlöslich in Toluol und Ether. Ausbeute: 2,08 g (37%, bezogen auf V). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.05 (m, 12 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.98 (m, 12 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>),

6.81 (m, 6 H,  $C_6H_5$ ), 0.82 (s, 9 H,  ${}^{\prime}C_4H_9$ ). – MS (CI, 120 eV, *Iso*butan): m/z (%) = 626 (100) [M<sup>+</sup>]. –  $C_{40}H_{39}N_4V$  (626.72): ber. C 76.65, H 6.27, N 8.94; gef. C 75.4, H 6.2, N 8.7.

#### Tris(triphenylsiloxo)-tert-butylimidovanadium(V) (5) [9]

282 mg Dichlorid **1** (1,0 mmol)/10 ml Toluol; 561 mg LiOSiPh<sub>3</sub> (2,0 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **2** behandeln, jedoch Rückstand aus *n*-Pentan bei –78 °C umkristallisieren. Gelber Feststoff. Ausbeute: 376 mg (40%, bezogen auf V). – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –671 (W<sub>1/2</sub> = 880 Hz). – C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>NO<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>V (948.27): ber. C 73.46, H 5.74, N 1.48; gef. C 71.9, H 5.5, N 1.7.

# *Tris(tert-butylthiolato)-tert-butylimidovanadium(V)* (6) [9]

141 mg Dichlorid **1** (0,5 mmol)/10 ml Toluol; 96 mg LiS'Bu (1,0 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **5** behandeln. Gelber Feststoff. Ausbeute: 61 mg (31%, bezogen auf V).  $^{51}$ V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = +462$  [t,  $^{1}J$  ( $^{51}$ V,  $^{14}$ N) = 89 Hz].  $- C_{16}H_{36}NS_3V$  (389.60): ber. V 13.07; gef. V 12.8.

#### Tris(p-tolylthiolato)-tert-butylimidovanadium(V)(7)

223 mg Dichlorid **1** (0,8 mmol)/10 ml Toluol; 205 mg LiS(*p*-Tolyl) (1,6 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **2** behandeln. Dunkelroter Feststoff; wenig löslich in *n*-Pentan, leichtlöslich in Toluol; instabile Verbindung, bei R.T. nach wenigen Std. reduktive Zersetzung, *p*-Tolyl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ausbeute: 151 mg (39%, bezogen auf V). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.46 - 7.42 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.78 - 6.74 (m, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2.07 (s, 9 H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 9 H, <sup>*t*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = +373 [t, <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>14</sup>N) = 112 Hz]. – MS: *m*/*z* (%) = 246 (100) [C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>+]. – C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>NS<sub>3</sub>V (491.64): ber. V 10.36; gef. V 10.4.

# *Tris(trimethylsilylmethyl)-tert-butylimidovanadium(V)* (8) [10]

101 mg Dichlorid **1** (0,357 mmol) / 10 ml Toluol; 66,6 mg LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> (0,714 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **2** behandeln, jedoch 2 h rühren. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Niederschlags wird die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Brauner Feststoff (<sup>51</sup>V-NMRspektroskopisch rein!). Ausbeute: 41 mg (30%, bezogen auf V). – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = +878 [t, <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>14</sup>N) = 87 Hz].

#### Tri(neopentyl)-tert-butylimidovanadium(V) (9) [7]

278 mg Dichlorid 1 (0,99 mmol) / 60 ml Toluol; 153 mg LiCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub> (1,96 mmol) / 20 ml Toluol. Wie **8** behandeln, jedoch 3 h rühren. Gelbbrauner Feststoff (<sup>51</sup> V-NMR-spektroskopisch rein!). Ausbeute: 147 mg (47 %, bezogen auf V). - <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = +879 [t, <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>14</sup>N) = 90 Hz].

#### *Tetramethyl-bis*( $\mu$ -tert-butylimido)-divanadium(IV) (11)

Zu einer kalten (-78 °C) Suspension von 72 mg Dichlorid **1** (0,254 mmol) in 2 ml Toluol –d<sub>8</sub> gibt man tropfenweise unter Rühren 473,7  $\mu$ l 1,6 M Lithiummethyl-Lösung (0,508 mmol) in Diethylether. Anschließend wird die Reaktionsmischung aufgetaut und der Ether i. Vak. entfernt. Ohne weitere Aufarbeitung erfolgt sofort die NMR-Messung; bereits nach wenigen Min. beginnt die Zersetzung der Organovanadiumverbindung. – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>):  $\delta$  = +1604 (W<sub>1/2</sub> = 130 Hz).

#### Tri(isopropoxo)-tert-butylimidovanadium(V) [14]

106 mg Dichlorid **1** (0,37 mmol)/10 ml THF; 49 mg LiO<sup>*i*</sup>Pr (0,75 mmol) / 10 ml THF. Wie **2** behandeln, jedoch das Lösungsmittel i. Vak. entfernen und die Verbindung mit *n*-Pentan extrahieren. Hellgelbes Öl. Ausbeute: 40 mg (36%, bezogen auf V). – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = –704 (W<sub>1/2</sub> = 430 Hz). – C<sub>13</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>3</sub>V (299.33): ber. V 17.02; gef. V 17.5.

#### $^{'}BuN = VCpCl_2 \cdot PMe_3$ (13a); $^{'}BuN = VCp \cdot 2 PMe_3$ (15) [12]

179 mg 'BuN=VCl<sub>2</sub> · 2 PMe<sub>3</sub> (0,52 mmol) werden in 10 ml Toluol gelöst und bei –78 °C unter Rühren mit 1 ml Trimethylphosphan und anschließend mit 38 mg LiCp (0,52 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut und 12 h weitergerührt. Der ockerfarbene Niederschlag wird abgetrennt, mit THF und Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet (**13a**). – MS (220 °C): *m/z* (%) = 257 (4) ['BuNVCpCl<sub>2</sub><sup>+</sup>], 76 (100) [PMe<sub>3</sub>]. – C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>NPV (334.14): ber. V 15.25; gef. V 14.8.

Die grüne Reaktionslösung (**15**) wird ohne weitere Aufarbeitung NMR-spektroskopisch untersucht. – <sup>51</sup>V-NMR (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>):  $\delta$  = -104 [pt, <sup>1</sup>J(<sup>51</sup>V, <sup>31</sup>P) = 397 Hz]. – <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>):  $\delta$  = +103 (breit), –62 (freies PMe<sub>3</sub>).

# Dichloro-diphenylamido-tert-butylimidovanadium(V) (16)

3,43 g <sup>*t*</sup>BuN=VCl<sub>3</sub> (15 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Suspension von 2,63 g LiNPh<sub>2</sub> (15 mmol) in 25 ml Toluol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4 d gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals mit 100 ml *n* -Hexan extrahiert. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Grünschwarzes Pulver; löslich in polaren und unpolaren organischen Solventien. Ausbeute: 4,66 g (86%). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.29 (m, 10 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 1.39 (s, 9H, <sup>*t*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – MS: *m/z* (%) = 360 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>V(361.19): ber. C 53.21, H 5.30, N 7.75; gef. C 51.6, H 5.3, N 7.7.

# $Chloro-\eta^5$ -cyclopentadienyl-diphenylamido-tert-butylimidovanadium(V) (17)

360 mg 16 (1 mmol) werden in 50 ml Toluol gelöst und bei –78 °C unter Rühren portionsweise mit 250 mg LiCp (3,5 mmol) als Feststoff versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 2 h in der Kälte und nach dem Auftauen 18 h bei R. T. gerührt. Der unlösliche Niederschlag wird abzentrifugiert und dreimal mit 20 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der klebrige Rückstand dreimal in 30 ml n-Pentan aufgenommen, gerührt und i. Vak. zur Trockne gebracht. Schwarzbraunes Pulver; leichtlöslich in Toluol, wenig löslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 250 mg (64%). – <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.25 (t, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.07 (d, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.94 (t, 2 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 5.92 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 0.99 (s, 9 H,  ${}^{t}C_{4}H_{9}$ ). – MS: m/z (%) = 390 (52) [M<sup>+</sup>], 168 (100)  $[NPh_2]$ . –  $C_{21}H_{24}Cl N_2V$  (390.82): ber. C 64.53, H 6.19, N 7.17; gef. C 66.3, H 6.4, N 7.0.

# Chloro-diisopropylamido-tert-butylamido-tert-butylimidovanadium(V) (19)

590 mg 'BuN=VCl<sub>2</sub>(N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>) (2 mmol)/30 ml Toluol; 160 mg LiNH'Bu (2 mmol)/20 ml Toluol. Wie **16** behandeln. Nach Beendigung der Reaktion (<sup>51</sup>V-NMR-Kontrolle) wird das Lithiumchlorid abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wird zweimal in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen, gerührt und i. Vak. getrocknet. Gelbbrauner, viskoser Feststoff. Ausbeute: 600 mg (91%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.34 (s, 1 H, NH), 3.74 (m, 2 H, CH), 1.52 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.34 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.31 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 58.8 (CMe<sub>3</sub>), 58.3 (CMe<sub>3</sub>), 52.2 (CHMe<sub>2</sub>). 34.2 (CMe<sub>3</sub>), 32.0 (CMe<sub>3</sub>), 31.0 (CHMe<sub>2</sub>), 24.2 (CHMe<sub>2</sub>). – MS: *m*/z (%) = 292 (7) [M<sup>+</sup>-2 H-Cl], 44 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>]. - C<sub>14</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>3</sub>V (329.83): ber. C 50.98, H 10.08, N 12.74; gef. C 48.7, H 10.0, N 12.6.

# Diisopropylamido-di(tert-butylamido)-tert-butylimidovanadium(V) (**20**)

590 mg <sup>*i*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>) (2 mmol)/30 ml Toluol; 630 mg LiNH<sup>*i*</sup>Bu (8 mmol)/20 ml Toluol. Wie **19** behandeln. Brauner, viskoser Feststoff; verunreinigt mit einer geringen Menge **19** (<sup>51</sup>V-NMR). Ausbeute: 390 mg (53%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.17 (s, 1 H, NH), 9.01 (s, 1 H, NH), 4.31 (h, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 1 H, CH), 2.84 (h, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 1 H, CH), 1.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.70 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.49 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.4 Hz, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.01 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – MS: *m*/z (%) = 366 (8) [M<sup>+</sup>], 58 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>]. – C<sub>18</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>V (366.51): ber. C 58.98, H 11.83, N 15.28; gef. C 58.2, H 11.0, N 14.3.

# $\eta^5$ -Cyclopentadienyl-diisopropylamido-tert-butylamidotert-butylimidovanadium(V) (**21**)

330 mg **19** (1 mmol)/25 ml Toluol; 220 mg LiCp (3 mmol). Wie **17** behandeln, jedoch bei R. T. umsetzen und 3 d rühren. Nach dem Abtrennen des unlöslichen Niederschlags wird die Reaktionslösung i. Vak. bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand in 30 ml *n*-Hexan aufgenommen. Man rührt, entfernt erneut das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt den Rückstand durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan. Brauner, viskoser Feststoff; löslich in polaren und unpolaren organischen Solventien. Ausbeute: 170 mg (47 %). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.10 (breit, 1 H, NH), 5.77 (s, 5 H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 3.71 (m, 2 H, CH), 1.39 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.36 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.30 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.13 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>). – C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub>V (359.47): ber. C 63.48, H 10.65, N 11.69; gef. C 60.6, H 10.1, N 12.2.

# Chloro-tert-butoxo-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (22)

870 mg <sup>*i*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>) (3 mmol) / 40 ml *n*-Hexan; 240 mg LiO<sup>*i*</sup>Bu (3 mmol) / 10 ml *n*-Hexan. Wie **19** behandeln, jedoch 2 h rühren. Der Rückstand wird in 5 ml *n*-Pentan gelöst und 18 h bei –78 °C stehengelassen; die orangen Kristalle werden in der Kälte durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und i. Vak. getrocknet. Schmp. 8 °C; oranges Öl. Ausbeute: 930 mg (94%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 250 K):  $\delta$  = 5.29 (h, 1 H, CH), 3.17 (h, 1 H, CH), 1.71 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.56 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.52 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.19 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.06 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>). – MS: *m/z* (%) = 330 (7) [M<sup>+</sup>], 259 (100) [M<sup>+</sup>-N<sup>*i*</sup>Bu]. – C<sub>14</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>2</sub>OV (330.81): ber. C 50.80, H 9.75, N 8.46; gef. C 50.4, H 9.4, N 8.2.

# Chloro-diphenylamido-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (23)

580 mg  $^{t}BuN=VCl_{2}(N^{t}Pr_{2})$  (2 mmol) / 50 ml Toluol; 350 mg LiNPh<sub>2</sub> (2 mmol). Wie 17 behandeln, jedoch bei R. T. umsetzen und 18 h rühren. Der ölige Rückstand wird in n-Hexan aufgenommen, gerührt, i. Vak. zur Trockne gebracht und anschließend bei -78 °C aus n-Hexan umkristallisiert. Dunkelroter, viskoser Feststoff; leichtlöslich in n-Pentan, n-Hexan, Toluol. Ausbeute: 620 mg (73%).  $-{}^{1}$ H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):  $\delta = 7.23$  (t,  ${}^{3}J_{H,H} = 7.3$  Hz, 4 H, m-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.06 (d,  ${}^{3}J_{H,H} = 7.5$  Hz, 2 H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.03 (d,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.5 Hz, 2 H, o-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.87 (t,  ${}^{3}J_{H,H}$  = 7.1 Hz, 2 H, p-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.27 (h, 1 H, CH), 3.38 (h, 1 H, CH), 1.51 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.10 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 0.94 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.37 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 208 K):  $\delta = 155.4$  (s), 141.8 (s), 128.7 (d), 127.9 (d), 124.0 (d), 123.5 (d), 119.9 (d), 116.3 (d)  $\{{}^{1}J({}^{13}C, {}^{1}H) = 161.2 \text{ Hz},$  $C_6H_5$ , 53.5 (überlagert  $CD_2Cl_2$ ), 49.5 (d), 28.9 (q), 27.9 (q), 19.7 (q), 19.1 (q)  $\{{}^{1}J({}^{13}C, {}^{1}H) = 128.0 \text{ Hz}, {}^{i}C_{3}H_{7}\}.$ 

- MS: m/z (%) = 425 (12) [M<sup>+</sup>], 169 (100) [HNPh<sub>2</sub>]. - C<sub>22</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>3</sub>V (425.92): ber. C 62.04, H 7.81, N 9.87; gef. C 60.6, H 7.5, N 9.6.

# Bis(diphenylamido)-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (24)

880 mg <sup>*i*</sup>BuN=VCl<sub>2</sub>(N<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>) (3 mmol) / 50 ml Toluol; 2,10 g LiNPh<sub>2</sub> (12 mmol) / 20 ml Toluol. Wie **19** behandeln, jedoch 24 h rühren (<sup>51</sup>V-NMR-Kontrolle). Der Rückstand wird in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen und 1 h gerührt. Nach Filtration über eine G4-Fritte wird die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Dunkelroter Feststoff; leichtlöslich in Toluol, wenig löslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 1,58 g (94 %). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, 245 K):  $\delta$  = 7.55 (d, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.37 (t, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.12 (t, 4 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 4.44 (h, 1 H, CH), 3.13 (h, 1 H, CH), 1.74 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (s, 9 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 0.38 (d, 6 H, CH<sub>3</sub>). - MS: *m/z* (%) = 558 (100) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>34</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>V (558.68): ber. C 73.1, H 7.76, N 10.03; gef. C 72.9, H 7.6, N 9.8.

#### Bis(neopentyl)-tert-butylamido-tert-butylimidovanadium(V) (26)

2,57 g 'BuN=VCl<sub>2</sub>(NH'Bu) (9,7 mmol) in 100 ml n-Pentan werden bei -78 °C unter Rühren innerhalb von 30 min mit einer Lösung von 1,51 g Lithium-neopentyl (19.7 mmol) in 100 ml n-Pentan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h in der Kälte gerührt und nach dem Auftauen weitere 20 h. Das Unlösliche wird durch Zentrifugieren abgetrennt, mit n-Pentan gewaschen und die Lösung i. Vak. eingeengt. Anschließend destilliert man den öligen Rückstand i. Hochvak. über ein kurzes Knierohr in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage. Gelbbraunes, dünnflüssiges Öl, Sdp. 60 °C / 10<sup>-4</sup> Torr; leichtlöslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 0,95 g (29%). -<sup>1</sup>H-NMR ( $C_7D_8$ ):  $\delta = 9,88$  (s, 1 H, NH), 1.59 (s, 9 H  $^tC_4H_9$ ), 1.19 (s, 9 H,  ${}^{t}C_{4}H_{9}$ ), 1.11 (s, 18 H, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>); 253 K  $\rightarrow$ 1.69 (d), 1.49 (d) {breit,  $CH_2CMe_3$ , AB-Spinnsystem, <sup>2</sup>J  $({}^{1}H, {}^{1}H) = 9.6 \text{ Hz} \}$ . – C<sub>18</sub>H<sub>41</sub>N<sub>2</sub>V (335.96): ber. C 64.34, H 12.30, N 8.33; gef. C 65.5, H 12,0, N 7.1.

# Chloro-tert-butoxo-tert-butylamido-tert-butylimidovanadium(V) (28)

2,03 g **27** (3 mmol) in 50 ml Dichlormethan werden unter Rühren langsam mit 0,48 g LiO'Bu (6 mmol) in 10 ml Dichlormethan versetzt und 14 h gerührt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingeengt. Man wäscht den Rückstand auf einer D3-Fritte mehrmals mit kaltem *n*-Pentan (fl. N<sub>2</sub>) und trocknet i. Vak.. Gelbes Pulver, Schmp. 86 °C (Zers.); löslich in unpolaren und polaren organischen Solventien, innerhalb weniger Tage bei R. T. Zersetzung. Ausbeute: 0,98 g (54%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.34 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1,26 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.24

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung \* von 34.

Summenformel	$C_7H_{18}NO_3V$	
Molmasse	215.17	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten: <i>a</i> [Å]	7.1457(18)	
b [Å]	8.758(2)	
<i>c</i> [Å]	9.082(3)	
$\alpha [^{\circ}]$	85.63(4)	
β[°]	79.70(4)	
$\gamma$ [°]	85.07(3)	
V, Z, D (ber.)	556.1(3) Å <sup>3</sup> , 2, 1.285 Mg/m <sup>3</sup>	
Kristallgröße [mm]	0.50  imes 0.45  imes 0.42	
Meßtemperatur	293(2) K	
$\lambda$ (Mo-K <sub><math>\alpha</math></sub> ), $\mu$	$0.71073 \text{ A}, 0.866 \text{ mm}^{-1}$	
Diffraktometer	STOE IPDS	
Scanmodus	Phi-Rotation	
Gemessener $\theta$ -Bereich	3.37 - 26.11°	
Gemessene Reflexe	2884	
Unabhängige Reflexe	$1040 [R_{int} = 0.066]$	
Strukturlösung	direkte Methoden	
– Programm	SIR97 (Giacovazzo, 1997)	
Strukturverfeinerung	kleinste Quadrate an $F^2$	
– Programm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten; Restraints;	1040; 0; 115	
Parameter	115	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)**	R1 = 0.0493, wR2 = 0.1257	
GoF (alle Daten)	1.147	
Restelektronendichte	$0.171/-0.170 \mathrm{eA}^{-3}$	

\* Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Center unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-169423 angefordert werden. \*\* Wichtungsschema:  $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0667 P)^2 + 0.1534 P]$  mit  $P = (F_0^2 + 2 F_0^2)/3$ .

(s, 9 H,  ${}^{t}C_{4}H_{9}$ ). – Molmasse: gef. 300. –  $C_{12}H_{28}CIN_{2}OV$ (302.74): ber. C 47.61, H 9.32, N 9.25, Cl 11.71, V 16.83; gef. C 47.2, H 9.4, N 9.3, Cl 11.9, V 16.8.

# Di(tert-butoxo)-tert-butylamido-tert-butylimidovanadium(V) (29)

2,06 g **27** (3,05 mmol) / 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 0,98 g LiO'Bu (12.26 mmol) / 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Wie **28** behandeln, jedoch 18 h rühren. Der braungelbe Rückstand wird bei 60 °C /  $10^{-5}$  bar über eine Kurzwegapparatur (Badtemperatur bis 90 °C) destilliert. Zitronengelbe Kristalle, Schmp. 40 - 41 °C. Ausbeute: 1,68 g (81%). – <sup>1</sup>H-NMR(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.40 (breit, 1 H, NH), 1.54 (s, 18 H, O'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.44 (s, 9

V1-01	1.854(3)	V1-01A	2.223(4)
V1-O2	1.796(3)	V1-N1	1.651(4)
V1-O3	1.791(4)		
V1-N1-C4	177.8(3)	01A-V1-N1	171.35(15)
01-V1-01A	71.26(15)	01A-V1-02	82.80(15)
V1-01-V1A	108.74(15)	01A-V1-03	83.00(16)
01-V1-N1	100.10(18)	O2-V1-O3	113.18(17)
O1-V1-O2	117.08(17)	O2-V1-N1	101.97(19)
O1-V1-O3	118.78(16)	O3-V1-N1	101.4(2)
V1-01-C1	131.0(3)	V1-02-C2	130.3(4)
V1A-01-C1	120.0(3)	V1-O3-C3	133.0(4)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in 34.

H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.40 (s, 9 H, <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – Molmasse: gef. 332. – C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>V (340.27): ber. C 56.43, H 10.96, N 8.23, V 14.97; gef. C 56.1, H 10.9, N 7.8, V 15.0.

# $Di(tert-butylamido)-di(tert-butylimido)-di(\mu-tert-butyl$ imido)-divanadium(V) (**30**) [17]

Die Literaturvorschrift wurde abgewandelt. 2,7 g 'BuN=VCl<sub>3</sub> (11,8 mmol) in 25 ml Toluol werden bei -78 °C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 2,8 g LiNH'Bu (35,5 mmol) in 30 ml Toluol versetzt und nach dem Auftauen 12 h gerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden durch Filtration abgetrennt, mit Toluol gewaschen und die vereinigten Lösungen i. Vak. bis zur Trockne eingeengt; anschließend wird das Rohprodukt aus *n*-Pentan umkristallisiert. Rotbrauner Feststoff. Ausbeute: 2,0 g (32%).

# $Dichloro-di(tert-butylimido)-di(\mu-tert-butylimido)-divanadium(V)$ (31)

930 mg **30** (1,75 mmol) in 10 ml Toluol werden unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1 ml TiCl<sub>4</sub>

- F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, Z. Naturforsch. 45b, 191 (1990).
- [2] F. Preuss, J. Perner, W. Frank, G. Reiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 625, 901 (1999).
- [3] F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, Z. Naturforsch. 47b, 1355 (1992).
- [4] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiss, S. Müller-Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1220 (1997).
- [5] F. Preuss, F. Tabellion, G. Overhoff, G. Reiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 1665 (2000).
- [6] F. Preuss, F. Tabellion, Z. Naturforsch. 55b, 735 (2000).
- [7] F. Preuss, G. Overhoff, H. Becker, H. J. Häusler, W. Frank, G. Reiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 619, 1827 (1993).
- [8] J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 214.
- [9] F. Preuss, H. Noichl, J. Kaub, Z. Naturforsch. 41b, 1085 (1986).

(9,12 mmol) in 10 ml Diethylether versetzt und 1 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. entfernt und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert. Roter Feststoff. Ausbeute: 585 mg (73%). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 1.72 (s, 18 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 1.37 (s, 18 H, <sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). – MS: *m*/*z* (%) = 456 (18) [M<sup>+</sup>], 228 (12) [(<sup>*i*</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N)<sub>2</sub>VCl], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]. – C<sub>16</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>V<sub>2</sub> (457.27): ber. V 22.28; gef. V 22.0.

# Dichloro-di( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-di(tert-butylimido)-( $\mu$ -oxo)-divanadium(V) (**33**)

Eine Lösung von 680 mg 32 (2,3 mmol) in 125 ml Petrolether wird zum Rückfluss erhitzt. Man leitet durch diese Lösung einen in einer Waschflasche befeuchteten Argonstrom (intensive Rotfärbung); die Reaktionszeit beträgt höchstens 5 min, andernfalls sinkt die Ausbeute infolge Bildung unlöslicher Polykondensationsprodukte. Die flüchtigen Bestandteile werden i. Vak. sofort aus dem noch warmen Reaktionsgefäß entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml Petrolether aufgenommen, gerührt und anschließend über eine D3-Fritte filtriert; aus dem Filtrat erhält man nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein rotbraunes Pulver (<sup>51</sup>V-NMR-spektroskopisch rein). Ausbeute: 210 mg (40 %).  $-{}^{1}$ H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K):  $\delta =$ 6.24 (s, 10 H,  $C_5H_5$ ), 1.05 (s, 18 H,  ${}^{t}C_4H_9$ ). – <sup>51</sup>V-NMR  $(C_6D_6, 300 \text{ K}): \delta = -652 (W_{1/2} = 420 \text{ Hz}). - \text{MS}: m/z$  $(\%) = 460(3) [M^+], 57(100) [C_4H_9] - C_{18}H_{28}Cl_2N_2OV_2$ (461.12): ber. C 46.88, H 6.12, N 6.07; gef. C 47.0, H 6.1, N 5.8.

#### Tri(methoxo)-tert-butylimidovanadium(V) (34) [14]

MS: m/z (%) = 215 (10) [M<sup>+</sup>], 200 (100) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>]. -  $C_7H_{18}NO_3V$  (215.17).

- [10] F. Preuss, H. Becker, Z. Naturforsch. 41b, 185 (1986).
- [11] F. Preuss, H. Becker, H. J. Häusler, Z. Naturforsch. 42b, 881 (1987).
- [12] F. Preuss, M. Billen, F. Tabellion, G. Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 2446 (2000).
- [13] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch 40b, 363 (1985).
- [14] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, Z. Naturforsch. **39b**, 1510 (1984).
- [15] R. G. Kidd, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 10A, 1 (1978).
- [16] D. Rehder, Magn. Reson. Rev. 9, 125 (1984).
- [17] W. H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1991, 2051.
- [18] J. de With, A. D. Horton, Angew. Chem. 105, 958 (1993).
   [19] F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, Z. Naturforsch. 44b, 271 (1989).