

Phosphan-, Phosphit- und Phosphido-Komplexe des Vanadiums(V)

F. Preuss*, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß und S. Müller-Becker

Kaiserslautern, Fachbereich Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Januar 1997.

Inhaltsübersicht. Die Komplexbildung des tert-Butylimidovanadium(V)-trichlorids (**1**) mit Phosphanen und Phosphiten wurde untersucht. Die Darstellung der Phosphidovanadium(V)-Verbindungen

 ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ und

 ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)(\text{PR}_2)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) wird beschrieben; als Ausgangsverbindungen werden entsprechende Chlorovanadium(V)-Komplexe eingesetzt. Die Reaktion von **1** mit Silberhexafluorophosphat führt zu einem Difluorphosphidovanadium(IV)-Komplex $[(\mu\text{-PF}_2)_2\text{V}_2\text{Cl}_2(\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]$; als erste Zwischenstufe der unbekanntenen Redoxreaktion wurde

ein kationischer Vanadium(V)-Komplex $[\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_2 \cdot \text{PPh}_3]^+\text{PF}_6^-$ isoliert. **1** reagiert mit überschüssigem Diisopropylamin unter Bildung von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}_2$ (**16**); weitere Umsetzungen lieferten die Diisopropylamido-tert-butylimido-vanadium(V)-Verbindungen ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}$ (**3**) und ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3\text{COO}$). Alle dargestellten Verbindungen werden ${}^1\text{H}$ -, ${}^{51}\text{V}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **16** und **3** zeigt eine planare Koordinationssphäre des Amido-Stickstoffatoms.

Phosphane, Phosphite, Phosphido Complexes of Vanadium(V)

Abstract. Complex formation of tert-butylimidovanadium(V)trichloride (**1**) with phosphanes and phosphites has been studied. Syntheses of phosphidovanadium(V) compounds ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ and ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)(\text{PR}_2)$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$) are described starting from the corresponding chlorovanadium(V) complexes. The reaction of **1** with silver hexafluorophosphate yields a bis(fluoro)phosphidovanadium(IV) complex $[(\mu\text{-PF}_2)_2\text{V}_2\text{Cl}_2(\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]$; as primary intermediate product of the unknown redox reaction a cationic vanadium(V) complex $[\text{}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_2 \cdot \text{PPh}_3]^+\text{PF}_6^-$ has been isolated. **1** reacts with an excess of diisopropylamine forming

${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}_2$ (**16**); in addition the following diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) compounds ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}$ (**3**) and ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{CH}_2\text{CMe}_3, \text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_3\text{COO}$) has been prepared. All compounds obtained are characterized by ${}^1\text{H}$ -, ${}^{51}\text{V}$ -, ${}^{31}\text{P}$ NMR spectroscopy. The X-ray diffraction analysis of **16** and **3** indicate a planar coordination sphere of the amido nitrogen atom.

Keywords: Phosphane, phosphite, phosphido complexes of vanadium(V); syntheses; ${}^1\text{H}$ -, ${}^{51}\text{V}$ -, ${}^{31}\text{P}$ NMR; crystal structure

Einleitung

Oxovanadium(V)-trichlorid reagiert mit tertiären Phosphanen unter Reduktion zu Vanadium(III)-phosphanoxid-Komplexen [1], während die redoxstabileren Imidovanadium(V)-trichloride mit Phosphanen Addukte [2, 3] bilden: $[\text{ClN}=\text{VCl}_3 \cdot \text{PR}_3]$ ($\text{R} = {}^n\text{Bu}, \text{Ph}$),

* Korrespondenzadresse:

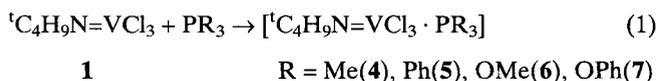
Prof. Dr. F. Preuss
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Straße
D-67663 Kaiserslautern

$[\text{p-TolN}=\text{VCl}_3 \cdot \text{PPh}_3]$. Komplexe des tert-Butylimidovanadium(V)-trichlorids (**1**) mit N-, O- und S-Donor-Liganden sind bekannt [4–6]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir ergänzend über die Komplexbildung von **1** mit P-Donor-Liganden. tert-Butylimido-, tert-Butylamido- und η^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; dies ermöglicht die Darstellung stabiler Vanadium(V)-Verbindungen der Reihe ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{X}$ mit den reduzierenden Alkyl-, Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumblyl-Ligan-

den [7, 8]. Das Konzept der elektronischen und sterischen Stabilisierung dieser Vanadium(V)-Element-Bindungen läßt sich auch auf die Vanadium(V)-Phosphor-Bindung übertragen. Ausgehend von ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (**2**) und ${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}$ (**3**) konnten wir durch Umsetzung mit LiPR_2 erstmals Phosphidovanadium(V)-Verbindungen synthetisieren und ${}^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Phosphan- und Phosphit-Komplexe

Die Umsetzung des Trichlorids **1** mit überschüssigem Phosphan oder Phosphit führt zu 1:1-Addukten:



Die Komplexe **4**, **5**, **6** sind dunkelbraune, hydrolyseempfindliche Feststoffe, schwerlöslich in n-Hexan, leichtlöslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Dichlormethan. In Lösung liegen monomere Verbindungen vor. Anders verhält sich der Triphenylphosphit-Komplex **7**; die dunkelbraune, klebrige Verbindung, leichtlöslich in unpolaren organischen Solventien, zersetzt sich langsam bei Raumtemperatur und dissoziiert in benzolischer Lösung vollständig in **1** und Triphenylphosphit (schwache dative Ligand-Metall-Bindung!).

Die Umsetzung des Trichlorids **1** mit 1,2-

Bis(diphenylphosphino)-ethan (diphos) im Molverhältnis 2:1 und 1:1 liefert die Addukte $[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3)_2 \cdot \text{diphos}]$ (**8**) und $[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{diphos}]$ (**9**). Die violette Verbindung **8** kristallisiert mit einem Mol Toluol und liegt in Lösung als zweikerniger Komplex vor mit einem verbrückenden diphos-Liganden; die geringe Löslichkeit des braunen Feststoffes **9** in gebräuchlichen Solventien, Dichlormethan ausgenommen, gestattet keine Molmassebestimmung.

In Tab. 1 sind die ${}^{51}\text{V}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten aufgelistet. Die ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der Phosphan-Komplexe **4**, **5**, **8** zeigen gegenüber dem Trichlorid **1** erwartungsgemäß [6] eine Tieffeldverschiebung und eine starke Linienverbreiterung der Resonanzsignale. Die chemischen Verschiebungen $\delta({}^{51}\text{V})$ befinden sich im Bereich +30 bis +100 ppm, der bisher für die Addukte $[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{L}]$ mit N-, O- und S-Donor-Liganden gefunden wurde. Die ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Signale der Komplexe **9** (diphos) und **6** (Trimethylphosphit) werden dagegen hochfeldverschoben registriert.

Eine Aufspaltung der ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Signale in ein Dublett infolge Kopplung mit dem benachbarten ${}^{31}\text{P}$ -Kern ($I = 1/2$) wird nicht beobachtet; lediglich das Resonanzsignal des Trimethylphosphan-Komplexes **4** wird nach einer mathematischen Verschmälerung der Linienbreite (Gauss-Multiplikation) unvollständig in ein Dublett aufgespalten mit einer Kopplungskonstanten ${}^1J({}^{51}\text{V}-{}^{31}\text{P}) = 180 \text{ Hz}$. In der Größenordnung ver-

Tabelle 1 ${}^{51}\text{V}$ - und ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren* (298 K)

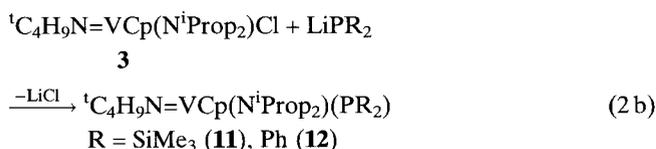
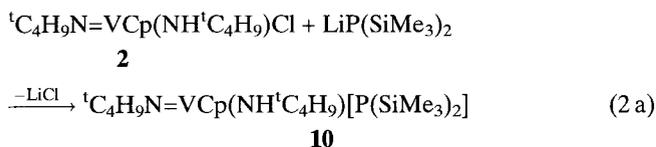
Verbindung	Solvens	$\delta({}^{51}\text{V})$	$\Delta\gamma_{1/2}$	$\delta({}^{31}\text{P})$	$\Delta\gamma_{1/2}$
$[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{PMe}_3]$ (4)	C_7H_8	+61	450	+24	1650
$[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{PPh}_3]$ (5)	C_6H_6	+77	500	+32	80
$[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{P}(\text{OMe})_3]$ (6)	C_6H_6 ^a)	-30	560	+118	600
$[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3 \cdot \text{diphos}]$ (9)	CH_2Cl_2 ^a)	-24	2600	+33	510
				-6	75
$[({}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3)_2 \cdot \text{diphos}]$ (8)	CH_2Cl_2 ^a)	+73	1600	+34	1950
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ (10)	C_7D_8	-745	600	-167	1300
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)[\text{P}(\text{SiMe}_3)_2]$ (11)	C_7D_8 ^b)	-622	800	-141	1430
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)(\text{PPh}_2)$ (12)	C_7D_8	-553	500	+63	1480
$[(\mu\text{-PF}_2)_2\text{V}_2\text{Cl}_2(\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ (13)	CD_2Cl_2			-19(dd)	
$[{}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_2 \cdot \text{PPh}_3]^+ \text{PF}_6^-$ (15)	CD_2Cl_2	-16	2000	+35(s) -144(h)	
				${}^1J({}^{31}\text{P}-{}^{19}\text{F}) = 931 \text{ Hz}$	
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}_2$ (16)	C_7D_8 ^a)	-173(t)	286		
				${}^1J({}^{31}\text{P}-{}^{19}\text{F}) = 490 \text{ Hz}$	
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{N}^i\text{Prop}_2)\text{Cl}$ (3)	C_7D_8	-665	450		
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{N}^i\text{Prop}_2)(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ (17)	C_7D_8	+329(t)	260		
				${}^1J({}^{51}\text{V}-{}^{14}\text{N}) = 95 \text{ Hz}$	
				${}^1J({}^{51}\text{V}-{}^{14}\text{N}) = 100 \text{ Hz}$	
zum Vergleich:					
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3$ (1) [7]	C_6D_6 ^a)	+8	315		
${}^1\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (2) [7]	C_7D_8 ^a)	-785	420		

* δ in ppm, $\Delta\gamma_{1/2}$ in Hz; ^a) 293 K; ^b) 273 K

gleichbare Werte werden in der Literatur [9] für niederwertige Vanadium-Trimethylphosphan-Komplexe angegeben, z. B. $[\text{V}(\text{CO})_5\text{PMe}_3]^-$ (210 Hz), $[\text{CpV}(\text{CO})_3\text{PMe}_3]$ (160 Hz). Umgekehrt macht sich die Kopplung des ^{51}V -Kernes ($I = 7/2$) im ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** nur durch ein plateauartiges Signal (keine Oktett-Aufspaltung!) bemerkbar; aus der Halbwertsbreite läßt sich eine Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{51}\text{V}) \approx 220$ Hz abschätzen. Temperaturabhängige Messungen der ^{51}V - und ^{31}P -NMR-Spektren führen zu keiner Verbesserung der Signalaufspaltung; bei den übrigen Phosphan- und Phosphit-Komplexen sind überhaupt keine Kopplungen zwischen den ^{51}V - und ^{31}P -Kernen erkennbar. Die ^{31}P -NMR-Signale der Phosphan-Komplexe **4**, **5**, **8**, **9** sind gegenüber den δ -Werten der freien Liganden tieffeldverschoben, der Phosphit-Komplex **6** hochfeldverschoben. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des diphos-Komplexes **9** zeigt unerwartet zwei Resonanzsignale: ein breites Signal bei +33 ppm, tieffeldverschoben gegenüber dem Ligandensignal ($\delta = -12$ ppm), und ein relativ scharfes Signal bei -6 ppm, das auf Zusatz des Trichlorids **1** verschwindet (Bildung von **8**). Daraus folgt die einzählige Koordination des diphos-Liganden in **9**. Vergleichsweise ist der 1,2-Dimethoxy-ethan-Ligand im Komplex $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N} = \text{VCl}_3 \cdot \text{DME}]$ zweizählig gebunden [6].

Phosphido-Komplexe

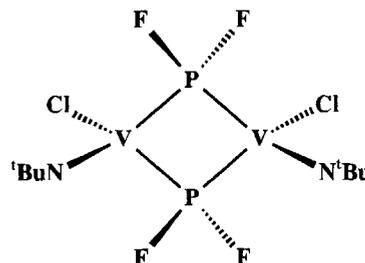
Phosphidovanadium(V)-Verbindungen sind auf folgendem Wege zugänglich:



Die Phosphido-Komplexe **10** und **11** sind violette, hochviskose Öle (**12**: grün-schwarzer Feststoff), leichtlöslich in Petrolether und zersetzen sich bereits bei Raumtemperatur unter Reduktion, wobei im ^{31}P -NMR-Spektrum die Signale der Diphosphane $\text{P}_2(\text{SiMe}_3)_4$ und P_2Ph_4 gefunden werden. In den Massenspektren entsprechen die höchsten m/e-Werte dem Molpeak M^+ . Der Ersatz der Chloro-Liganden in **2** und **3** durch die Phosphido-Liganden führt im ^{51}V -NMR-Spektrum (Tab. 1) im Sinne der sog. inversen Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Elektro-negativität der Liganden in d^0 -Systemen [10] zu einer Tieffeldverschiebung der Signale, wobei der Ph_2P -Ligand ein höheres Entschirmungspotential besitzt. Die

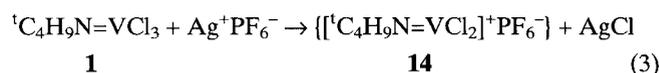
^1H -NMR-Spektren der Diisopropylamido-Verbindungen **11** und **12** werden im folgenden Kapitel diskutiert.

Das Trichlorid **1** reagiert mit Silberhexafluorophosphat bei tiefer Temperatur unter stürmischer Gasentwicklung zu einem Difluorosphidovanadium(IV)-Komplex **13**:



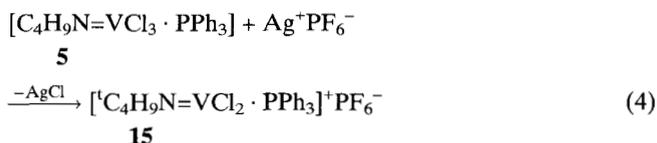
Die hydrolyseempfindliche, moosgrüne Verbindung ist leichtlöslich in Benzol, Toluol und Dichlormethan, weniger löslich in Petrolether. In Lösung liegt **13** als paramagnetischer, zweikerniger Komplex vor. Das ESR-Spektrum (CH_2Cl_2) zeigt bei Raumtemperatur ein asymmetrisches [11] Hyperfeinstruktur-Oktett, verursacht durch die dipolare Wechselwirkung des ungepaarten d^1 -Elektrons des Vanadium(IV) mit dem Kernspin des ^{51}V -Kerns ($J = 7/2$). Bei tiefer Temperatur (200 K) wird dagegen ein breites, schlecht aufgelöstes ESR-Signal beobachtet. Ein ähnliches Verhalten wird im ESR-Spektrum des zweikernigen Vanadium(IV)-Komplexes $[(\mu\text{-Cl})_2\text{V}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ registriert [12]. Das ^1H -NMR-Spektrum liefert im Bereich der tert-Butylprotonen ein stark verbreitertes Signal. Im ^{31}P -NMR-Spektrum findet man in erster Näherung ein scharfes Doppeldublett, was die Nicht-äquivalenz der Fluoratome des PF_2 -Liganden anzeigt. Die Kopplungskonstante $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F})$ beträgt 931 Hz. Die Aufspaltung des ^{31}P -NMR-Signals befindet sich nur in Übereinstimmung mit verbrückenden PF_2 -Liganden und einer cis-Anordnung der tert-Butylimido- und Chloro-Liganden. Bei höherer Akkumulation wird eine weitere, unvollständige Aufspaltung des Doppeldubletts erkennbar, die von einer Kopplung mit den benachbarten Quadrupolkernen ^{51}V herrühren könnte.

Der Bildungsmechanismus des Komplexes **13** ist unbekannt. Als erster Reaktionsschritt wird die Abspaltung eines Chlorid-Ions angenommen:



Silberchlorid läßt sich qualitativ im unlöslichen, schwarzen vanadiumhaltigen Reaktionsrückstand nachweisen. Das Vanadium(V)-Kation **14** ist elektro-nenarm und koordinativ ungesättigt und besitzt eine hohe Reaktivität; bereits bei tiefer Temperatur erfolgt eine reduktive Zersetzung von **14** und PF_6^- unter Bildung eines farblosen Gases, das in 30%iger Natron-lauge absorbiert wird. In dieser Lösung verläuft der

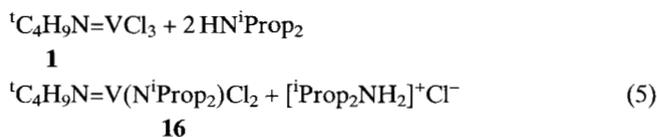
analytische Nachweis auf Hypochlorit- und Fluorid-Ionen positiv (ClF^+). Die Glasapparatur ist geätzt; daraus folgt, daß das aufgefangene Gasgemisch aus Chlorfluorid und Fluorwasserstoff besteht. Wir nehmen an, daß bei der Redoxreaktion elementares Fluor gebildet wird, das durch Fluorierung des Lösungsmittels Toluol Fluorwasserstoff liefert. Anders verhält sich der Triphenylphosphan-Komplex **5** bei der Umsetzung mit Silberhexafluorophosphat. Die Reaktion verläuft gemäß Gl. (4) ohne Gasentwicklung:



Der hellgraue Komplex **15** ist leichtlöslich in Dichlormethan und Tetrahydrofuran, in Toluol mäßig und in n-Pentan nicht löslich. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man zwei Signale: ein Heptett bei -144 ppm mit einer Kopplungskonstanten $^1J(^{31}\text{P}-^{19}\text{F}) = 490$ Hz, das dem freien Hexafluorophosphat-Anion zugeordnet wird [13], und ein Singulett bei $+35$ ppm für den koordinierten Triphenylphosphan-Liganden (vgl. **5**). Das ^{51}V -NMR-Signal des kationischen Triphenylphosphan-Komplexes **15** ist gegenüber dem Triphenylphosphan-Komplex **5** hochfeldverschoben. Die Bildung des stabilen Komplexes **15** ist zugleich ein Beweis für die postulierte Zwischenstufe **14**; durch Koordination von Triphenylphosphan wird die Redoxstabilität des kationischen Vanadium(V)-Komplexes erhöht.

Diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V)-Verbindungen

tert-Butylimidovanadium(V)-trichlorid reagiert mit überschüssigem Diisopropylamin nur unter Substitution eines Chloratoms:



Weitere Diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V)-Verbindungen sind auf folgenden Wegen zugänglich:

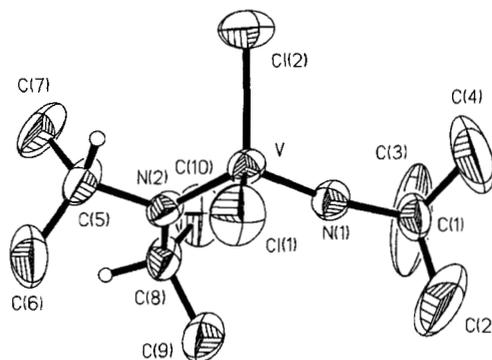
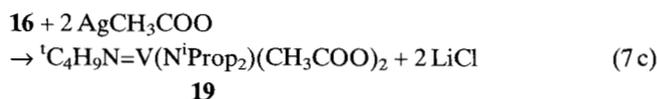
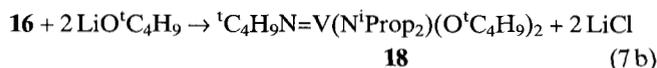
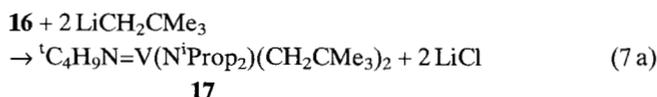
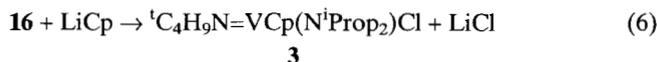


Abb. 1 Kristallstruktur von **16**. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Auslenkungsparameter der tert-Butylgruppe weisen auf eine hohe Lageunordnung hin.

Die Kristallstrukturen von **16** und **3** werden in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. Die Vanadiumatome sind verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der η^5 -gebundene Cyclopentadienyl-Ligand in **3** zeigt eine dezentrale Metallkoordination (Abstände $\text{V}-\text{C}_{\text{Ring}} = 2,235-2,427$ Å), die bereits bei Cyclopentadienylvanadium(V)-Komplexen gefunden wurde, z. B. ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCpCl}_2$ [14] und ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)[\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3]$ [8]. Die kurzen $\text{V}-\text{N}1$ (Imido)-Bindungsabstände [$1,626$ Å (**16**); $1,644$ Å (**3**)] unterscheiden sich nicht signifikant von anderen tert-Butylimidovanadium(V)-Verbindungen ($1,59-1,64$ Å [6]) und bestätigen erneut eine weitgehende Unempfindlichkeit der $\text{V}-\text{N}$ (Imido)-Bindungslänge gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen der am Vanadium gebundenen Liganden. In Übereinstimmung mit dem nach *Pauling* abge-

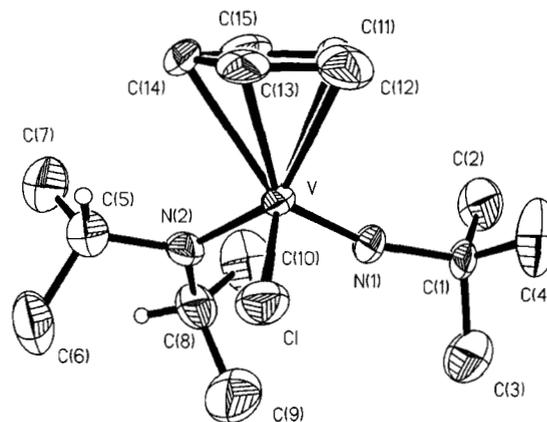


Abb. 2 Kristallstruktur von **3**. Es wurde nur ein Teilbild des fehlgeordneten Cp-Liganden gezeichnet. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40%. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen und des Cp-Ringes wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

geschätzten Wert 1,60 Å kann eine Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung angenommen werden; die V–N1–C1-Winkel [166,5° (**16**); 161,7° (**3**)] weichen jedoch wesentlich von der Linearität ab. Die V–N–Abstände zum Amido-Stickstoff N2 betragen 1,795 Å (**16**) bzw. 1,864 Å (**3**) und sind kürzer als der nach *Pauling* abgeschätzte Wert 1,96 Å für eine Vanadium-Stickstoff-Einfachbindung; die Koordinationssphäre an N2 ist trigonal-planar (Winkelsumme 360°). Beide Strukturparameter sprechen für einen partiellen Doppelbindungscharakter der V–N (Amido)-Bindung. Dies wird auch durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt. In Lösung läßt sich eine gehinderte Rotation um die V–N(Amido)-Bindung nachweisen. Das Tieftemperatur-Spektrum von **16** liefert erwartungsgemäß einen doppelten Signalsatz für die Isopropylgruppen des Amido-Liganden; die chiralen Verbindungen **3**, **11** und **12** zeigen bereits bei Raumtemperatur vier Dubletts und zwei nicht vollständig aufgelöste Heptetts.

Die Diisopropylamidovanadium(V)-Verbindungen liegen im Kristall, in Lösung und in der Gasphase monomer vor. Im IR-Lösungsspektrum (C₆H₆) des Bis(acetato)-Komplexes **19** erscheint die Carbonylabsorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ als starke Bande langwellig verschoben bei 1545 cm⁻¹, was charakteristisch ist für μ_{as} (CO₂) des freien Carboxylatanions und die zweizählige Koordination der Acetato-Liganden anzeigt. Aus dem Vergleich der ⁵¹V-NMR-Spektren (Tab. 1) der Chloro-Komplexe **2**, **3** und der Phosphido-Komplexe **10**, **11** folgt, daß der sterisch anspruchsvolle Diisopropylamido-Ligand ein geringeres Abschirmungspotential besitzt als der tert-Butylamido-Ligand. Ähnliche Beobachtungen haben wir bei der ⁵¹V-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Alkylvanadium(V)-Verbindungen

^tC₄H₉N=VCp(NH^tC₄H₉)(R) gemacht; mit zunehmender sterischer Belastung des Metallzentrums nimmt die Entschirmung des ⁵¹V-Kernes zu [7].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molsieb 5 Å) durchgeführt. Dazu werden die Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet. Die Analyse der Verbindungen erfolgt wie in [8] angegeben. Zur Vanadiumanalyse werden die Verbindungen gegebenenfalls durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H₂SO₄ aufgeschlossen. Der Chlorgehalt wird in salpetersaurer Lösung potentiometrisch mit AgNO₃ bestimmt. Die Molmasse wird kryoskopisch in Benzol oder massenspektrometrisch (Gerät: MAT 90/Finnigan) ermittelt. Die NMR-Spektren (¹H, ⁵¹V, ³¹P) werden mit den Kernresonanz-Spektrometern Bruker AMX 400 und WP 200 aufgenommen. Standard: Benzol, TMS (intern); VOCl₃ (extern); 85% H₃PO₄ (extern). Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich die δ -Werte (ppm) auf 298 K. Ausgangsverbindungen: ^tC₄H₉N=VCp(NH^tC₄H₉)Cl [7]; LiP(SiMe₃)₂ · 3 THF [15].

Darstellung der Verbindungen

Trimethylphosphan-tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid (**4**).

Zu einer Lösung von 3,75 g Trichlorid **1** (16,4 mmol) in 40 ml n-Hexan/10 ml Toluol tropft man unter Rühren bei –30 °C 1,35 g Trimethylphosphan (17,7 mmol) in 15 ml n-Hexan. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut, 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei –18 °C stehengelassen. Die dunkelbraunen Kristalle werden abgefrittet, mit kaltem n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 62 °C (Zers.). Ausbeute: 4,8 g (96%). C₇H₁₈Cl₃NPV (304,50): C 26,9 (ber. 27,60); H 5,9 (5,96); N 4,3 (4,60); Cl 34,4 (34,93); V 16,6 (16,73)%. Molmasse: Gef. 286. ¹H-NMR (C₆D₆): 1,14 (s, 9H, ^tC₄H₉); 1,09 (d, 9H, PMe₃).

Triphenylphosphan-tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid (**5**).

Ansatz: 1,80 g Trichlorid **1** (7,9 mmol)/20 ml Toluol; 2,10 g Triphenylphosphan (8 mmol)/20 ml Toluol. Wie **4** behandeln, jedoch erfolgt die Umsetzung bei 0 °C. Der grünbraune Feststoff wird aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert, anschließend mit kaltem Toluol und n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 140 °C (Zers.). Ausbeute: 2,6 g (67%). C₂₂H₂₄Cl₃NPV (490,71): C 53,1 (ber. 53,80); H 4,9 (4,93); N 3,0 (2,80); Cl 21,5 (21,67); V 10,2 (10,38)%. Molmasse: Gef. 456. ¹H-NMR (C₆D₆): 7,67 (m, 5H, C₆H₅); 7,00 (m, 10H, C₆H₅); 1,17 (s, 9H, ^tC₄H₉).

Trimethylphosphit-tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid (**6**).

Ansatz: 1,10 g Trichlorid **1** (4,8 mmol)/25 ml n-Pentan; 0,62 g Trimethylphosphit (5 mmol)/20 ml n-Pentan. Wie **4** behandeln, jedoch erfolgt die Umsetzung bei –20 °C und die dunkelbraune Verbindung wird mit n-Pentan gewaschen. Schmp. 54 °C (Zers.). Ausbeute: 1,2 g (72%). C₇H₁₈Cl₃NO₃PV (352,51): C 23,5 (ber. 23,80); H 5,0 (5,15); N 3,7 (3,90); Cl 30,3 (30,17); V 14,4 (14,45)%. Molmasse: Gef. 325. ¹H-NMR (C₆H₆): 3,35 (s, 9H, POMe); 1,27 (s, 9H, ^tC₄H₉).

Triphenylphosphit-tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid (**7**).

Ansatz: 1,24 g Trichlorid **1** (5,4 mmol)/30 ml n-Hexan; 1,42 ml Triphenylphosphit (5,4 mmol)/10 ml n-Hexan. Wie **4** behandeln, jedoch erfolgt die Umsetzung bei 0 °C. Die Lösung wird i. Vak. auf die Hälfte eingengt und anschließend bei –20 °C stehengelassen. Dunkelbraunes Pulver. Ausbeute: 2,6 g (89%). C₂₂H₂₄Cl₃NO₃PV (538,71): C 48,4 (ber. 49,05); H 4,6 (4,49); N 2,3 (2,60); Cl 19,5 (19,74); V 9,3 (9,75)%. Molmasse: Gef. 280 (vollständige Dissoziation!).

μ -Diphos-bis[tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid]-Toluol (**8**).

Ansatz: 1,03 g Trichlorid **1** (4,5 mmol)/5 ml Toluol/5 ml n-Pentan; 0,90 g diphos (2,25 mmol)/10 ml Toluol. Wie **4** behandeln, jedoch erfolgt die Umsetzung bei 0 °C. Die Reaktionslösung wird bei –20 °C stehengelassen und die violette Verbindung mit n-Pentan gewaschen. Ausbeute: 1,8 g (93%). C₄₁H₅₀Cl₆N₂P₂V₂ (947,41): C 48,6 (ber. 52,01); H 5,5 (5,32); N 2,5 (2,95); Cl 22,4 (22,45); V 10,7 (10,75)%. Molmasse: Gef. 439. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): 7,8–7,3 (m, 20H, PPh₂); 7,19 (m, 5H, Toluol); 2,73 (d, 4H, CH₂); 2,35 (s, 3H, Toluol); 1,52 (s, 18H, ^tC₄H₉).

Diphos-tert-butylimidovanadium(V)-trichlorid (**9**).

Ansatz: 0,86 g Trichlorid **1** (3,8 mmol)/5 ml Toluol/5 ml n-Pentan; 1,50 g diphos (3,8 mmol)/15 ml Toluol. Wie **8** behandeln, je-

doch die braune Verbindung längere Zeit i. Hochvak. trocknen. Ausbeute: 2,2 g (87%).

$C_{30}H_{33}Cl_3NP_2V$ (627,10): C 57,4 (ber. 57,45); H 5,4 (5,31); N 2,0 (2,23); Cl 16,3 (16,96); V 7,9 (8,13)%.

1H -NMR (CH_2Cl_2): 7,80 (m, 10H, PPh₂); 7,42 (m, 10H, PPh₂); 3,00 (s, 2H, CH₂); 2,80 (m, 2H, CH₂); 1,57 (s, 9H, C_4H_9).

tert-Butylamido-tert-butylimido- η^5 -cyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl) phosphidovanadium(V) (10). Zu 0,30 g $C_4H_9N=VCp(NH^1C_4H_9)Cl$ (1,02 mmol) in 50 ml Toluol tropft man unter Rühren bei $-78^\circ C$ innerhalb von 50 min eine Lösung von 0,41 g $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 3 THF$ (1,02 mmol) in 30 ml Toluol, rührt 2 h bei dieser Temperatur und läßt über Nacht auf Trockeneis stehen. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird das entstandene LiCl abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man nimmt den Rückstand zweimal mit 30 ml n-Hexan auf und entfernt erneut i. Vak. das Lösungsmittel. Hochviskoses, rotviolett Öl (^{51}V -NMR-spektroskopisch rein!).

$C_{19}H_{42}N_2PSi_2V$ (436,61)

MS (EI, 35 eV, $20^\circ C$): m/e = 436 (M^+ , 87%);

244 ($M^+ - P - (SiMe_3)_2 - CH_3$, 100%).

1H -NMR (C_7D_8 , 293 K): 10,15 (s, 1H, NH); 5,86 (s, 5H, C_5H_5); 1,51 (s, 9H, C_4H_9); 1,42 (s, 9H, C_4H_9); 0,55 (d, 18H, $SiMe_3$).

Diisopropylamido-tert-butylimido- η^5 -cyclopentadienyl-bis(trimethylsilyl) phosphidovanadium(V) (11). Ansatz: 0,22 g **3** (0,68 mmol)/20 ml Toluol; 0,27 g $LiP(SiMe_3)_2 \cdot 3 THF$ (0,68 mmol)/10 ml Toluol. Wie **10** behandeln, jedoch nur 1 h bei $-78^\circ C$ rühren; das Reaktionsgemisch auf $10^\circ - 15^\circ C$ auftauen und anschließend 1,5 h bei dieser Temperatur rühren. Blauviolett Öl (^{51}V -NMR-spektroskopisch rein!).

$C_{27}H_{46}N_2PSi_2V$ (464,66): V 11,2 (ber. 10,96)%.

MS (EI, 35 eV, $180^\circ C$): m/e = 464 (M^+ , 14%); 44 (C_3H_8 , 100%).

1H -NMR (C_7D_8 , 273 K): 5,98 (s, 5H, C_5H_5); 4,61 (h, 1H, i Prop); 3,82 (h, 1H, i Prop); 1,93 (d, 3H, i Prop); 1,47 (s, 9H, C_4H_9); 1,36 (d, 3H, i Prop); 1,22 (d, 3H, i Prop); 0,95 (d, 3H, i Prop); 0,77 (d, 18H, $SiMe_3$).

Lithium-diphenylphosphid-1,5 Tetrahydrofuran [16]. Die Literaturvorschrift wurde abgewandelt. 2,4 g geraspeltes Lithium (347 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran werden zum Sieden erhitzt und unter Rühren langsam tropfenweise mit einer Lösung von 16,3 g Chlordiphenylphosphan (74 mmol) in 100 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 1stdg. Kochen am Rückfluß wird auf Raumtemperatur abgekühlt; die festen Bestandteile werden durch Zentrifugieren abgetrennt und zweimal mit 50 ml Tetrahydrofuran gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden noch einmal über eine D4-Fritte filtriert und anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 100 ml Toluol aufgenommen und das Lithiumchlorid abzentrifugiert. Man wäscht fünfmal mit 50 ml Toluol, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und rührt die Verbindung zur Entfernung des anhaftenden Toluols in 50 ml n-Hexan; danach wird i. Vak. getrocknet. Gelbes Pulver. Ausbeute: 17,5 g (79%).

$C_{18}H_{22}LiO_{1,5}P$ (300,26): C 70,2 (ber. 71,79); H 7,3 (7,38); Li 2,3 (2,31)%.

Diisopropylamido-tert-butylimido- η^5 -cyclopentadienyl-diphenylphosphido-vanadium(V) (12). Ansatz: 0,65 g **3** (2 mmol); 0,6 g $LiPPh_2 \cdot 1,5 THF$ (2 mmol)/50 ml Toluol. Wie **10** be-

handeln, jedoch 2 h bei $-78^\circ C$ und anschließend 2 h bei $20^\circ C$ rühren und über Nacht auf Trockeneis stehenlassen. Der Rückstand wird aus 30 ml n-Hexan umkristallisiert (Lösung 12 h auf Trockeneis stellen, dekantieren und i. Vak. trocknen). Grün-schwarzer Feststoff. Ausbeute: 0,3 g (32%). $C_{27}H_{38}N_2PV$ (472,48): C 68,4 (ber. 68,53); H 8,0 (8,11); N 5,6 (5,93)%.

MS (EI, 35 eV, $20^\circ C$): m/e = 472 (M^+ , 22%); 370 (P_2Ph_4 , 100%). 1H -NMR (C_7D_8 , 273 K): 8,05/7,40/7,25 (m, C_6H_5); 5,72 (d, 5H, C_5H_5); $^3J(H^1, ^{31}P) = 1$ Hz); 4,86 (m, 1H, i Prop); 3,70 (m, 1H, i Prop); 2,07 (d, 3H, i Prop); 1,37 (d, 3H, i Prop); 1,35 (s, 9H, C_4H_9); 1,21 (d, 3H, i Prop); 1,07 (d, 3H, i Prop).

Dichloro-bis(tert-butylimido)-bis(μ -difluorophosphido)-divanadium(IV) (13). Zu einer Suspension von 2,0 g Silberhexafluorophosphat (7,9 mmol) in 30 ml Toluol tropft man bei $-78^\circ C$ unter Rühren eine Lösung von 1,8 g Trichlorid **1** in 20 ml Toluol, wobei augenblicklich eine stürmische Gasentwicklung eintritt. Nach 1stdg. Rühren wird das Reaktionsgemisch aufgetaut und 3 h bei $20^\circ C$ weitergerührt. AgCl und ein unlösliches, schwarzes Reaktionsprodukt werden abzentrifugiert, der Zentrifugenrückstand mit 30 ml Toluol gewaschen und erneut zentrifugiert. Man befreit die vereinigten Extrakte i. Vak. vom Lösungsmittel. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in 40 ml Petrolether aufgenommen und 15 h bei $-78^\circ C$ stehengelassen. Der Feststoff wird über eine D3-Fritte abgetrennt, mit 30 ml Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Moosgrünes Pulver, oberhalb $90^\circ C$ Zersetzung. Ausbeute: 1,2 g (32%).

$C_8H_{18}Cl_2F_4N_2P_2V_2$ (452,97): C 21,1 (ber. 21,21); H 4,2 (4,01); N 5,9 (6,18); Cl 15,2 (15,65); V 21,9 (22,49)%.

Molmasse: Gef. 474. 1H -NMR (C_7D_8): 1,5–0,9 (breit, C_4H_9).

Triphenylphosphan-dichloro-tert-butylimidovanadium(V)-hexafluorophosphat (15). Ansatz: 1,28 g $AgPF_6$ (5,1 mmol)/30 ml Dichlormethan; 2,5 g **5** (5,1 mmol)/30 ml Dichlormethan. Wie **13** behandeln, jedoch nur 30 min bei $-78^\circ C$ rühren. Das Reaktionsgemisch wird aufgetaut, abgefrittet und mit 20 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. bis zur Trockne eingengt; als Rückstand bleibt ein hellgraues Pulver. Ausbeute: 1,97 g (64%).

$C_{22}H_{24}Cl_2F_6NP_2V$ (600,22): C 44,4 (ber. 43,98); H 4,0 (4,03); N 1,2 (2,33)%.

1H -NMR (CD_2Cl_2): 7,8–7,0 (m, 15H, C_6H_5); 1,20 (s, 9H, C_4H_9).

Dichloro-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (16). Zu 6,31 g Trichlorid **1** (27,6 mmol) in 250 ml Toluol tropft man innerhalb von 90 min unter Rühren 5,59 g Diisopropylamin (55,2 mmol) in 100 ml n-Hexan. Das Reaktionsgemisch wird 17 h gerührt, das ausgefallene Ammoniumsalz über eine D3-Fritte abgetrennt und mit n-Hexan gewaschen. Die Lösung wird ohne Wärmezufuhr i. Vak. bis zur Trockne eingengt und der Rückstand aus 50 ml n-Pentan umkristallisiert (Lösung 12 h auf Trockeneis stellen, dekantieren und i. Vak. trocknen). Rote Kristalle, Schmp. $88-92^\circ C$; leichtlöslich in n-Pentan und n-Hexan. Ausbeute: 6,6 g (82%).

$C_{10}H_{23}Cl_2N_2V$ (292,86): C 40,5 (ber. 40,99); H 7,7 (7,85); N 9,4 (9,56); Cl 24,0 (24,25); V 17,4 (17,39)%.

Molmasse: Gef. 274. 1H -NMR (C_7D_8 , 219 K): 5,89 (h, 1H, i Prop); 2,29 (h, 1H, i Prop); 1,50 (s, 9H, C_4H_9); 1,45 (d, 6H, i Prop); 0,98 (d, 6H, i Prop).

Chloro-diisopropylamido-tert-butylimido- η^5 -cyclopentadienylvanadium(V) (3). 5,84 g **16** (20 mmol) in 100 ml Toluol werden innerhalb von 30 min bei -78°C unter Rühren tropfenweise versetzt mit einer Suspension von 1,45 g LiCp (20,1 mmol) in 100 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird 2 h in der Kälte gerührt und anschließend langsam aufgetaut. Das entstandene Lithiumchlorid wird abzentrifugiert, die Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt aus n-Pentan umkristallisiert. Dunkelrote Kristalle, Schmp. 105°C ; leichtlöslich in n-Pentan und n-Hexan. Ausbeute: 4,3 g (66%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{V}$ (322,79): C 55,3 (ber. 55,81); H 8,5 (8,74); N 8,5 (8,68), V 15,7 (15,78)%.

MS (EI, 70 eV, 20°C): $m/e = 323$ (M^+ , 3%); 307 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{H}$, 100%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 293 K): 5,87 (s, 5H, C_5H_5); 4,94 (m, 1H, $^i\text{Prop}$); 3,33 (m, 1H, $^i\text{Prop}$); 1,79 (d, 3H, $^i\text{Prop}$); 1,24 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,20 (d, 3H, $^i\text{Prop}$); 1,00 (d, 3H, $^i\text{Prop}$); 0,78 (d, 3H, $^i\text{Prop}$).

Bis(neopentyl)-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (17). Ansatz: 2,28 g **16** (7,8 mmol)/100 ml n-Pentan; 1,21 g $\text{LiCH}_2\text{CMe}_3$ (15,5 mmol)/100 ml n-Pentan. Wie **3** behandeln, jedoch nur 1 h bei -78°C und danach 40 h bei 20°C rühren. Die lange Reaktionszeit ist zur vollständigen Umsetzung notwendig. Das entstandene Lithiumchlorid wird abzentrifugiert und mit n-Pentan gewaschen. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. ohne Wärmezufuhr und löst den Rückstand in 15 ml n-Pentan; bei -78°C bilden sich ockerfarbene Kristalle, die durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und i. Vak. getrocknet werden. Ausbeute: 1,0 g (36%).

$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{N}_2\text{V}$ (364,54): C 65,8 (ber. 65,91); H 12,3 (12,36); N 7,7 (7,74); V 14,0 (13,99)%.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 4,52 (h, 1H, $^i\text{Prop}$); 2,87 (h, 1H, $^i\text{Prop}$); 2,1 (breit, CH_2CMe_3); 1,77 (s, 9H, $\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,25 (s, 18H, CH_2CMe_3); 1,22 (d, 12H, $^i\text{Prop}$).

Bis(tert-butoxo)-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (18). Zu 2,0 g **16** (6,8 mmol) in 40 ml n-Pentan tropft man langsam unter Rühren 1,15 g $\text{LiO}^t\text{C}_4\text{H}_9$ (14,3 mmol) in 40 ml n-Pentan. Das Reaktionsgemisch wird 3 h gerührt und das ausgefallene Lithiumchlorid über eine D4-Fritte abgetrennt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und destilliert den Rückstand zweimal i. Hochvak. (65°C). Orange gelbe Kristalle; leichtlöslich in unpolaren Solventien. Ausbeute: 1,5 g (60%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{V}$ (368,31): C 57,7 (ber. 58,69); H 11,0 (11,21); N 7,3 (7,60); V 14,1 (13,83)%.

Molmasse: Gef. 340.

Bis(acetato)-diisopropylamido-tert-butylimidovanadium(V) (19). 3,9 g Silberacetat (23,4 mmol) werden in 50 ml Dichlormethan suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 2,52 g **16** (8,6 mmol) in 25 ml Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1,5 h gerührt und anschließend über eine D4-Fritte filtriert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand zweimal aus wenig n-Pentan umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle; leichtlöslich in unpolaren Solventien. Ausbeute: 1,75 g (60%).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_4\text{V}$ (340,23): C 49,1 (ber. 49,41); H 8,4 (8,58); N 8,0 (8,23); V 15,1 (14,97)%.

Molmasse: Gef. 316. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): 3,60 (h, 2H, $^i\text{Prop}$); 1,93 (s, 6H, CH_3COO); 1,80 (d, 6H, $^i\text{Prop}$); 1,55 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,06 (d, 6H, $^i\text{Prop}$).

Kristallstrukturanalysen von T-4-Diisopropylamido-tert-butylimido-dichloro-vanadium (16) und T-4-Diisopropylamido-tert-butylimido-chloro- η^5 -cyclopentadienylvanadium (3)

Kristalle von **16** (rotes, quadratisches Prisma) und **3** (ziegelrotes Plättchen) wurden unter Schutzgas in Markröhrchen überführt. Die Untersuchung erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Gitterkonstanten verfeinerten wir anhand von 25 Reflexen im Bereich $26 < 2\theta < 30^\circ$ bzw. 25 Reflexen im Bereich $40 < 2\theta < 24^\circ$. Verwendet wurde, wie auch bei der anschließenden Intensitätsdatensammlung, für **16** graphitmonochromatisierte $\text{MoK}\alpha$ -, für **2** graphitmonochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung. Weitere Angaben zur Messung und zur Behandlung der Daten sind Tab. 2 zu entnehmen. Für die Strukturlösung kamen in beiden Fällen direkte Methoden, gefolgt von ergänzenden Differenz-Fouriersynthesen, zur Anwendung. Die geometrischen und anisotropen Auslenkungsparameter des gefundenen C_5 -Ringes

Tabelle 2 Kristalldaten, Meßparameter und Angaben zur Verfeinerung der Strukturen **16** und **3**

	16	3
empirische Formel	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{V}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{ClN}_2\text{V}$
Kristallgröße [mm]	$0,3 \times 0,3 \times 0,5$	$0,3 \times 0,3 \times 0,03$
Kristallsystem	tetragonal	monoklin
Raumgruppe	P4_12_12	$\text{P2}_1/\text{C}$
Gitterkonstanten	$a = 12,099(2) \text{ \AA}$ $c = 22,342(2) \text{ \AA}$	$a = 8,180(2) \text{ \AA}$ $b = 12,905(3) \text{ \AA}$ $c = 16,968(3) \text{ \AA}$ $\beta = 100,81(3)^\circ$
$V[\text{ \AA}^3]$	3270,6(8)	1759,4(7)
Z	8	4
Formelgewicht [g/mol]	293,1	322,8
Dichte ber. [Mg/m^3]	1,191	1,219
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0,911	6,014
F(000)	1232	688
Diffraktometer	Enraf-Nonius-CAD4	Enraf-Nonius-CAD4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$)	$\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54200 \text{ \AA}$)
Temperatur (K)	291	291
Scan-Typ	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Meßbereich [$^\circ$]	$2\theta = 4,0\text{--}52,0$ $-11 \leq h \leq 17$ $0 \leq k \leq 11$ $-21 \leq l \leq 31$	$2\theta = 6,0\text{--}140$ $-9 \leq h \leq 9$ $0 \leq k \leq 15$ $0 \leq l \leq 20$
gemessene Reflexe	5590	3306
unabhängige Reflexe	2647 ($R_{\text{int}} = 4,44\%$)	3223 ($R_{\text{int}} = 0,00\%$)
beobachtete Reflexe	1963 [$F > 4,0\sigma(F)$]	2182 [$F > 1,5\sigma(F)$]
Absorptionskorrektur		empirisch (Psi-Scan Methode)
Absolute Struktur	$\eta = 0,83(12)$	
verfeinerte Parameter	168	217
R	4,95%	6,15%
$\text{Rw}[w^{-1} = \sigma^2(F)]$	3,68%	3,18%
Restelektronendichte	0,67/–0,48	0,57/–0,33
[e \AA^{-3}] max./min.		

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] in **16**

V–Cl(1)	2,223(2)	Cl(1)–V–Cl(2)	114,0(1)
V–Cl(2)	2,211(2)	Cl(1)–V–N(1)	109,3(1)
V–N(1)	1,626(4)	Cl(1)–V–N(2)	110,4(1)
N(1)–C(1)	1,455(6)	Cl(2)–V–N(1)	107,1(1)
V–N(2)	1,795(4)	Cl(2)–V–N(2)	109,6(1)
N(2)–C(5)	1,493(6)	N(1)–V–N(2)	106,1(2)
N(2)–C(8)	1,473(6)	V–N(1)–C(1)	166,5(4)
		V–N(2)–C(5)	107,9(3)
		V–N(2)–C(8)	135,1(3)
		C(5)–N(2)–C(8)	117,1(4)

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen* [Å] und -winkel [°] in **3**

V–Cl	2,326(2)	Cl–V–N(1)	101,2(1)
V–N(1)	1,644(4)	Cl–V–N(2)	98,6(1)
N1–C(1)	1,471(6)	N(1)–V–N(2)	102,9(2)
V–N(2)	1,864(4)	Cl–V–S _{Cp} (11–15)	109,9
N(2)–C(5)	1,463(7)	N(1)–V–S _{Cp} (11–15)	122,1
N(2)–C(8)	1,505(7)	N(2)–V–S _{Cp} (11–15)	118,5
V–C(11)	2,235(13)	Cl–V–S _{Cp} (11 a–15 a)	113,8
V–C(12)	2,344(12)	N(1)–V–S _{Cp} (11 a–15 a)	117,0
V–C(13)	2,408(11)	N(2)–V–S _{Cp} (11 a–15 a)	120,2
V–C(14)	2,427(10)	V–N(1)–C(1)	161,7(3)
V–C(15)	2,289(14)	V–N(2)–C(5)	119,5(3)
V–S _{Cp} (11–15)	2,017	V–N(2)–C(8)	128,1(3)
V–C(11 a)	2,374(10)	C(5)–N(2)–C(8)	112,3(4)
V–C(12 a)	2,375(12)		
V–C(13 a)	2,375(12)		
V–C(14 a)	2,377(13)		
V–C(15 a)	2,343(12)		
V–S _{Cp} (11 a–15 a)	2,048		

* Die C-Abstände in den Cp-Ringen wurden auf 1,4 Å fixiert und nicht verfeinert.

bei **3** wiesen auf eine Fehlordnung des Cp-Ringes hin, die durch Einführung eines Splitmodells berücksichtigt wurde. Da sich bei entsprechenden Rechnungen die Besetzungszahlen beider Fragmente nicht signifikant von 0,5 unterschieden, wurden diese Werte anschließend fest in das Strukturmodell einbezogen. Nach Verfeinerung der Modelle unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter für die schwereren Atome als Wasserstoff konnten über anschließende ΔF -Synthesen die Positionen aller Wasserstoffatome mit Ausnahme der zur tert-Butylgruppe von **16** gehörigen lokalisiert werden. Bei den Endverfeinerungen wurden die lokalisierten H-Atome in festen Positionen einbezogen, wobei die Geometrien der Methylgruppen auf der Basis der gefundenen H-Atompositionen idealisiert (C–H = 0,96 Å, H–C–H bzw. C–C–H = 109,5°) wurden. Die H-Atome der tert-Butylgruppe von **16** ergänzten wir in berechneten Positionen. Bei **16** verfeinerten wir für die Wasserstoffatome jeder Methylgruppe jeweils einen gemeinsamen isotropen thermischen Parameter, für die restlichen H-Atome individuelle U_{iso} -Werte. Im Hinblick auf das Reflex/Parameter-Verhältnis wurden bei **3** allen H-Atomen U_{iso} -Werte in Höhe des 1,3fachen des U_{eq} -Wertes des zugehörigen C-Atoms zugewiesen. Alle Rechnungen wurden mit

Tabelle 5 Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **16**

Atom	x	y	z	B[Å ²]
V	–0,72562(6)	–0,69414(7)	–0,23124(3)	3,59(4)
Cl(1)	–0,6087(1)	–0,8144(1)	–0,27188(5)	6,46(8)
Cl(2)	–0,6487(1)	–0,5822(1)	–0,16504(6)	6,63(9)
N(1)	–0,7781(3)	–0,6170(3)	–0,2836(1)	4,2(2)
N(2)	–0,8399(3)	–0,7652(3)	–0,1973(1)	3,8(2)
C(1)	–0,7983(5)	–0,5390(4)	–0,3320(2)	5,4(3)
C(2)	–0,801(1)	–0,6049(6)	–0,3887(2)	15,3(8)
C(3)	–0,9047(7)	–0,4799(8)	–0,3217(4)	17,9(9)
C(4)	–0,6987(7)	–0,4669(8)	–0,3372(4)	16,8(9)
C(5)	–0,7949(4)	–0,8390(5)	–0,1496(2)	5,4(3)
C(6)	–0,8137(6)	–0,9584(4)	–0,1651(3)	7,6(4)
C(7)	–0,8369(5)	–0,8058(6)	–0,0887(2)	8,4(4)
C(8)	–0,9604(4)	–0,7666(4)	–0,2067(2)	5,0(3)
C(9)	–0,9861(5)	–0,8011(6)	–0,2698(2)	8,3(4)
C(10)	–1,0087(5)	–0,6566(5)	–0,1903(3)	8,4(4)

Tabelle 6 Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome von **3**

Atom	x	y	z	B[Å ²]
V	0,3186(1)	0,15740(7)	0,17970(5)	3,02(4)
Cl	0,5005(2)	0,28574(9)	0,15330(9)	4,62(8)
N(1)	0,3511(4)	0,1601(3)	0,2783(2)	3,3(2)
N(2)	0,1195(5)	0,2302(3)	0,1509(3)	3,4(2)
C(1)	0,4187(6)	0,1367(4)	0,3629(3)	3,6(2)
C(2)	0,3252(6)	0,0495(4)	0,3941(3)	6,6(2)
C(3)	0,4056(7)	0,2350(4)	0,4102(4)	8,6(3)
C(4)	0,6007(6)	0,1056(4)	0,3712(4)	8,3(3)
C(5)	0,0561(7)	0,2534(4)	0,0663(4)	5,1(2)
C(6)	0,0504(6)	0,3689(4)	0,0483(4)	7,0(2)
C(7)	–0,1129(7)	0,2041(4)	0,0368(4)	8,9(3)
C(8)	0,0148(6)	0,2783(4)	0,2053(3)	5,2(2)
C(9)	0,1092(7)	0,3649(4)	0,2544(4)	8,3(3)
C(10)	–0,0451(7)	0,1953(4)	0,2554(4)	8,6(3)
C(11)	0,355(1)	–0,014(1)	0,1780(7)	3,5(3)
C(12)	0,499(1)	0,025(1)	0,1551(7)	5,2(3)
C(13)	0,433(1)	0,0654(9)	0,0792(6)	4,0(3)
C(14)	0,260(1)	0,0558(9)	0,0573(6)	3,2(3)
C(15)	0,209(1)	0,006(1)	0,1220(7)	5,4(3)
C(11 a)	0,448(1)	–0,0074(8)	0,1819(6)	2,8(3)
C(12 a)	0,489(1)	0,047(1)	0,1171(7)	5,6(3)
C(13 a)	0,335(1)	0,055(1)	0,0650(7)	3,8(3)
C(14 a)	0,202(1)	0,017(1)	0,0976(7)	4,7(3)
C(15 a)	0,276(1)	–0,0222(9)	0,1729(7)	4,1(3)

dem SHELXTL-Plus-Programmpaket auf einer DECVAX-station 4000 VLC bzw. einer SGI IRIS-indigo durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-406764 (**16**) und CSD-406763 (**3**), des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- [1] R. A. Henderson, A. Hills, D. L. Hughes, D. J. Lowe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1755.
- [2] K. P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1979**, 452, 123.
- [3] D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7408.
- [4] F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1981**, 36 b, 1130.
- [5] F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44 b, 271.
- [6] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1663.
- [7] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **1990**, 45 b, 191.
- [8] F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47 b, 1355.
- [9] D. Rehder, *J. Magn. Reson.* **1977**, 25, 177.
- [10] R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1978**, 10 A, 1.
- [11] P. Krauß, E. Bayer, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39 b, 829.
- [12] F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 1195.
- [13] C. S. Reddy, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch.* **1970**, 25 b, 1199.
- [14] F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42 b, 881.
- [15] G. Becker, W. Hölderisch, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2484; A. P. Ginsberg, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 248.
- [16] P. W. Clark, *Org. Prep. Proced. Int.* **1979**, 11, 103.