Darstellung, Reaktionen und ⁵¹V-NMR-spektroskopische Untersuchungen der Imidovanadium(V)-trichloride: RN=VCl₃ (R = H, SiMe₃, Alkyl)

Synthesis, Reactions and ⁵¹V NMR Spectroscopic Studies of Imidovanadium(V) Trichlorides: RN=VCl₃ (R = H, SiMe₃, Alkyl)

Fritz Preuss, Uwe Fischbeck, Frank Tabellion, Jens Perner, Walter Frank und Guido Reiss

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, 255-262 (2001); eingegangen am 23. November 2000

Imidovanadium(V) Trichlorides

The reactions of Me₃SiN=VCl₃ (1) with MeOH, PhOH, HCl, PyH⁺Cl⁻ or LiO'Bu have been studied. The reductive decomposition of 1 by hydrogen chloride in toluene yields HN=VCl₃ as a labile intermediate which could be isolated only in a small amount. The syntheses of RN=VCl₃ (R = neopent, ⁿPr, cyclohex, CPh₃, 1-Ad) and [('BuN)₂V₂Cl₄(μ -OC₁₃H₉)₂] (15) are also described. All compounds obtained are characterized by ⁵¹V NMR spectroscopy, the fluorenolato complex 15 by X-ray diffraction analysis.

Einleitung

Arylimidovanadium(V)-trichloride sind bekannt und auf folgendem Weg zugänglich [1]:

$$O = VCl_3 + ArN = C = O \rightarrow ArN = VCl_3 + CO_2 \quad (1)$$

Diese Methode ist nicht übertragbar auf die Darstellung der Alkyl- und Silylimidovanadium(V)-trichloride. Hierzu wurden andere Syntheseverfahren entwickelt:

$$O=VCl_3 + MeN(SiMe_3)_2$$
(2)

$$\rightarrow$$
 MeN=VCl₃ + (Me₃Si)₂O [2]

$$3 O=VCl_3 + RN=V(OSiMe_3)_3$$
(3)

$$\rightarrow$$
 RN=VCl₃ + 3 O=VCl₂(OSiMe₃) [3], R = ^{*i*}Bu, ^{*i*}Pr

$$3 \text{ O}=\text{VCl}_3 + 3^{t}\text{BuNH}_2 \tag{4}$$

$$\rightarrow$$
 ^{*t*}BuN=VCl₃ + [^{*t*}BuNH₃]₂⁺[(μ -O)V₂O₂Cl₆]²⁻ [4]

^tBu₃SiN=VCl₂(NHSi^tBu₃) $\xrightarrow{PCl_5}$ ^tBu₃SiN=VCl₃ [5] (5)

$$VCl_4 + 2Me_3SiN_3 \rightarrow Me_3SiN=VCl_3 (1)$$

$$+ ClSiMe_3 + 2\frac{1}{2}N_2 [6]$$
(6)

1 ist auch gemäß Gl. (3) darstellbar [7], wobei höhere Ausbeuten bei Einsatz von TiCl₄ als Chlorierungsreagenz erzielt werden [8]. Unbekannt ist bisher die unsubstituierte Verbindung $HN=VCl_3$. Als einzige Imidovanadium(V)-Verbindung existiert HN=V[N₃N'] mit dem vierzähnigen Liganden [(Me₃SiNCH₂CH₂)₃N]³⁻ [9]. Ausgehend von der Trimethylsilylimido-Verbindung **1** konnten wir erstmals HN=VCl₃ (**2**) in geringer Ausbeute isolieren und spektroskopisch charakterisieren.

Ergebnisse und Diskussion

Halogenid-Ionen (F^- , Cl^-) spalten die Silicium-Stickstoff-Bindung in 1 unter Bildung des Nitrido-Komplexes [$N \equiv VCl_3$]⁻ [10, 11]. Wir haben in Toluol die Reaktion von 1 mit Methanol, Phenol und Chlorwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 untersucht und gefunden, daß der nucleophile Angriff von Methanol und Phenol am Vanadiumatom unter Eliminierung von Chlorwasserstoff erfolgt, während Chlorwasserstoff das Siliciumatom angreift und die Si-N-Bindung spaltet unter Bildung von HN=VCl₃ (2), siehe Gln. (7), (8), (10).

Bei der äquimolaren Umsetzung von 1 mit Chlorwasserstoff entsteht in der Reaktionslösung ein unlöslicher, gelber Niederschlag. Die ⁵¹V-NMR-Reaktionskontrolle liefert die Signale von 1 und 2, was zeigt, daß bereits vor dem vollständigen Ablauf der Reaktion (8) die Zersetzung des Imidovanadium(V)-trichlorids durch Chlorwasserstoff einsetzt (Gl. (11)).

K

0932–0776/01/0300–0255 \$ 06.00 © 2001 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com



 $\begin{array}{ccc} \text{HN}=\text{VCl}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{``VCl}_3 \cdot \text{NH}_3 \text{''} \xrightarrow{\text{Py}} [\text{VCl}_3 \cdot 3\text{Py}] & (11) \\ \mathbf{2} & \mathbf{6} & \mathbf{7} \end{array}$

Die Reaktion von 1 mit überschüssigem Chlorwasserstoff führt über die Zwischenstufe 2, die in reiner Form nur mit geringer Ausbeute (2 - 3%) abgetrennt werden kann, zu einer Vanadiumverbindung 6 von unbekannter Konstitution. In der Reaktionslösung werden nur Trimethylchlorsilan (¹H-NMR) und 2 (⁵¹V-NMR) nachgewiesen. 6 ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und wird durch Kochen in Pyridin in den Vanadium(III)-Komplex 7 [12] umgewandelt. Die reduktive Zersetzung von 2 durch Chlorwasserstoff erfolgt unter Protonierung des Imido-Liganden zu Ammoniak, das qualitativ in 6 identifiziert wird. Hinweise auf eine intermediäre Bildung des bis heute unbekannten Vanadiumpentachlorids [13] gemäß

$$HN=VCl_3 + 2HCl \rightarrow VCl_5 + NH_3$$

sind nicht gegeben. Im Gegensatz zu $HN=VCl_3$ (2) besitzt der Imidostickstoff in 'BuN=VCl₃ (8) keine basischen Eigenschaften. Infolgedessen wird in benzolischer Lösung keine Reaktion mit Chlorwasserstoff beobachtet, während Bromwasserstoff das Vanadiumatom nucleophil angreift und unter stufenweiser Eliminierung von Chlorwasserstoff 'BuN=VBr₃ gebildet wird [17]. Zur Erklärung dieses Befundes werden der starke +I-Effekt der *tert*-Butylgruppe und die hohe Bindungsordnung der V-N(Imido)-Bindung $>V \equiv N$ - herangezogen [3, 10].

Imidovanadium(V)-trichlorid ist eine rote, extrem hydrolyseempfindliche Flüssigkeit, leichtlöslich in Pentan, Ether, Benzol oder Toluol. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff. Im Massenspektrum (20 °C) entspricht der höchste *m/z*-Wert dem Peak M⁺-1 (mit charakteristischem Isotopenmuster). Das NH-Proton wird im ¹H-NMR-Spektrum(C₇D₈, 193

Tab. 1. ⁵¹V-NMR-Spektren (298 K).

Verbindung	Solvens	δ [ppm]	W _{1/2} [Hz]
$HN=VCl_3(2)$	C_6D_6	+4	110
	Et_2O	-6	130
	Py	-35	440
$^{t}BuN=VCl_{3}$ (8) [17]	$C_6 D_6$	+8	315
$Me_3SiN=VCl_3$ (1) [8]	CDCl ₃	+15	240
ⁱ PrN=VCl ₃ [17]	$C_6 D_6$	+21	350
^{<i>n</i>} PrN=VCl ₃ (10)	$C_6 D_6$	+37	350
$CyclohexN=VCl_3$ (11)	$C_6 D_6$	+39	800
$1-AdN=VCl_{3}$ (13)	$C_6 D_6$	+43	342
$Ph_3CN=VCl_3$ (12)	$C_6 D_6$	+48	730
^t Bu ₃ SiN=VCl ₃ [5]	$C_6 D_6$	+50	370
NeopentN=VCl ₃ (9)	C_6D_6	+51	500
<i>p</i> -TolylN=VCl ₃ (14) [1]	CDCl ₃	+305	500
[18]	C_7D_8	+278	470
$[N \equiv VCl_3]^-$ (5)	Py	-35	440
$1-AdN=V(O^{i}Pr)_{3}$	$C_6 D_6$	-691	*
$HN=V(O^{t}Bu)_{3}$	$C_6 D_6$	-693	195
$O=V(O^{t}Bu)_{3}$ [24]	$C_6 D_6$	-677	12
$Me_3SiN=V(O'Bu)_3$	$C_6 D_6$	-696	150
$Me_3SiN=V(OMe)Cl_2$ (3)	$C_6 D_6$	-281	110
$Me_3SiN=V(OPh)Cl_2(4)$	C_6D_6	-170	160
$[(^{t}BuN)_{2}V_{2}Cl_{4}]$	C_6D_6	-292	280
$(\mu - OC_{13}H_9)_2$] (15)			

 $J(^{51}V, ^{14}N) = 122$ Hz.

- 370 K) infolge Kopplung mit den Quadrupolkernen ¹⁴N und ⁵¹V nicht beobachtet (vgl. auch HN=V[N₃N']) [9]. Im IR-Lösungsspektrum (C₇H₈) findet man jedoch eine breite Bande bei 3448 cm⁻¹, die der Valenzschwingung ν (NH) zugeordnet werden kann. ν (VN) erscheint als starke Bande bei 1255 cm⁻¹ und ist gegenüber 'BuN=VCl₃ um 40 cm⁻¹ kurzwellig verschoben. In Pyridin erfolgt eine Deprotonierung des Imido-Liganden unter Bildung des Komplexes **5**, womit zugleich chemisch das Imido-Wasserstoffatom in **2** bewiesen wird:

$$\frac{\text{HN}=\text{VCl}_3 + \text{Py} \rightarrow \text{PyH}^+[\text{N}\equiv\text{VCl}_3]^-}{2}$$
(12)

Der Komplex **5** ist gemäß Gl. (9) in hoher Ausbeute darstellbar und konnte erstmals auch ⁵¹V-NMRspektroskopisch ($\delta = -35$ ppm) charakterisiert werden. Entsprechend Gl. (10) läßt sich HN=V(O^tBu)₃ darstellen. Das ⁵¹V-NMR-Signal von **2** ($\delta = +4$) unterscheidet sich kaum vom Signal des isoelektronischen Oxovanadium(V)-trichlorids ($\delta = \pm 0$). Extended-Hückel-MO-Rechnungen von Maatta *et al.* [1] haben ergeben, daß die Energiedifferenzen HOMO-LUMO von O=VCl₃ und HN=VCl₃ (als Modellverbindung berechnet) nahezu übereinstimmen und folglich nach der Theorie [14] zu ähnlichen Werten der chemischen Verschiebung δ (⁵¹V) führen sollten. Mit der Synthese der Imidoverbindung **2** konnten wir dies bestätigen. Die Deprotonierung von **2** verursacht dagegen erwartungsgemäß eine Hochfeldverschiebung der ⁵¹V-Resonanz. Die ⁵¹V-NMR-Signale von HN=V(O^tBu)₃ und O=V(O^tBu)₃ unterscheiden sich ebenfalls nur geringfügig in ihrer Lage, jedoch beträchtlich in der Linienbreite, verursacht durch die Kopplung mit dem Quadrupolkern ¹⁴N (Tab. 1).

'BuN=VCl₃ (8) reagiert mit Phosphaalkinen unter Bildung von 1,3,5-Triphosphabenzolen [15]. Zum weiteren Studium dieser Reaktion [16] war es notwendig, die bisher unbekannten Alkylimidovanadium(V)-trichloride RN=VCl₃ mit R = neopentyl (9), "Propyl (10), Cyclohexyl (11), CPh₃ (12), 1-Adamantyl (13) zu synthetisieren. Während die Verbindungen 9 - 12 gemäß Gl. (4) aus O=VCl₃ und primären Aminen zugänglich sind, versagt diese Methode bei der 1-Adamantylimidoverbindung 13, die auf folgendem Wege dargestellt wird:

$$BuN=V(O^{i}Pr)_{3} \xrightarrow{+1-AdNH_{2}}{-^{t}BuNH_{2}} 1-AdN=V(O^{i}Pr)_{3}$$
(13)
$$\xrightarrow{BCl_{3}} 1-AdN=VCl_{3}$$
(13)

Die Imidoverbindungen 9, 10, 11, 13 sind löslich in *n*-Pentan, *n*-Hexan, Benzol, Toluol und Ether, 12 jedoch nur in aromatischen Lösungsmitteln; in Benzol-Lösung liegen monomere Moleküle vor. Bemerkenswert sind die Eigenschaften des Triphenylmethylimidovanadium(V)-trichlorids 12. Es ist als Feststoff beständig, im Gegensatz zu den übrigen Alkylimidovanadium(V)-trichloriden erfolgt in Lösung (C_7H_8) jedoch langsam Zersetzung unter Abspaltung von Triphenylchlormethan und Bildung eines unlöslichen, gelben Niederschlags.

In Tab. 1 sind die ⁵¹V-NMR-Spektren der Imidovanadium(V)-trichloride registriert. Die chemischen Verschiebungen δ (⁵¹V) der Alkylimido-Verbindungen RN=VCl₃ liegen in einem engen Bereich zwischen +8 und +51 ppm. Die Abschirmung der ⁵¹V-Kerne wird beeinflußt durch elektronische und sterische Effekte der Imido-Liganden, wobei beide Effekte sich kompensieren können, wie die nahezu identischen δ -Werte von **2** (R = H) und **8** (R = ^tBu) zeigen. Infolge des starken +I-Effektes der *tert*-Butylgruppe sollte der *tert*-Butylimido-Ligand eine stärkere Abschirmung (Hochfeldverschiebung!) bewirken als der Imido-Ligand. Mit steigender sterischer Belastung des Metallzentrums nimmt jedoch die Abschirmung des ⁵¹V-Kernes ab (Tieffeldverschiebung!) [19, 20]. Die beträchtliche Differenz der chemischen Verschiebungen von Alkyl- und Arylimidovanadium(V)-trichlorid, z. B. **8**|**14** (270 ppm), ist nach Extended-Hückel-MO-Rechnungen [1] darauf zurückzuführen, daß das HOMO (V-N)_{π} einen erheblichen Anteil einer antibindenden Komponente N-C(Aryl)_{π}, enthält; dies reduziert die Energiedifferenz HOMO-LUMO und verursacht eine starke Tieffeldverschiebung der ⁵¹V-Resonanz.

Die äquimolare Umsetzung von 8 mit Fluoren-9-ol liefert den zweikernigen Fluorenolato-Komplex 15:

$${}^{'}BuN=VCl_{3} + HOC_{13}H_{9} \xrightarrow{-HCl} (14)$$

$$8 \qquad \qquad \frac{1}{2}[({}^{'}BuN)_{2}V_{2}Cl_{4}(\mu-OC_{13}H_{9})_{2}] (15)$$

15 liegt auch in Lösung als zweikerniger Komplex vor. Im Massenspektrum beobachtet man dagegen als massenhöchsten Peak (m/z = 373) das Molekülion der monomeren Verbindung 'BuN=V(OC₁₃H₉)Cl₂. Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden bei 260 °C durchgeführt; unter diesen Bedingungen kommt es zur thermischen Spaltung der koordinativen Vanadium-Sauerstoff-Bindungen.

Die Kristallstruktur von 15 wird in Abb. 1 dargestellt. Die Struktur ist zentrosymmetrisch. Die Vanadiumatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal von den Liganden umgeben und über die Fluorenolato-Liganden unsymmetrisch verbrückt (V…V-Abstand: 3,3095 Å). Die Atome Cl1, Cl2 und O1 besetzen die äquatorialen, N1 und O1' die axialen Positionen der Bipyramide. Der N1-V1-O1'-Winkel (178,56°) weicht nur unwesentlich von der Linearität ab. Im planaren Vanadium-Sauerstoff-Vierring unterscheiden sich die V-O-Bindungsabstände beträchtlich. Der V1-O1-Abstand mit 1,807 Å ist kürzer als der nach Pauling abgeschätzte Wert von 1,88 Å für eine Vanadium-Sauerstoff-Einfachbindung, während der V1-O1'-Abstand 2,330 Å beträgt und aus einer dativen Bindung resultiert. Dieser Abstand ist im Vergleich zum 2-Chlorethanolato-verbrückten Vanadium(V)-Komplex $[(^{t}BuN)_{2}V_{2}Cl_{4}(HOR)_{2}(\mu - OR)_{2}]$ (2,193 Å) ungewöhnlich lang [18], was vermutlich auf einen starken trans-Effekt des tert-Butylimido-Liganden



Abb. 1. Molekülstruktur von **15** im Kristall. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichtemaxima von 50 %. Die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich gewählt.

zurückzuführen ist. Der kurze V1-N1-Bindungsabstand (1,629 Å) entspricht einer Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung (1,60 Å nach Pauling) und bestätigt erneut die weitgehende Unempfindlichkeit der V-N(Imido)-Bindungslänge gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen der am Vanadium gebundenen Liganden [21]. Der V1-N1-C14-Winkel (162,9°) weicht dagegen wesentlich von der Linearität ab.

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, ³⁵Cl. NMR (1H, ⁵¹V): Bruker AC 200 und AMX 400; δ in ppm (298 K), bezogen auf Benzol, TMS (intern) und VOCl₃ (extern). IR: Perkin Elmer FT-IR 16 PC. – Ausgangsverbindung: ¹BuN=V(OⁱPr)₃ [17].

Darstellung der Verbindungen

Trimethylsilylimidovanadium(V)-trichlorid (1) [8]

Die Literaturvorschrift wurde abgewandelt. Zu 19,3 g Me₃SiN=V(OSiMe₃)₃ (47,5 mmol) in 150 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei -40 °C langsam 20 ml TiCl₄ (182 mmol) getropft. Nach dem Erwärmen auf R. T. wird noch 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 5 °C i. Vak. entfernt. Der braun-gelbe Rückstand wird bei 10 °C i. Hochvak. sublimiert. Das Rohprodukt (*ca.* 30% Edukt) wird zur weiteren Reinigung in 100 ml *n*-Hexan gelöst und bei -78 °C unter Rühren mit 12 g VOCl₃ versetzt. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches werden überschüssiges VOCl₃ und *n*-Hexan bei 0 °C i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand bei R. T. i. Hochvak. sublimiert. Orange Kristalle (¹H- und ⁵¹V-NMR-spektroskopisch rein). Ausbeute: 9,9 g (85%).

Imidovanadium(V)-trichlorid (2)

In eine Lösung von 2,34 g Me₃SiN=VCl₃ (1) (9,6 mmol) in 100 ml Toluol wird bei R. T. unter Rühren langsam (Blasenzähler!) Chlorwasserstoff eingeleitet. Der Vorgang wird unterbrochen, sobald die Farbe der Lösung von orange nach rot umgeschlagen ist. Bei zu langem Einleiten von HCl sinkt die Ausbeute drastisch! Das Reaktionsgemisch (rote Lösung, gelber Niederschlag) wird auf 0°C abgekühlt und ein Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar angelegt; das hierbei überdestillierende Trichlorid 2 wird als rote Flüssigkeit bei -78 °C aufgefangen. 2 und Toluol sind unter diesen Bedingungen nur schwierig zu trennen. Die Reinheit der Verbindung wird IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft. IR(C_7H_8): 2744 cm⁻¹; ν (HCl). ¹H-NMR(C₆D₆): δ 2,31; Toluol. Zur Entfernung von HCl und Toluol wird gegebenenfalls die rote Flüssigkeit noch mehrmals unter den gleichen Bedingungen destilliert. Ausbeute: 51 mg (3%).

MS(CI, 120 eV, 150 °C, Isobutan): m/z = 227 [M⁺-1+ Isobutan (57), 9%]; 57(C₄H₉, 100%). IR(C₇H₈): ν (NH) 3448 cm⁻¹ (breit); ν (VN) 1255 cm⁻¹ (st).

Aufarbeitung des Zersetzungsproduktes "VCl₃ · NH₃" (6): Das zurückbleibende Reaktionsgemisch wird i. Vak. vom Lösungsmittel und nicht abgetrenntem **2** befreit. Man wäscht den Rückstand mit Toluol und trocknet im Vakuum. Gelbes Pulver. Ausbeute: 457 mg (27%). H₃Cl₃NV (174,33): ber. H 1,74, N 8,03, Cl 61,01, V 29,22; gef. H 1,9, N 8,0, Cl 61,5, V 28,5.

Dichloro-methoxo-trimethylsilylimidovanadium(V) (3)

200,5 mg **1** (0,82 mmol) werden in 25 ml Toluol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 26,3 mg Methanol versetzt. Nach 12 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol bei –78 °C umkristallisiert. Gelber Feststoff; löslich in *n*-Pentan, Benzol, Toluol. Ausbeute: 143 mg (73%). ¹H-NMR(C₆D₆): 5,25(s, 3H, CH₃); –0,03(s, 9H, SiMe₃). C₄H₁₂Cl₂NOSiV (240,08): ber. C 20,01, H 5,03, N 5,83; gef. C 19,5, H 5,1, N 5,5.

Dichloro-phenolato-trimethylsilylimidovanadium(V) (4)

71,7 mg **1** (0,29 mmol)/25 ml Toluol; 27,7 mg Phenol (0,29 mmol)/10 ml Toluol. Wie **3** behandeln. Rotbrauner Feststoff; löslich in Benzol, Toluol. Ausbeute: 57 mg

(65%). MS: $m/z = 301(M^+, 27\%)$; 77(Ph, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 7,30 - 6,75 (m, 5H, C₆H₅); -0,03 (s, 9H, SiMe₃). C₉H₁₄Cl₂NOSiV (302,15): ber. C 35,77, H 4,66, N 4,63; gef. C 35,05, H 4,6 N, 4,9.

Tris(tert-butoxo)-trimethylsilylimidovanadium(V)

Zu einer Lösung von 951 mg 1 (3,89 mmol) in 20 ml Toluol tropft man langsam unter Rühren bei –78 °C 933 mg LiO^tC₄H₉ (11,67 mmol), gelöst in 20 ml Toluol. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird 2 h bei R. T. gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in *n*-Pentan aufgenommen, das unlösliche LiCl abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Grünes Öl; leichtlöslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 1,14 g (82%). MS: $m/z = 357(M^+, 60\%); 57(C_4H_9, 100\%).$ ¹H-NMR(C₆D₆): 1,64(s, 27H, ^tC₄H₉); 0,46(s, 9H, SiMe₃). C₁₅H₃₆NO₃SiV (357,47): ber. V 14,25; Gef. V 14,5.

Pyridinium-nitrido-trichlorovanadat(V) (5)

Einer Lösung von 635 mg 1 (2,6 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren portionsweise 150 mg Pyridiniumchlorid (1,3 mmol) als Feststoff zugesetzt. Die Suspension wird 12 h gerührt. Der farbige Niederschlag wird auf einer D3-Fritte gesammelt, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Oranges Pulver; unlöslich in Toluol, löslich in Pyridin. Ausbeute: 322 mg (98%, bezogen auf PyH⁺Cl⁻). IR(Nujol): γ (V \equiv N) 1033 cm⁻¹ (st), vgl. [11]. C₅H₆Cl₃N₂V (251,42): ber. C 23,88, H 2,40, N 11,14, Cl 42,30, V 20,26; gef. C 24,3, H 2,4, N 11,2, Cl 42,0, V 20,5.

Neopentylimidovanadium(V)-trichlorid (9)

Zu einer Lösung von 15 ml VOCl₃ (0,16 mol) in 50 ml Petrolether werden unter Rühren bei –78 °C langsam 9,9 g Neopentylamin (0,11 mol) in 50 ml Petrolether getropft. Man rührt 30 min bei dieser Temperatur; nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird noch 1 h gerührt. Der rote Niederschlag (vgl. [4]) wird über eine D3-Fritte abgetrennt und mit Petrolether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert (Badtemperatur: 90 °C). Grünes Pulver. Ausbeute: 5,4 g (61%, bezogen auf Amin). MS: $m/z = 241(M^+, 13\%)$; 57(C₄H₉, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 3,54(s, breit, 2H, CH₂); 0,68(s, 9H, ^tC₄H₉). C₅H₁₁Cl₃NV (242,46): ber. C 24,77, H 4,57, N 5,78; gef. C 24,9, H 4,4, N 5,9.

n-Propylimidovanadium(V)-trichlorid (10)

25 ml VOCl₃ (263 mmol)/100 ml Petrolether; 20 ml *n*-Propylamin (211 mmol) / 50 ml Petrolether. Wie **9** behandeln, jedoch Rückstand bei 70 °C/10⁻² mbar sublimieren. Grünes Pulver. Ausbeute: 10,6 g (70%, bezogen auf Amin). MS: $m/z = 213(M^+, 5\%)$; 35(Cl, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 3,56(s, 2H, CH₃-CH₂-CH₂); 1,23(m, 2H, CH₃-CH₂-CH₂); 0,64(t, 3H, CH₃-CH₂-CH₂). C₃H₇Cl₃NV (214,40): ber. C 16,81, H 3,29, N 6,53; gef. C 17,9, H 3,7, N 6,1. – Analoge Darstellung von ^{*i*}PrN=VCl₃.

Cyclohexylimidovanadium(V)-trichlorid (11)

20 ml VOCl₃ (211 mmol)/100 ml Petrolether; 13,95 g Cyclohexylamin (140 mmol)/50 ml Petrolether. Wie **9** behandeln, jedoch bei $120^{\circ}C/10^{-2}$ mbar sublimieren. Grünes Pulver. Ausbeute: 2,5 g (21%, bezogen auf Amin). ¹H-NMR(C₆D₆): 3,96(s, breit, 1H, C₆H₁₁); 2,04 - 0,68(m, 10 H, C₆H₁₁). C₆H₁₁Cl₃NV (254,47): ber. C 28,32, H 4,36, N 5,51; gef. C 27,4, H 4,2 N, 5,4.

Triphenylmethylimidovanadium(V)-trichlorid (12)

3 ml VOCl₃ (32 mmol)/50 ml Toluol; 5,0 g Triphenylmethylamin (19,3 mmol) / 50 ml Toluol. Wie **9** behandeln, jedoch 1 h bei –78 °C rühren. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird 2 h bei R. T. gerührt und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Diethylether; zurückbleibt eine etherunlösliche Verbindung, die aus Toluol bei –78 °C umkristallisiert wird. Rotes Pulver. Ausbeute: 1,45 g (54%, bezogen auf Amin). Molmasse: Gef. 386. MS: $m/z = 413(M^+, <1\%)$; 166(CPh₂, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 7,48 - 7,35(m, 9H, Ph); 7,12 - 7,01(m, 6H, Ph). C₁₉H₁₅Cl₃NV (414,62): ber. C 55,04, H 3,68, N 3,38; gef. C 53,8, H 3,5, N 3,2.

Tris(isopropoxo)-1-adamantylimidovanadium(V)

1,77 g 1-Adamantylamin (11,7 mmol) und 3,78 g t BuN=V(OⁱPr)₃ (12,64 mmol) werden 1 h bei 150 ° im Druckschlenkrohr erhitzt und nach dem Abkühlen auf R. T. i. Vak. von *tert*-Butylamin befreit. Dieser Vorgang wird sechsmal wiederholt. Der Feststoff wird aus 15 ml *n*-Pentan bei –78 °C umkristallisiert; durch nochmaliges Umkristallisieren aus 3 ml warmem *n*-Hexan erhält man farblose Kristalle. Ausbeute: 2,49 g (56%, bezogen auf Amin). MS: *m/z* = 377(M⁺, 23%); 362(M⁺-CH₃; 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 5,32(spt, 3H, ⁱPr); 1,99(m, 6H, *CH*₂-Ad); 1,83(m, 3H, *CH*-Ad); 1,38(m, 6H, *CH*₂-Ad); 1,87(d, 18H, ⁱPr). C₁₉H₃₆NO₃V (377,43): ber. C 60,46, H 9,62, N 3,71; gef. C 60,0, H 9,7, N 3,8.

1-Adamantylimidovanadium(V)-trichlorid (13)

1,55g 1-AdN=V($O^{i}Pr$)₃ (4,11 mmol) in 25 ml Toluol werden unter Rühren bei –78 °C tropfenweise mit 12,34 ml 1 M Bortrichlorid-Lösung (12,34 mmol) in Hexan versetzt und anschließend langsam auf R. T. erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Grünes Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Strukturuntersuchung von 15.

KristalldatenEmpirische Formel $C_{17}H_{18}CI_2NOV$ M_r 374.16KristallsystemmonoklinRaumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstantenaus Winkelpositionen 21 zentrierteReflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^\circ$ a $[Å]$ 9.755(2) b b $[Å]$ 10.755(2) b $[Å]$ 112.63(3) c $[Å]$ 12.412(2) β $[°]$ 112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ KristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur25 °C λ (Mo-K $_{\alpha}$) 0.71073 Å, μ 0.856 mm^{-1} θ -Bereich $5.11 - 25.00^\circ$ h,k,l -Bereich $1.1 - 1.5 \rightarrow 18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0.107$]Beob. Reflexe 1814 ($F_o > 2\sigma(F_o^2)$)KorrekturenUntergrund, LpVerfainerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$		
Empirische Formel $C_{17}H_{18}CI_2NOV$ M_r , 374.16 Kristallsystem monoklin Raumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstanten aus Winkelpositionen 21 zentrierte Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^\circ$ a [Å] 9.755(2) b [Å] 15.951(3) c [Å] 12.412(2) $\beta [°]$ 112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße 0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur 25 °C λ (Mo-K _{α}) 0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich 5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0,107$] Beob. Reflexe 1814 ($F_o^{\circ} > 2\sigma(F_o^2)$)) Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$] $wR2 = 0.083^a$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ (Δ/σ) _{max} 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{12}, N_{23}, - 1)^{1/2}$; $P1 = \Sigma$ $ E $	Kristalldaten	
$M_r = 374.16$ Kristallsystem monoklin Raumgruppe $P_{2_1/c}$ Gitterkonstanten aus Winkelpositionen 21 zentrierte Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^\circ$ a [Å] = 9.755(2) b [Å] = 15.951(3) c [Å] = 12.412(2) $\beta [°] = 112.63(3)$ $V, Z, D_x = 1782.6(6) Å^3, 4, 1.394 Mg/m^3$ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur $25 \degree C$ $\lambda(Mo-K_{\alpha}) = 0.71073 Å,$ $\mu = 0.856 \text{ mm}^{-1}$ θ -Bereich $5.11 - 25.00^\circ$ h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe $3095 [R_{int} = 0,107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053,[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] = WR2 = 0.083^a\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min} = 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$	Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₈ CI ₂ NOV
KristallsystemmonoklinRaumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstantenaus Winkelpositionen 21 zentrierteReflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^\circ$ a [Å]9.755(2) b [Å]15.951(3) c [Å]12.412(2) β [°]112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ KristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallgröße0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur25 °C λ (Mo-K $_{\alpha}$)0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe7196Unabh. Reflexe3095 [$R_{int} = 0,107$]Beob. Reflexe1814 ($F_0^{~} > 2\sigma(F_0^{~})$))KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_0^{~} > 2\sigma(F_0^{~})]$ wR2 = 0.083^a $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA^{-3} $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	M_r	374.16
Raumgruppe $P2_1/c$ Gitterkonstantenaus Winkelpositionen 21 zentrierte Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^\circ$ a [Å]9.755(2) b [Å]15.951(3) c [Å]12.412(2) β [°]112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ KristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallgröße0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur25 °C λ (Mo-K $_{\alpha}$)0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe7196Unabh. Reflexe3095 [$R_{int} = 0,107$]Beob. Reflexe1814 ($F_0^{~} > 2\sigma(F_0^{~})$))KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_0^{~} > 2\sigma(F_0^{~})]$ wR2 = 0.083^a $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA^{-3} $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	Kristallsystem	monoklin
Gitterkonstanten aus Winkelpositionen 21 zentrierte Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^{\circ}$ a [Å] 9.755(2) b [Å] 15.951(3) c [Å] 12.412(2) $\beta [°]$ 112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße 0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur 25 °C λ (Mo-K _{α}) 0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich 5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0,107$] Beob. Reflexe 1814 ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$)) Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$] $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ (Δ / σ) _{max} 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{exc} - N_{exc} - x)]^{1/2}$; $P1 = \Sigma$ [E	Raumgruppe	$P2_1/c$
Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^{\circ}$ a [Å]9.755(2) b [Å]15.951(3) c [Å]12.412(2) β [°]112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ KristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallgröße0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur25 °C λ (Mo-K $_{\alpha}$)0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14Gem. Reflexe7196Unabh. Reflexe3095 [$R_{int} = 0,107$]Beob. Reflexe1814 ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$))KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ wR2 = 0.083^a $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA^{-3} $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	Gitterkonstanten	aus Winkelpositionen 21 zentrierter
a [Å] 9.755(2) b [Å] 15.951(3) c [Å] 12.412(2) β [°] 112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße 0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur Meßtemperatur 25 °C λ (Mo-K $_{\alpha}$) 0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich 5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0,107$] Beob. Reflexe 1814 ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$)) Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ wR2 = 0.083^a $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA^{-3} $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 <t< td=""><td></td><td>Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^{\circ}$</td></t<>		Reflexe im Bereich $\theta = 14.0 - 17.5^{\circ}$
$b \begin{bmatrix} \dot{A} \end{bmatrix} \qquad 15.951(3) \\ c \begin{bmatrix} \dot{A} \end{bmatrix} \qquad 12.412(2) \\ \beta \begin{bmatrix} \circ \end{bmatrix} \qquad 112.63(3) \\ V, Z, D_{X} \qquad 1782.6(6) & \dot{A}^{3}, 4, 1.394 \text{ Mg/m}^{3} \\ \text{Kristallfarbe} \qquad \text{gelborange} \\ \text{Habitus} \qquad \text{isometrisch} \\ \text{Kristallgröße} \qquad 0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^{3} \\ \text{Intensitätsdatensammlung} \\ \text{Meßtemperatur} \qquad 25 & ^{\circ}\text{C} \\ \lambda(\text{Mo-K}_{\alpha}) \qquad 0.71073 & \dot{A}, \\ \mu \qquad 0.856 \text{ mm}^{-1} \\ \theta\text{-Bereich} \qquad 5.11 - 25.00^{\circ} \\ h,k,l\text{-Bereich} \qquad -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 \\ \text{Gem. Reflexe} \qquad 7196 \\ \text{Unabh. Reflexe} \qquad 3095 [R_{int} = 0, 107] \\ \text{Beob. Reflexe} \qquad 1814 (F_{o}^{-2} > 2\sigma(F_{o}^{-2})) \\ \text{Korrekturen} \qquad \text{Untergrund, Lp} \\ Verfeinerung \\ \text{Verfahren} \qquad \text{kleinste Fehlerquadratsumme} \\ \text{nach } F^{2}, \text{ volle Matrix} \\ \text{Daten } P \text{ Parameter} \qquad 3095 / 205 \\ \text{Anpassungsgüte} \qquad S = 1.023^{a} \\ R\text{-Werte} \qquad R1 = 0.053, \\ [F_{o}^{-2} > 2\sigma(F_{o}^{-2})] \qquad wR2 = 0.083^{a} \\ \Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} \qquad 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3} \\ (\Delta/\sigma)_{\text{max}} \qquad 0.001 \\ \end{bmatrix}$	a [Å]	9.755(2)
c [Å] 12.412(2) β [°] 112.63(3) V, Z, D_x 1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße 0.33 × 0.31 × 0.31 mm ³ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur 25 °C λ (Mo-K _{α}) 0.71073 Å, μ 0.856 mm ⁻¹ θ -Bereich 5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0,107$] Beob. Reflexe 1814 ($F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$)) Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, [$F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$] $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ ($\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $\frac{1}{2}S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{12}, N_{23}, \dots)]^{1/2}$; $P1 = \Sigma$ [E	b [Å]	15.951(3)
$\beta \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} 112.63(3)$ $V, Z, D_x = 1782.6(6) \text{ Å}^3, 4, 1.394 \text{ Mg/m}^3$ Kristallfarbe gelborange Habitus isometrisch Kristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur 25 °C $\lambda(\text{Mo-K}_{\alpha}) = 0.71073 \text{ Å},$ $\mu = 0.856 \text{ mm}^{-1}$ θ -Bereich $5.11 \cdot 25.00^{\circ}$ h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe $3095 [R_{\text{int}} = 0, 107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ R-Werte $R1 = 0.053,[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] = wR2 = 0.083^{a}\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$	<i>c</i> [Å]	12.412(2)
V, Z, D_x Kristallfarbe Habitus Kristallfarbe Habitus Kristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur 0.71073 Å, μ 0.856 mm^{-1} θ -Bereich $5.11 - 25.00^{\circ}$ h,k,l-Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe $1005 [R_{int} = 0.107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren Nemeter Nemeter Nemeter Nemeter R - Werte R1 = 0.053, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $WR2 = 0.083^{a}$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $\frac{1}{2} \sum [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{exc} - N_{exc})]^{1/2}$; $P1 - \Sigma E $	β [°]	112.63(3)
KristallfarbegelborangeHabitusisometrischKristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur $25 ^{\circ}\text{C}$ λ (Mo-K $_{\alpha}$) $0.71073 ^{\circ}\text{A}$, μ 0.856mm^{-1} θ -Bereich $5.11 \cdot 25.00^{\circ}$ h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe $3095 [R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^{a}$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ $0.33/-0.32 eA^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	V, Z, $D_{\rm x}$	1782.6(6) Å ³ , 4, 1.394 Mg/m ³
Habitus isometrisch Kristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ Intensitätsdatensammlung Meßtemperatur $25 ^{\circ}\text{C}$ $\lambda(\text{Mo-K}_{\alpha})$ $0.71073 \text{ Å},$ μ 0.856 mm^{-1} θ -Bereich $5.11 \cdot 25.00^{\circ}$ h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe $3095 [R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ R-Werte $R1 = 0.053,[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] wR2 = 0.083^{a}\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min} 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}(\Delta/\sigma)_{max} 0.001$	Kristallfarbe	gelborange
Kristallgröße $0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$ IntensitätsdatensammlungMeßtemperatur $25 ^{\circ}\text{C}$ $\lambda(\text{Mo-K}_{\alpha})$ $0.71073 ^{\circ}\text{A}$, μ 0.856mm^{-1} θ -Bereich $5.11 - 25.00^{\circ}$ h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe $3095 [R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^{a}$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	Habitus	isometrisch
$ \begin{array}{ll} Intensitäts datensammlung \\ \mbox{Meßtemperatur} & 25 \ ^{\circ}\mbox{C} \\ \lambda(\mbox{Mo-K}_{\alpha}) & 0.71073 \ ^{\circ}\mbox{Å}, \\ \mu & 0.856 \ \mbox{mm}^{-1} \\ \theta\mbox{-Bereich} & 5.11\ - 25.00^{\circ} \\ h,k,l\mbox{-Bereich} & -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 \\ \mbox{Gem. Reflexe} & 7196 \\ \mbox{Unabh. Reflexe} & 3095 \ [R_{int} = 0,107] \\ \mbox{Beob. Reflexe} & 1814 \ (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)) \\ \mbox{Korrekturen} & \mbox{Untergrund, Lp} \\ \mbox{Verfeinerung} \\ \mbox{Verfahren} & \mbox{kleinste Fehlerquadratsumme} \\ nach \ F^2, \ volle \ Matrix \\ \mbox{Daten / Parameter} & 3095 \ / \ 205 \\ \mbox{Anpassungsgüte} & \ S = 1.023^{a} \\ R\mbox{-Werte} & \ R1 = 0.053, \\ \[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)] & \ WR2 = 0.083^{a} \\ \Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min} & \ 0.33/\mbox{-}0.32 \ \mbox{eA}^{-3} \\ \mbox{($\Delta/\sigma)_{max}$} & \ 0.001 \\ ^{a}\ \mbox{S} = \ \mbox{I} \sum (w(E^{-2} - E^{-2})^{2})/(N_{\rm Ver}, N_{\rm Torm})) \ 1^{1/2}; \ \mbox{P1} = \ \mbox{I} = \Sigma \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \$	Kristallgröße	$0.33 \times 0.31 \times 0.31 \text{ mm}^3$
Meßtemperatur25 °C $\lambda(Mo-K_{\alpha})$ 0.71073 Å, μ 0.856 mm^{-1} θ -Bereich5.11 - 25.00° h,k,l -Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe7196Unabh. Reflexe3095 $[R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe1814 $(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $WR2 = 0.083^a$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ α 0.001	Intensitätsdatensam	mlung
$\begin{split} \lambda(\text{Mo-K}_{\alpha}) & 0.71073 \text{ Å}, \\ \mu & 0.856 \text{ mm}^{-1} \\ \theta\text{-Bereich} & 5.11 - 25.00^{\circ} \\ h,k,l\text{-Bereich} & -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 \\ \text{Gem. Reflexe} & 7196 \\ \text{Unabh. Reflexe} & 3095 [R_{\text{int}} = 0, 107] \\ \text{Beob. Reflexe} & 1814 (F_{\circ}^{-2} > 2\sigma(F_{\circ}^{-2})) \\ \text{Korrekturen} & \text{Untergrund, Lp} \\ Verfeinerung \\ \text{Verfahren} & \text{kleinste Fehlerquadratsumme} \\ \text{nach } F^2, \text{ volle Matrix} \\ \text{Daten / Parameter} & 3095 / 205 \\ \text{Anpassungsgüte} & S = 1.023^{a} \\ R\text{-Werte} & R1 = 0.053, \\ [F_{\circ}^{-2} > 2\sigma(F_{\circ}^{-2})] & wR2 = 0.083^{a} \\ \Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} & 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3} \\ (\Delta/\sigma)_{\text{max}} & 0.001 \\ \end{array}$	Meßtemperatur	25 °C
$\mu = 0.856 \text{ mm}^{-1}$ θ -Bereich 5.11 - 25.00° h,k,l-Bereich -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 [$R_{int} = 0,107$] Beob. Reflexe 1814 ($F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$)) Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, [$F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$] $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ ($\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $\frac{1}{2}S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{exc} - N_{exc}))^{1/2}$; $P1 = \Sigma E $	λ (Mo-K _a)	0.71073 Å,
$\begin{array}{lll} \theta \text{-Bereich} & 5.11 - 25.00^{\circ} \\ h,k,l\text{-Bereich} & -1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14 \\ \text{Gem. Reflexe} & 7196 \\ \text{Unabh. Reflexe} & 3095 [R_{\text{int}} = 0,107] \\ \text{Beob. Reflexe} & 1814 (F_{\circ}^{-2} > 2\sigma(F_{\circ}^{-2})) \\ \text{Korrekturen} & \text{Untergrund, Lp} \\ \hline Verfeinerung \\ \text{Verfahren} & \text{kleinste Fehlerquadratsumme} \\ \text{nach } F^2, \text{ volle Matrix} \\ \text{Daten / Parameter} & 3095 / 205 \\ \text{Anpassungsgüte} & S = 1.023^{a} \\ R\text{-Werte} & R1 = 0.053, \\ [F_{\circ}^{-2} > 2\sigma(F_{\circ}^{-2})] & wR2 = 0.083^{a} \\ \Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} & 0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3} \\ (\Delta/\sigma)_{\text{max}} & 0.001 \\ \hline \end{array}$	μ	0.856 mm^{-1}
h,k,l-Bereich $-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$ Gem. Reflexe7196Unabh. Reflexe3095 $[R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe1814 $(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $WR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	θ -Bereich	5.11 - 25.00°
Gem. Reflexe 7196 Unabh. Reflexe 3095 $[R_{int} = 0, 107]$ Beob. Reflexe 1814 $(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $\frac{1}{a} S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{res} - N_{res} - v)]^{1/2}$; $P1 = \Sigma E $	h,k,l-Bereich	$-1 \rightarrow 11, -18 \rightarrow 18, -14 \rightarrow 14$
Unabh. Reflexe 3095 $[R_{int} = 0,107]$ Beob. Reflexe 1814 $(F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter 3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	Gem. Reflexe	7196
Beob. Reflexe $1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$ Korrekturen Untergrund, Lp Verfeinerung Verfahren kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2) / (N_{exc} - N_{exc}))^{1/2}$; $P1 = \Sigma E $	Unabh. Reflexe	$3095 [R_{int} = 0, 107]$
KorrekturenUntergrund, LpVerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter3095 / 205 Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R^1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001	Beob. Reflexe	$1814 (F_o^2 > 2\sigma(F_o^2))$
VerfeinerungVerfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ $\Delta S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2) / (N_{exc} - N_{exc}))]^{1/2}$; $P1 = \Sigma E $	Korrekturen	Untergrund, Lp
Verfahrenkleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle MatrixDaten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R -Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2) / (N_{exc} - N_{exc}))^{1/2}; P1 - \Sigma E$	Verfeinerung	
nach F^2 , volle Matrix Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^a$ R-Werte $R1 = 0.053$, $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2) / (N_{cy} - N_{cy})^{1/2}; P1 - \Sigma] E $	Verfahren	kleinste Fehlerquadratsumme
Daten / Parameter $3095 / 205$ Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ <i>R</i> -Werte $R1 = 0.053$, $[F_{o}^{2} > 2\sigma(F_{o}^{2})]$ $wR2 = 0.083^{a}$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^{2} - E^{2})^{2})/(N_{cy} - N_{cy})^{1/2}; P1 - \Sigma^{11}E$		nach F^2 , volle Matrix
Anpassungsgüte $S = 1.023^{a}$ <i>R</i> -Werte $R1 = 0.053$, $[F_{o}^{2} > 2\sigma(F_{o}^{2})]$ $wR2 = 0.083^{a}$ $\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$ $0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $a S = [\Sigma (w(E^{2} - E^{2})^{2})/(N_{cy} - N_{cy})^{1/2}; P1 - \Sigma^{11}E$	Daten / Parameter	3095 / 205
<i>R</i> -Werte $R1 = 0.053,$ $[F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)]$ $wR2 = 0.083^a$ $\Delta \rho_{max}/\Delta \rho_{min}$ 0.33/-0.32 eA ⁻³ $(\Delta/\sigma)_{max}$ 0.001 $\frac{1}{2}S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2)/(N_{exc} - N_{exc}))^{1/2}; P1 - \Sigma^{11}E$	Anpassungsgüte	$S = 1.023^{a}$
$[F_{o}^{2} > 2\sigma(F_{o}^{2})] \qquad wR2 = 0.083^{a}$ $\Delta \rho_{max} / \Delta \rho_{min} \qquad 0.33 / -0.32 \text{ eA}^{-3}$ $(\Delta / \sigma)_{max} \qquad 0.001$ $a \sum_{n=1}^{a} \sum_{n=1}^{n} \sum_{n=1}^$	<i>R</i> -Werte	R1 = 0.053,
$\frac{\Delta \rho_{\text{max}} / \Delta \rho_{\text{min}}}{(\Delta / \sigma)_{\text{max}}} = \frac{0.33 / -0.32 \text{ eA}^{-3}}{0.001}$ ^a S = [S (w(F ² - F ²) ²) / (N_{\text{curr}} - N_{\text{curr}})] ^{1/2} ; P1 = S F	$[F_{0}^{2} > 2\sigma(F_{0}^{2})]$	$wR2 = 0.083^{a}$
$\frac{(\Delta/\sigma)_{\text{max}}}{{}^{a}\Sigma - [\Sigma(w(E^{2} - E^{2})^{2})/(N_{\text{cm}} - N_{\text{cm}})]^{1/2} \cdot P_{1} - \Sigma E }{P_{1} - \Sigma E }$	$\Delta \rho_{\rm max} / \Delta \rho_{\rm min}$	$0.33/-0.32 \text{ eA}^{-3}$
$a S = [\Sigma (w(E^2 - E^2)^2) / (N_{even} - N_{even})]^{1/2} \cdot P_1 = \Sigma E $	$(\Delta/\sigma)_{\rm max}$	0.001
	$a \mathbf{S} = [\mathbf{\Sigma} (\mathbf{w}) \mathbf{F}^2 - \mathbf{F}^2]$	$(2)^{2}/(N_{c}, N_{c})^{1/2}$, $p_{1} - \sum F $

^a $S = [\Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{hkl} - N_{Parameter})]^{1/2}; R1 = \Sigma ||F_o||$ - $|F_c||/\Sigma |F_o|; wR2 = [\Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2/\Sigma w(F_c^2)^2]^{1/2} \text{ mit}$ $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.01((F_o^2 + 2F_c^2)/3))^2].$

Pulver. Ausbeute: 1,0 g (79%). MS: $m/z = 305(M^+, 12\%)$; 135(C₁₀H₁₅, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 1,86(m, 6H, *CH*₂-Ad); 1,60(m, 3H, *CH*-Ad); 1,10(m, 6H, *CH*₂-Ad). C₁₀H₁₅Cl₃NV (306,53): ber. C 39,18, H 4,93, N 4,57; gef. C 38,1, H 5,0, N 4,3.

Bis(µ-fluoren-9-olato)-tetrachloro-bis(tert-butylimido)divanadium(V) (15)

Zu 350 mg ^{*t*}BuN=VCl₃ (1,54 mmol) und 280 mg Fluoren-9-ol (1,54 mmol) gibt man bei R. T. 100 ml Petrolether, wobei augenblicklich die Entwicklung von Chlorwasserstoff einsetzt. Zur vollständigen Reaktion wird 15 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 50 ml warmen *n*-Hexans

V1-Cl1	2.2247(12)	V1-Cl2	2.2072(13)
V1-N1	1.629(3)	V1-O1	1.807(2)
V1-O1'	2.330(2)	O1-C9	1.445(4)
N1-C14	1.457(4)	C1-C11	1.381(6)
C1-C2	1.391(6)	C2-C3	1.359(6)
C3-C4	1.375(6)	C4-C12	1.403(5)
C5-C13	1.384(6)	C5-C6	1.385(6)
C6-C7	1.377(6)	C7-C8	1.382(6)
C8-C10	1.368(5)	C9-C10	1.504(5)
C9-C11	1.529(5)	C10-C13	1.404(5)
C11-C12	1.378(5)	C12-C13	1.463(6)
C14-C15	1.514(6)	C14-C17	1.517(6)
C14-C16	1.528(6)	$V1 \cdots V1'$	3.3095(14)
Cl2-V1-Cl1	116.53(5)	01-V1-Cl1	118.89(8)
N1-V1-Cl1	94.95(12)	01-V1-Cl2	117.58(8)
N1-V1-Cl2	96.38(11)	N1-V1-O1	105.10(14)
N1-V1-O1'	178.56(12)	01-V1-01'	74.43(11)
Cl2-V1-O1'	85.03(6)	Cl1-V1-O1'	84.14(7)
V1-O1-V1'	105.57(11)	C9-O1-V1	132.5(2)
C9-O1-V1'	122.0(2)	C14-N1-V1	162.9(3)
O1-C9-C10	115.1(3)	01-C9-C11	115.4(3)
C10-C9-C11	102.4(3)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **15**.

aufgenommen; nach Filtration über eine D4-Fritte läßt man die Lösung mehrere Tage bei -18 °C stehen. Die Verbindung wird durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Orange, würfelförmige Kristalle; löslich in warmem *n*-Hexan, leichtlöslich in Benzol, Toluol, Dichlormethan. Ausbeute: 385 mg (67%). – Molmasse: Gef. 734. MS: $m/z = 373(M^+/2, 3\%)$; $165(C_{13}H_9, 100\%)$. ¹H-NMR(C₆D₆): OC₁₃H₉ \rightarrow 7,39(d, 2H); 7,29(d, 2H); 7,07(t, 2H); 6,98(t, 2H); 6,51(s, breit, 1H). N^tC₄H₉ \rightarrow 0,64(s, 9H). C₃₄H₃₆Cl₄N₂O₂V₂ (748,33): ber. C 54,57, H 4,85, N 3,74; gef. C 53,6, H 5,1, N 4,0.

Tris(tert-butoxo)-imidovanadium(V)

57 mg HN=VCl₃ (0,33 mmol) in 10 ml Toluol werden unter Rühren bei –78 °C tropfenweise mit 80 mg LiO^tBu (1,0 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches wird 12 h gerührt, anschließend das unlösliche LiCl abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Hellgelber, extrem hydrolyse-

- D. D. Devore, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, J. Am. Chem. Soc. **109**, 7408 (1987).
- [2] A. Slawisch, Z. Anorg. Allg. Chem. 374, 291 (1970).
- [3] F. Preuss, W. Towae, Z. Naturforsch. **36b**, 1130 (1981).
- [4] F. Preuss, E. Fuchslocher, E. Leber, W. Towae, Z. Naturforsch. 44b, 271 (1989).

empfindlicher Feststoff (⁵¹V-NMR-spektroskopisch rein); leichtlöslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 77 mg (82%). IR(n-C₅H₁₂): γ (NH) 3565 cm⁻¹ (breit). ¹H-NMR (C₆D₆): 1,51 (s, ¹C₄H₉). C₁₂H₂₈NO₃V (285,28): ber. V 17,86; gef. V 18,5.

Kristallstrukturbestimmung von 15

Ein Kristall von 15 wurde unter dem Polarisationsmikroskop ausgewählt und unter Inertgas in einer Glaskapillare verankert. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsdatensammlung erfolgte bei 25 °C an einem P4-Diffraktometer der Fa. Siemens, wobei graphitmonochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung verwendet wurde. Die Kristalldaten sind neben weiteren Angaben zur Strukturbestimmung in Tab. 2 aufgeführt. Das Molekülgerüst wurde über direkte Methoden [22] und eine anschließende Differenz-Fouriersynthese entwickelt. Im Anschluß an eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrat-Summe mit vollständiger Matrix lieferte eine weitere ΔF -Synthese die ungefähren Lagen aller Wasserstoffatome. Bei der Endverfeinerung der Struktur [23], bei der zwei starke Reflexe mit $F_{\rm o} \ll F_{\rm c}$ unberücksichtigt blieben, wurden die Wasserstoffatome des Fluorenylfragmentes mit Ausnahme von H9 in korrigierter, idealisierter Anordnung über das "Reitermodell" einbezogen. Im Rahmen einer Verfeinerung als starre CH-Gruppe hatte H9 die Freiheit, sich bei gegebenem C-H-Abstand von 0.98 Å um C9 zu drehen. Die H-Atome der Methylgruppen hatten die Freiheit, sich bei gegebenem C-H-Abstand von 0.96 Å in koordinierter Bewegung um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen. Der Uiso-Wert wurde für die H-Atome der Methylgruppen beim 1,5fachen, für die H-Atome des Fluorenylfragmentes beim 1,2-fachen des Ueg-Wertes des benachbarten C-Atoms gehalten. Atomformfaktoren für neutrale Atome, Dispersionskorrekturen und Absorptionskoefizienten wurden den International Tables for Crystallography (1992, Vol. C, Tabellen 6.1.1.4, 4.2.6.8 und 4.2.4.2) entnommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Center unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-156295 angefordert werden.

- [5] J. de With, A. D. Horton, A. G. Orpen, Organomet. 9, 2207 (1990).
- [6] E. Schweda, K. D. Scherfise, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **528**, 117 (1985).
- [7] S. C. Critchlow, M. E. Lerchen, R. C. Smith, N. M. Doherty, J. Am. Chem. Soc. **110**, 8071 (1988).
- [8] M. Witt, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, Inorg. Chem. 36, 3476 (1997).

- [9] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, Inorg. Chem. 33, 1448 (1994).
- [10] W. Massa, S. Wocadlo, S. Lotz, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 589, 79 (1990).
- [11] K. O. Scherfise, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 538, 119 (1986).
- [12] G. W. A. Fowles, P. T. Greene, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1869.
- [13] J. M. Griffiths, D. Nicholls, Chem. Commun. 1970, 713.
- [14] D. Rehder, Bull. Magn. Reson. 4, 33 (1982).
- [15] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss, Angew. Chem. **110**, 1318 (1998); Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 1233 (1998).
- [16] F. Tabellion, C. Peters, W. Fischbeck, M. Regitz, F. Preuss, Chem. Eur. J. 6, 4558 (2000).
- [17] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, Z. Naturforsch. **39b**, 1510 (1984).

- [18] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiss, S. Müller-Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 621, 1663 (1995).
- [19] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, Z. Naturforsch. 45b, 191 (1990).
- [20] F. Preuss, J. Perner, Z. Naturforsch. 55b, 1 (2000).
- [21] 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).
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXS-86. Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1985).
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).
- [24] F. Preuss, L. Ogger, Z. Naturforsch. 37b, 957 (1982).