N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Komplexe von Vanadium(V), Niob(V) und Tantal(V)

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato Complexes of Vanadium(V), Niobium(V) and Tantalum(V)

Fritz Preuss, Michael Scherer, Christoph Klingshirn, Gabriele Hornung, Monika Vogel, 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. 54 b, 1396–1404 (1999); eingegangen am 26. Juli 1999

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato, Silylated *tert*-Butylamido Complexes of Vanadium(V), Niobium(V), Tantalum(V), NMR Data

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato complexes of vanadium(V), niobium(V) and tantalum(V) have been prepared starting from 'BuN=MCl₃ · *n* py and 'BuN=MCpCl₂, respectively: 'BuN=V[PhC(NSiMe₃)₂] *n*Cl₃-n (*n* = 1, 2); 'BuN=M[RC(NSiMe₃)₂]Cl₂ · py [M = Nb, Ta; R = C₆H₅, C₆H₄(4-CF₃)]; 'BuN=MCp[RC(NSiMe₃)₂]Cl [M = V, Nb, Ta; R = C₆H₅, C₆H₄-(4-CF₃)]; 'BuN=VCp[PhC(NSiMe₃)₂](O'Bu). The syntheses of silylated *tert*-butylamido complexes 'BuN=M[N'Bu-SiMe₂-NH'Bu]Cl₂ · py [M = Nb, Ta), 'BuN=V[N'Bu-SiMe₂-O'Bu]Cl₂ and 'BuN=M[N'Bu-SiMe₂-O'Bu]Cl₂ · py [M = Nb, Ta (**20**)] are also described. The compounds have been investigated by ⁷H NMR data, ⁵¹V NMR data, mass spectra, X-ray data diffraction analysis.

Einleitung

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Komplexe von Vanadium(V), Niob(V) und Tantal(V) sind bisher wenig bekannt und untersucht. In der Literatur [1] werden folgende Vanadium(V)-Verbindungen beschrieben, wobei nähere Angaben über Synthese, spektroskopische Eigenschaften und Struktur nicht veröffentlicht sind: RN=V[PhC(NSi- $Me_{3}_{2}Cl_{2}$ (R = ^{*t*}Bu, *p*-Tolyl); ^{*t*}BuN=V[PhC(NSi- $Me_3)_2$] (OPh)₂; RN=V[PhC(NSiMe_3)_2]_2Cl (R = ^tBu, *p*-Tolyl). Niob(V)-Komplexe wurden von Mountford et al. [2] dargestellt und strukturell untersucht: ^{*t*}BuN=Nb[PhC(NSiMe₃)₂]Cl₂ py (1); $^{\prime}BuN=Nb[PhC(NSiMe_3)_2]_2Cl; O=Nb[RC (NSiMe_3)_2]_2Cl$ (R = Ph, *p*-Tolyl). Bekannt sind ebenfalls Tantal(V)-Komplexe Cp*Ta[ArC-(NSiMe₃)₂]F₃ [3]. Dehnicke et al. [4] haben Tantal(V)-chlorid mit N,N,N'-Tris(trimethylsilyl) benzamidin umgesetzt und auf diesem Wege einen isomeren Imidotantal(V)-Komplex Ta₂Cl₆ (µ-Cl)₂- $[NC(Ph)N(SiMe_3)_2]_2$ (2) synthetisiert.

Zur elektronischen und sterischen Stabilisierung von σ -Organovanadium(V)-Verbindungen werden

 η^5 -Cyclopentadienyl-, *tert*-Butylimido- und *tert*-Butylamido-Liganden eingesetzt [5]. Der Austausch des *tert*-Butylamido-Liganden durch den zweizähnigen N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Liganden läßt einen zusätzlichen Stabilisierungseffekt erwarten; aus diesem Grunde haben wir unsere Untersuchungen über *tert*-Butylimidovanadium(V)-Verbindungen auf entspechende Komplexe von Vanadium(V), Niob(V) und Tantal(V) mit dem Benzamidinato-Liganden und anderen zweizähnigen N, O-Donor-Liganden ausgedehnt, worüber wir berichten.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften der Benzamidinato-Komplexe

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-*tert*-butylimidovanadium(V)-, -niob(V)- und -tantal(V)-Komplexe sind auf folgenden Wegen zugänglich:

$$tBuN=VCl3 + n Li[PhC(NSiMe_3)_2] →$$

^tBuN=V[PhC(NSiMe_3)_2]_n Cl_{3-n} + n LiCl (1)
n = 1 (3), 2 (4)

K

0932–0776/99/1100–1396 \$ 06.00 © 1999 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · www.znaturforsch.com

$${}^{\prime}\text{BuN=VCl}_{3} + \text{PhC}(\text{NSiMe}_{3})[\text{N}(\text{SiMe}_{3})_{2}] \rightarrow \\ \mathbf{3} + \text{ClSiMe}_{3}$$
(2)

$$\label{eq:basic} \begin{split} {}^{\prime}BuN = MCpCl_2 + Li[RC(NSiMe_3)_2] \to \\ {}^{\prime}BuN = MCp[RC(NSiMe_3)_2]Cl + LiCl \qquad (4) \\ M = V; R = Ph (\textbf{8}), C_6H_4(4\text{-}CF_3) (\textbf{9}) \\ M = Nb; R = Ph (\textbf{10}), C_6H_4(4\text{-}CF_3) (\textbf{11}) \\ M = Ta; R = Ph (\textbf{12}), C_6H_4(4\text{-}CF_3) (\textbf{13}) \end{split}$$

$${}^{\prime}\text{BuN=VCpCl}_{2} + \text{RC(NSiMe}_{3})[\text{N(SiMe}_{3})_{2}] \rightarrow \\ \mathbf{9} + \text{ClSiMe}_{3} \qquad (5) \\ \text{R} = \text{C}_{6}\text{H}_{4}(4\text{-CF}_{3})$$

 ${}^{\prime}BuN=VCp(O'Bu)Cl + Li[PhC(NSiMe_3)_2] \rightarrow \\ {}^{\prime}BuN=VCp(O'Bu)[PhC(NSiMe_3)_2] + LiCl (6)$ 14

Komplex 9 läßt sich auf beiden Reaktionswegen nicht in reiner Form isolieren; Versuche, das Nebenprodukt [δ (⁵¹V) = -705 ppm] über silyliertes Kieselgel säulenchromatographisch abzutrennen oder massenspektrometrisch zu identifizieren, verliefen erfolglos.

Die Benzamidinato-Komplexe sind leicht löslich in Benzol, Toluol und Dichlormethan, einige Komplexe (4, 8, 10, 12, 14) auch in Petrolether. In Lösung und im Kristall [2] liegen einkernige Verbindungen vor; in den Massenspektren entsprechen die höchsten *m/z*-Werte dem Molekülpeak M⁺. Die Struktur von 4 geht eindeutig aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor; man findet für die Trimethylsilyl-Gruppen vier Singuletts, was einen oktaedrischen Komplex mit einer *cis*-Anordnung der *tert*-Butylimido- und Chloro-Liganden anzeigt.



Dieser Strukturtyp mit einer cis-Anordnung von Oxo- und Chloro-Liganden existiert auch im Niob(V)-Komplex O=Nb[*p*-Tolyl-C(NSiMe₃)₂]₂Cl; infolge Fluktuation wird im ¹H-NMR-Spektrum aber nur eine SiMe₃-Resonanz registriert [2]. Bei

den Monobenzamidinato-Komplexen des Vanadiums (3, 8, 9, 14) beobachtet man ebenfalls nur ein scharfes Singulett für die Trimethylsilyl-protonen. Tieftemperaturmessungen (bis 203 K) von 8 führen nicht zu einer signifikanten Verbreiterung oder Aufspaltung des Signals, so dass unter Annahme einer trigonal-bipyramidalen Struktur [6, 7] aus der Äquivalenz der SiMe₃-Gruppen eine äquatorial-äquatoriale Koordination des Benzamidinato-Liganden abgeleitet werden kann. Weitere Aussagen über die Struktur sind nicht möglich. Im Unterschied zu den Vanadium(V)-Komplexen 8/9 findet man im ¹H-NMR-Spektrum der analogen Niob(V)und Tantal(V)-Komplexe 10 - 13 zwei Signale für die Trimethylsilyl-Gruppen; daraus folgt die Koordination des Chelatliganden an nicht-äquivalenten Positionen des Metallzentrums (Koordinationszahl 5). Hochtemperaturmessungen (bis 373 K) führten zu keiner Koaleszenz der Signale (10). Der Niob(V)-Komplex 1 konnte von Mountford *et al.* [2] nur im Gemisch mit ^{*t*}BuN=Nb[PhC(NSiMe₃)₂]₂Cl dargestellt werden; eine Trennung der beiden Verbindungen durch Umkristallisation aus *n*-Hexan gelang nicht. Wenige Einkristalle gestatteten eine Kristallstrukturanalyse [2]; danach existiert 1 als oktaedrischer Komplex mit den tert-Butylimidound Pyridin-Liganden in trans-Stellung und zwei cis-ständigen Chloro-Liganden. In den ¹H-NMR-Spektren von 1, 5, 6, 7 erscheinen die Trimethylsilylprotonen als scharfe Singuletts und bestätigen diese Struktur auch für die Komplexe 5 - 7.



Neben **6** konnte aus der Reaktionslösung aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit in *n*-Pentan ein pyridinfreier Komplex **6a** isoliert werden. Er liegt in Lösung monomer vor. Man beobachtet im ¹H-NMR-Spektrum für die Trimethylsilyl-Gruppen zwei Signale im Integrationsverhältnis 1:1, ein Singulett bei $\delta = -0,15$ ppm und ein Multiplett tieffeldverschoben bei $\delta = 0,4 - 0,9$. Es gelingt nicht, **6** durch Erhitzen im Hochvakuum (130 °C, 10^{-5} Torr) unter Abspaltung von Pyridin in **6a** Tab. I. ⁵¹V-NMR-Spektren (C_6D_6 , 298K).

Verbindung	δ	$\Delta \gamma^{1/2}$
	[ppm]	[Hz]
^{t} BuN=V[PhC(NSiMe ₃) ₂]Cl ₂ (3) ^a	-72	235
$^{t}BuN=V[PhC(NSiMe_{3})_{2}]_{2}Cl(4)$	-153	926
$^{t}BuN=VCp[PhC(NSiMe_{3})_{2}]Cl(8)$	-933	500
^t BuN=VCp[C ₆ H ₄ (4-CF ₃)	-936	500
$C(NSiMe_3)_2$]Cl (9)		
$^{t}BuN=VCp[PhC(NSiMe_{3})_{2}](O^{t}Bu)$ (14)	-1001	545
^{<i>t</i>} BuN=V(\hat{N}^{t} Bu-SiMe ₂ -O ^{<i>t</i>} Bu)Cl ₂ (18) ^{b,c}	-138	357
zum Vergleich:		
$^{t}BuN=VCl_{3}[22]^{c}$	+8	315
$^{t}BuN=VCpCl_{2}[10]^{a,c}$	-457	400
$^{t}BuN=VCp(O^{t}Bu)_{2}[10]^{a,c}$	-904	350
^t BuN=V(\dot{N}^{t} Bu-Si Me_2 -NH ^t Bu)Cl ₂ [6] ^{c,d}	-120	525
$a C D \cdot b C H \cdot c 202 V \cdot d C D C I$		

 $^{a}C_{7}D_{8}; ^{b}C_{6}H_{6}; ^{c}293K; ^{a}CD_{2}CI_{2}.$

zu überführen. Wir folgern daraus, dass **6a** nicht die Konstitution eines Benzamidinato-Komplexes ¹BuN=Ta[PhC(NSiMe₃)₂]Cl₂ besitzt. Offen bleibt die Frage, ob es sich um den isomeren Tantal(V)-Komplex ¹BuN=Ta[NC(Ph)N(SiMe₃)₂]Cl₂ handelt (vgl. **2**).

In Tab. I sind die ⁵¹V-NMR-spektroskopischen Daten zusammengestellt. Der Austausch eines Chloro-Liganden durch den Benzamidinato-Liganden bewirkt erwartungsgemäß [8] eine Hochfeldverschiebung der Signale im ⁵¹V-NMR-Spektrum. Während beim Übergang 'BuN=VCl₃ \rightarrow 3 ein Hochfeldshift von 90 ppm registriert wird, beträgt der Unterschied zwischen 'BuN=VCpCl2 und 8/9 nahezu 480 ppm. Die Signale von 8/9 bei $\delta = -933/-936$ liegen in einem Hochfeldbereich, in dem η^5 -Cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe ohne Chloro-Liganden Resonanz zeigen, z. B. ^{*t*}BuN=VCp(O^{*t*}Bu)₂ ($\delta = -904$). Diese extreme Hochfeldverschiebung ist offenbar auf eine starke elektronische Abschirmung des Vanadiumatoms durch die N-Donor- und η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden zurückzuführen; die sterische Belastung des Metallzentrums durch den zweizähnigen Benzamidinato-Liganden sollte nur eine untergeordnete Rolle spielen, wenn man zum Vergleich die Signale analoger Amido-Komplexe ^tBuN=VCp(NRR^t)Cl heranzieht [5, 9]: R = H, R^t = ${}^{t}Bu(\delta = -785); R = R' = {}^{i}Prop(\delta = -665). Der zu$ nehmende sterische Anspruch des Amido-Liganden bewirkt eine Entschirmung des ⁵¹V-Kerns (Tieffeldverschiebung). Die Substitution des Benzamidinato-Liganden in para-Stellung durch die elektronegative Trifluormethylgruppe (**9**) hat keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung $\delta({}^{51}\text{V})$. Der bislang durch ${}^{t}\text{BuN}=\text{VCp}(O{}^{t}\text{Bu})_{2}$ begrenzte Hochfeldbereich ($\delta = -904$) für Vanadium(V)-Verbindungen [10] wird mit dem Benzamidinato-Komplex **14** ($\delta = -1001$) um nahezu 100 ppm erweitert.

Zweizähnige silylierte tert-Butylamido-Liganden

Ein Vanadium(V)-Komplex von Typ A ist bekannt und strukturell untersucht [6]: 'BuN=V-[N'Bu-SiMe₂-NH'Bu]Cl₂ (15). Er besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Struktur mit dem *tert*-Butylimido-Liganden und der koordinativ gebundenen NH'Bu-Gruppe in axialen Positionen. In Lösung erfolgt mit zunehmender Temperatur eine Spaltung der schwachen Donor-Akzeptor-Bindung.



Vanadium(V)-, Niob(V)- und Tantal(V)-Komplexe vom Typ A und B sind auf folgenden Wegen darstellbar:

$$\label{eq:bulker} \begin{split} {}^{\prime}\text{BuN} = & \text{MCl}_3 \cdot 2py + \text{LiN}{}^{\prime}\text{Bu} - \text{SiMe}_2 - \text{NH}{}^{\prime}\text{Bu} \frac{-\text{LiCl}}{-py} \\ {}^{\prime}\text{BuN} = & \text{M}(\text{N}{}^{\prime}\text{Bu} - \text{SiMe}_2 - \text{NH}{}^{\prime}\text{Bu})\text{Cl}_2 \cdot py \end{split} (7) \\ & \text{M} = & \text{Nb} \ (\textbf{16}), \ \text{Ta} \ (\textbf{17}) \end{split}$$

$${}^{t}BuN=VCl_{3} + LiN^{t}Bu-SiMe_{2}-O'Bu \xrightarrow{-LiCl} \\ {}^{t}BuN=V(N^{t}Bu-SiMe_{2}-O'Bu)Cl_{2}$$
(8a)
18

^{*t*}BuN=MCl₃ · 2py + LiN^{*t*}Bu-SiMe₂-O^{*t*}Bu $\xrightarrow{-\text{LiCl}}_{-py}$ ^{*t*}BuN=M(N^{*t*}Bu-SiMe₂-O^{*t*}Bu)Cl₂ · py (8b) M = Nb (19), Ta (20)

Die Verbindungen **16**, **17**, **19**, **20** sind leicht löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in Dichlormethan und im Gegensatz zu **18** wenig löslich in Petrolether. Die Komplexe vom Typ A (**16**, **17**) zeigen im ¹H-NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur (243 K) zwei scharfe, intensitätsgleiche Singuletts für die SiMe₂-Gruppe; daraus folgt die koordinative Bindung des Amin-Stickstoffatoms an das Metallzentrum. Im M,N,Si,N-Vierring liegt eine prochirale SiMe₂-Gruppe in Nachbarschaft zu einem 4bindigen, asymmetrischen Stickstoffatom vor. Bei



Abb. 1. Molekülstruktur von **20** im Kristall. Die Ellipsoide der anisotropen Atomauslenkungen entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronendichte von 50%. Die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich gewählt.

Erhöhung der Temperatur wird Koaleszenz der beiden Signale und schließlich nur ein scharfes Singulett (348 K) beobachtet (einzähnige Bindung des Liganden!). Die Koaleszenztemperatur T_c ist konzentrationsunabhängig und beträgt 318 K (**16**) bzw. 322 K (**17**). Nach der Eyring-Gleichung wird ΔG_{Tc}^{\neq} berechnet: 64,2 kJ/mol (**16**); 65,2 kJ/mol (**17**). Ein Vergleich mit den Daten von **15** (T_c = 257 K; $\Delta G_{Tc}^{\neq} = 46,3$ kJ/mol) verdeutlicht, dass die Donor-Akzeptor-Bindung im Vanadium(V)-Komplex schwächer ist als in den Komplexen der Homologen Niob und Tantal. Die ¹H-NMR-Signale der *tert*-Butylgruppen und des NH-Protons zeigen kein temperaturabhängiges Verhalten.

In den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe vom Typ B (18 - 20) erscheinen die Protonen der SiMe₂-Gruppe als scharfes Singulett; temperaturabhängige Messungen geben in Lösung keinen Hinweis auf eine koordinative Bindung der tert-Butoxo-Gruppe an das Metallzentrum. Die Kristallstuktur (Abb. 1) des Tantal(V)-Komplexes 20 belegt eindeutig eine dative Bindung im Festkörper. Das Tantalatom ist von den Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben, wobei die Chloro-Liganden cis-ständig und der tert-Butylimido-Ligand und das Sauerstoffatom der tert-Butoxo-Gruppe trans-ständig angeordnet sind. Der Ta1-O1-Abstand mit 2,431 Å ist infolge eines starken trans-Effektes des tert-Butylimido-Liganden größer als in PhN = $TaCl_3$ (THF)(PEt_3) mit transständigen Imido- und THF-Liganden [d(Ta-O)] =2,379 Å] [11]. Die Instabilität dieser endocyclischen dativen Bindung wird darüberhinaus dokumentiert durch den kleinen Öffnungswinkel N1-Ta1-O1 (66,9°) im Ta1-N1-Si1-O1-Vierring. Die Bindungsabstände Ta1-Cl1, Ta1-Cl2 und Ta1-N3 (Pyridin) liegen im Bereich der bisher untersuchten Chloro-Imidotantal(V)-Komplexe mit koordinierten Pyridin-Liganden [12]. Die für die Bindungsabstände Ta1-N1 (Amido) mit 2,010 Å und Ta1-N2 (Imido) mit 1,752 Å gefundenen Werte stimmen mit Literaturdaten [13, 14] überein. Die Koordinationssphäre an N1 ist planar (Winkelsumme 360°), der Winkel Ta1-N2-C2 (166,5°) nahezu linear. Aufgrund dieser Strukturparameter kann der Ta-N (Amido)- und Ta-N (Imido)-Bindung ein partieller Doppelbindungs- bzw. Dreichfachbindungscharakter zugeschrieben werden [13, 14].

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 Standard-Methoden getrocknet.

C, H, N-Analyse: Perkin Elmer 240 C Elemental Analyzer.

Zur Vanadiumanalyse werden die Verbindungen in Natronlauge gelöst oder durch Kochen mit halbkonz. Salpetersäure in Lösung gebracht. Durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H₂SO₄ wird die Salpetersäure vollständig entfernt; anschließend wird mit einigen Tropfen Perhydrol bei pH = 5,5 oxidiert und das überschüssige H₂O₂ verkocht. Der Vanadiumgehalt wird ferrometrisch [15], der Chlorgehalt in salpetersaurer Lösung potentiometrisch mit AgNO₃ bestimmt. Die Molmasse wurde kryoskopisch in Benzol oder massenspektrometrisch 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).

Ausgangsverbindungen: ${}^{t}BuN=MCl_{3} \cdot 2 \text{ py } (M = Nb, Ta) [16]. {}^{t}BuN=VCpCl_{2} [10]. {}^{t}BuN=MCpCl_{2} (M = Nb, Ta) [17]. {}^{t}BuN=VCp(O'Bu)Cl [10]. Li[RC(NSiMe_{3})_{2}] [18]. RC(NSiMe_{3})[N(SiMe_{3})_{2}] [19]. LiN'Bu-SiMe_{2}-NH'Bu [20]. LiN'Bu-SiMe_{2}-O'Bu [21].$

Darstellung der Verbindungen

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichloro-tert-butylimidovanadium (V) (3)

Zu einer Lösung von 450 mg 'BuN=VCl₃ (1,97 mmol) in 30 ml Toluol tropft man langsam unter Rühren bei -78 °C 530 mg Li[PhC(NSiMe₃)₂] (1,96 mmol), gelöst in 20 ml Toluol. Nach 0,5 h Rühren wird das Reaktionsgemisch aufgetaut und 2,5 h weitergerührt. Die unlöslichen Bestandteile werden abzentrifugiert und die Lösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der dunkelbraune Rückstand wird aus Petrolether umkristallisiert. Schwarzgrünes Pulver. Ausbeute: 640 mg (71%).

1,7 g 'BuN=VCl₃ (7,44 mmol) werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und unter Rühren tropfenweise mit 2,51 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin (7,44 mmol), gelöst in 30 ml Dichlormethan, versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das braune Öl in 20 ml Petrolether aufgenommen. Man rührt 0,5 h und kühlt auf 0 °C. Der braune Feststoff wird über eine D3-Fritte abgetrennt und anschließend aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 1,8 g (53%).

Molmasse: Gef. 433. MS: m/z = 455 (M⁺, 9%); 176 (Me₃SiNCPh, 100%). ¹H-NMR(C₆D₆): 7,04 - 6,93 (m, 5H, C₆H₅); 1,43 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,22 (s, 18H, SiMe₃).

 $C_{17}H_{32}Cl_2N_3Si_2V$ (456,47)

Ber. C 44,73 H 7,07 N 9,21 Cl 15,53 V 11,16%, Gef. C 44,8 H 6,9 N 9,3 Cl 15,3 V 11,2%.

Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-chloro-tertbutylimidovanadium(V) (**4**)

560 mg [']BuN=VCl₃ (2,45 mmol)/50 ml Toluol; 1,33 g Li[PhC(NSiMe₃)₂] (4,92 mmol)/20 ml Toluol. Wie **3** behandeln. Der zähe Rückstand wird aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert. Rotschwarze Kristalle. Ausbeute: 1,42 g (85%).

MS: $m/z = 683 (M^+, 2\%); 146 (100\%).$ ¹H-NMR (C₆D₆): 7,11 - 6,94 (m, 10 H, C₆H₅); 1,51 (s,9H,^{*t*}C₄H₉); 0,32 (s, 9H, SiMe₃); 0,30 (s, 9H, SiMe₃); 0,24 (s, 9H, SiMe₃); 0,05 (s, 9H, SiMe₃).

 $\begin{array}{c} C_{30}H_{55}ClN_5Si_4V~(684,48)\\ \text{Ber.}~C~52,64~H~8,10~N~10,23\%,\\ \text{Gef.}~C~52,8~H~8,2~N~9,9\%. \end{array}$

N,*N*'-*Bis*(trimethylsilyl)benzamidinato-chloro- η^{5} -cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (**8**)

1,0 g 'BuN=VCpCl₂ (3,88 mmol)/25 ml Toluol; 1,05 g Li[PhC(NSiMe₃)₂] (3,88 mmol)/10 ml Toluol. Wie **3** behandeln, jedoch 20 h bei 20 °C rühren. Der rotbraune, klebrige Rückstand wird in 5 ml *n*-Hexan gelöst und bei -30 °C kaltgestellt. Nach Abdekantieren und Trocknen i. Hochvak. erhält man ein olivgrünes Pulver. Ausbeute: 460 mg (24%).

MS: $m/z = 485 (M^+, 9 \%); 450 (M^+-Cl, 100\%).$ ¹H-NMR (C₆D₆): 7,3 - 7,1 (m, 5H, C₆H₅); 5,91 (s, 5H, C₅H₅); 1,27 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,32 (s, 18H, SiMe₃).

C₂₂H₃₇ClN₃Si₂V (486,10)

Ber. C 54,36 H 7,67 N 8,65 V 10,48%, Gef. C 54,8 H 7,2 N 9,1 V 10,4%. N,N'-Bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinatochloro- η^{5} -cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (9)

810 mg ¹BuN=VCpCl₂ (3,14 mmol)/20 ml Toluol; 1,06 g Li[C₆H₄(4-CF₃)-C(NSiMe₃)₂] (3,14 mmol/10 ml Toluol. Wie **3** behandeln, jedoch 20 h bei 20 °C rühren. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und bei -30°C kaltgestellt. Nach Abdekantieren, zweimaligem Waschen mit 2 ml *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. erhält man ein orange Pulver. Ausbeute: 300 mg (17%).

MS: $m/z = 553 (M^+, 8\%)$; 176 (100%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,36 (d, 2H, C₆H₄); 7,10(d, 2H, C₆H₄); 5,95 (s, 5H, C₅H₅); 1,33 (s, 9H, ^tC₄H₉); 0,19 (s, 18H, SiMe₃).

 $C_{23}H_{36}ClF_3N_3Si_2V$ (554,10)

Ber. C 49,85 H 6,55 N 7,58%, Gef. C 48,4 H 6,1 N 7,6%.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-tert-butoxo- η^5 *- cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V)* (14)

360 mg ^{*i*}BuN=VCp(O^{*i*}Bu)Cl (1,22 mmol)/40 ml *n*-Pentan; 330 mg Li[PhC(NSiMe₃)₂] (1,22 mmol)/20 ml *n*-Pentan. Wie **3** behandeln, jedoch 5 h am Rückfluß erhitzen. Der braunviolette Rückstand wird aus *n*-Pentan umkristallisiert. Orangerote Kristalle. Ausbeute: 370 mg (58%).

MS: m/z = 523 (M⁺, 4%); 188 (100%). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,95 (m, 2H, C₆H₅); 7,59(m, 3H, C₆H₅); 6,02 (s, 5H, C₅H₅); 1,58 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,42 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,37 (s, 18H, SiMe₃).

Pyridin-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichloro-tert-butylimidoniob(V) (1)

Einer Suspension von 1,86 g 'BuN=NbCl₃ · 2py (4,35 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren portionsweise 1,47 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin (4,35 mmol) als Feststoff zugesetzt. Nach 1 h Rühren bei 80 °C wird die Reaktionslösung i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeengt und mit 5 ml *n*-Pentan versetzt. Man läßt bei -30 °C stehen. Die orange Kristalle werden durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem *n*-Pentan gewaschen und 2 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 890 mg (42%).

Molmasse: Gef. 547. ¹H-NMR(CD₂Cl₂): 9,0 (breit, 2H, o-py); 7,90 (t, 1H, p-py); 7,5 - 7,3 (m, 7H, m-py + C_6H_5); 1,47 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); -0,10 (s, 18H, SiMe₃).

C₂₂H₃₇Cl₂N₄Si₂Nb (577,54) Ber. C 45,75 H 6,46 N 9,70%,

Gef. C 45,5 H 6,5 N 9,6%.

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services Authenticated Download Date | 7/27/15 10:28 PM

Pyridin-N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenz-amidinato-dichloro-tert-butylimidoniob(V) (5)

Einer Suspension von 940 mg 'BuN=NbCl₃ · 2py (2,2 mmol) in 50 ml Toluol werden unter Rühren 880 mg N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)-4trifluormethylbenzamidin (2,2 mmol), gelöst in 10 ml Toluol zugetropft. Nach 1 h Rühren bei 100 °C wird die Reaktionslösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Man extrahiert den klebrigen Rückstand mit 50 ml warmem *n*-Pentan, engt anschließend die Lösung i. Vak. stark ein und läßt bei –78 °C stehen. Das orangefarbige Pulver wird durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt und 1 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 680 mg (47%).

 H^{1} -NMR (CD₂Cl₂): 8,98 (breit, 2H, o-py); 7,84 (t, 1H, p-py); 7,7 - 7,4 (m, 6H, m-py + C₆H₄); 1,41 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); -0,15 (s, 18H, SiMe₃).

 $\begin{array}{c} C_{23}H_{36}Cl_2F_3N_4Si_2Nb~(645,54)\\ \text{Ber.}~C~42,79~H~5,62~N~8,68\%,\\ \text{Gef.}~C~41,5~H~5,7~N~8,6\%. \end{array}$

N,*N'*-*Bis*(*trimethylsilyl*)*benzamidinato-chloro-* η^5 -*cyclopentadienyl-tert-butylimidoniob*(*V*) (**10**)

500 mg ¹BuN=NbCpCl₂ (1,7 mmol)/20 ml Toluol; 460 mg Li[PhC(NSiMe₃)₂] (1,7 mmol)/10 ml Toluol. Wie **3** behandeln, jedoch 20 h bei 20 °C rühren. Der braune Rückstand wird mit 40 ml *n*-Pentan extrahiert und die Lösung i. Vak. stark eingeengt. Man läßt bei –78 °C stehen; das orange Pulver wird durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 250 mg (28%).

MS: m/z = 527 (M⁺, 19%); 462 (M⁺-C₅H₅, 100%). ¹H-NMR (C₆D₆): 6,99 - 6,90 (m, 5H, C₆H₅); 6,19 (s, 5H, C₅H₅); 1,31 (s, 9H,'C₄H₉); -0,02 (s, 9H, SiMe₃); -0,15 (s, 9H, SiMe₃).

C₂₂H₃₇ClN₃Si₂Nb (528,07) Ber. C 50,04 H 7,06 N 7,96%, Gef. C 49,9 H 6,8 N 7,9%.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinatochloro- η^{5} -cyclopentadienyl-tert-butylimidoniob(V) (11)

700 mg [']BuN=NbCpCl₂ (2,33 mmol) / 20 ml Toluol; 790 mg Li[C₆H₄(4-CF₃)-C(NSiMe₃)₂] (2,33 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **9** behandeln. Die Lösung wird i. Vak. auf ein Viertel des Volumens eingeengt und bei –78 °C kaltgestellt. Das hellbraune Pulver wird nach dem Abdekantieren i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 840 mg (61%).

MS: $m/z = 595 (M^+, 20\%); 530 (M^+-C_5H_5, 100\%)$. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,64 (d, 2H, C₆H₄); 7,35 (d, 2H, C₆H₄); 6,30 (s, 5H, C₅H₅); 1,26 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); -0,01 (s, 9H, SiMe₃); -0,15 (s, 9H, SiMe₃). C₂₃H₃₆ClF₃N₃Si₂Nb (596,07) Ber. C 46,34 H 6,09 N 7,05%, Gef. C 45,1 H 6,2 N 6,7%.

Pyridin-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato-dichlorotert-butylimido-tantal(V) ($\mathbf{6}$)

2,37 g 'BuN=TaCl₃ · 2py (4,6 mmol) / 75 ml Toluol; 1,55 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)benzamidin (4,6 mmol). Wie **1** behandeln, jedoch auf 100 °C erhitzen. Die Reaktionslösung wird i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der klebrige Rückstand mit 100 ml warmem *n*-Pentan extrahiert. Nach dem Einengen der Lösung i. Vak. läßt man bei –78 °C stehen. Das zitronengelbe Pulver wird durch Abdekantieren von der Mutterlauge getrennt und 1 h i. Hochvak. getrocknet. Ausbeute: 740 mg (24%).

¹H-NMR(CD₂Cl₂): 8,98 (breit, 2H, o-py); 7,84 (t, 1H, p-py); 7,6 - 7,2 (m, 7H, m-py + C_6H_5); 1,36 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); -0,14 (s, 18H, SiMe₃).

C₂₂H₃₇Cl₂N₄Si₂Ta (665,58) Ber. C 39,70 H 5,60 N 8,42%, Gef. C 38,9 H 5,4 N 8,3%.

Pyridinfreie Verbindung 6a

650 mg ^{*t*}BuN=TaCl₃ · 2py (1,26 mmol) / 25 ml Benzol; 420 mg N,N,N'-Tris (trimethylsilyl)benzamidin (1,26 mmol). Wie **1** behandeln. Nach 1 h Erhitzen am Rückfluß wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der klebrige Rückstand wird in 5 ml Toluol gelöst und anschließend mit 40 ml *n*-Pentan versetzt, wobei ein gelber Niederschlag ausfällt. Die Verbindung wird auf einer D3-Fritte gesammelt und i. Hochvak. bei 100 °C getrocknet. Gelbes Pulver; leichtlöslich in Benzol, Toluol, Dichlormethan; unlöslich in *n*-Pentan. Ausbeute: 410 mg (56%).

Molmasse: Gef. 577. ¹H-NMR (CD_2Cl_2): 7,67 - 7,32 (m, 5H, C_6H_5); 1,37 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 0,90 - 0,46 (m, 9H, SiMe₃); -0,15 (s, 9H, SiMe₃).

 $\begin{array}{c} C_{17}H_{32}Cl_2N_3Si_2Ta~(586,\!48)\\ Ber. \ C~34,\!81\ H~5,\!50\ N~7,\!16\%,\\ Gef. \ C~34,\!5\ H~5,\!2\ N~7,\!5\%. \end{array}$

Pyridin-N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenz-amidinato-dichloro-tert-butylimidotantal(V)(7)

1,29 g 'BuN=TaCl₃ · 2py (2,5 mmol) / 50 ml Toluol; 1,01 g N,N,N'-Tris(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidin (2,5 mmol)/10 ml Toluol. Wie **5** behandeln, jedoch Verbindung zweimal aus *n*-Pentan umkristallisieren (bei –78 °C stehen lassen, abdekantieren!). Zitronengelbes Pulver. Ausbeute: 620 mg (34%).

¹H-NMR(CD₂Cl₂): 9,02 (breit, 2H, o-py); 7,87 (t, 1H, p-py); 7,6 - 7,4 (m, 6H, m-py + C₆H₄); 1,36 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); -0,10 (s, 18H, SiMe₃).

 $\begin{array}{c} C_{23}H_{36}Cl_2F_3N_4Si_2Ta~(733,55)\\ \text{Ber.} C~37,66~H~4,95~N~7,64\%,\\ \text{Gef.} C~37,0~H~4,8~N~7,5\%. \end{array}$

N,N'-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-chloro- η^5 -cyclopentadienyl-tert-butylimidotantal(V) (**12**)

720 mg ¹BuN=TaCpCl₂ (1,86 mmol)/25 ml Toluol; 500 mg Li[PhC(NSiMe₃)₂] (1,86 mmol)/10 ml Toluol. Wie **10** behandeln, jedoch mit 35 ml *n*-Pentan extrahieren und die stark eingeengte Lösung bei -30 °C stehen lassen. Orange Kristalle. Ausbeute: 430 mg (38%).

MS: $m/z = 615 (M^+, 17\%); 176 (100\%).$ ¹H-NMR(CD₂Cl₂): 7,36 - 7,21 (m, 5H, C₆H₅); 6,25 (s, 5H, C₅H₅); 1,21 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); -0,01 (s, 9H, SiMe₃); -0,14 (s, 9H, SiMe₃).

C₂₂H₃₇ClN₃Si₂Ta (616,11) Ber. C 42,89 H 6,05 N 6,82%, Gef. C 42,7 H 6,0 N 6,6%.

N,N'-Bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinatochloro- η^5 -cyclopentadienyl-tert-butylimidotantal(V) (13)

400 mg [']BuN=TaCpCl₂ (1,03 mmol) / 15 ml Toluol; 350 mg Li[C₆H₄(4-CF₃)-C(NSiMe₃)₂] (1,03 mmol) / 10 ml Toluol. Wie **11** behandeln. Weißes Pulver. Ausbeute: 300 mg (43%).

MS: $m/z = 683 (M^+, 14\%); 668 (M^+-CH_3, 100\%).$ ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7,62 (d, 2H, C₆H₄; 7,36 (d, 2H, C₆H₄); 6,25 (s, 5H, C₅H₅); 1,22 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,00 (s, 9H, SiMe₃); -0,14 (s, 9H, SiMe₃).

 $\begin{array}{c} C_{23}H_{36}ClF_3N_3Si_2Ta~(684,11)\\ \text{Ber.}~C~40,38~H~5,30~N~6,14\%,\\ \text{Gef.}~C~39,7~H~5,2~N~5,9\%. \end{array}$

^t $BuN=Nb(N^{t}Bu-SiMe_{2}-NH^{t}Bu)Cl_{2} \cdot py$ (16)

 $1,77 \text{ g}' \text{BuN}=\text{NbCl}_3 \cdot 2\text{py}$ (4,13 mmol) werden in 30 ml Toluol suspendiert und unter Rühren tropfenweise mit 0,86 g Li[N'Bu-SiMe₂NH'Bu] (4,13 mmol) in 10 ml Toluol versetzt. Man rührt 3 h bei 100 °C; anschließend wird vom Unlöslichen abzentrifugiert, die Lösung i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeengt und bei –30 °C kaltgestellt. Die Verbindung wird abgefrittet, mit 3 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Hellbraunes Pulver. Ausbeute: 0,45 g (21%).

¹H-NMR(C_7D_8 , 243K): 9,80 (breit, 2H, o-py); 7,05 (t, 1H, p-py); 6,78 (t, 2H, m-py); 3,23 (breit, 1H, NH); 1,91 (s,9H, ${}^{t}C_4H_9$); 1,42 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 1,29 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 0,88 (s,3H, SiMe₂); 0,51 (s, 3H, SiMe₂).

C₁₉H₃₉Cl₂N₄SiNb (515,44)

Ber. C 44,27 H 7,63 N 10,87%, Gef. C 44,0 H 7,4 N 10,9%. ^{*t*} $BuN=Ta(N^{t}Bu-SiMe_{2}-NH^{t}Bu)Cl_{2} \cdot py$ (17)

2,07 g 'BuN=TaCl₃ · 2py (4,0 mmol)/50 ml Toluol; 0,83 g Li[N'Bu-SiMe₂ - NH'Bu] (4,0 mmol)/10 ml Toluol. Wie **16** behandeln. Blaßgelbe Kristalle. Ausbeute: 0,35 g (15%).

¹H-NMR (C_7D_8 , 307K): 9,88 (breit, 2H, o-py); 6,99 (t, 1H, p-py); 6,70 (t, 2H, m - py); 2,92 (breit, 1H, NH); 1,78 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 1,34 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 1,16 (s, 9H, ${}^{t}C_4H_9$); 0,75 (s, 3H, SiMe₂); 0,56 (s, 3H, SiMe₂).

C₁₉H₃₉Cl₂N₄SiTa (603,48) Ber. C 37,81 H 6,51 N 9,28%, Gef. C 37,7 H 6,4 N 9,2%.

 $^{t}BuN=V(N^{t}Bu-SiMe_{2}-O^{t}Bu)Cl_{2}$ (18)

1,83 g ^{*i*}BuN=VCl₃ (8,0 mmol)/40 ml Toluol; 1,68 g Li[N'Bu-SiMe₂-O'Bu] (8,0 mmol)/40 ml Petrolether. Wie **3** behandeln, jedoch 24 h rühren und den abzentrifugierten Rückstand mit 50 ml *n*-Pentan waschen. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit; anschließend wird die Verbindung zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert (bei -78 °C stehen lassen und dekantieren!). Orangerote Kristalle. Ausbeute: 1,45 g (46%).

Molmasse: Gef. 388. ¹H-NMR (C₇D₈, 293K): 1,61 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,52 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,46 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,29 (s, 6H, SiMe₂).

C₁₄H₃₃Cl₂N₂OSiV (395,35)

Ber. C 42,53 H 8,41 N 7,09 Cl 17,94 V 12.89%, Gef. C 42,3 H 8,3 N 6,9 Cl 17,3 V 12,5%.

$^{t}BuN=Nb(N^{t}Bu-SiMe_{2}-O^{t}Bu)Cl_{2} \cdot py$ (19)

1,28 g 'BuN=NbCl₃ · 2py (2,99 mmol)/30 ml Toluol; 0,62 g Li[N'Bu-SiMe₂-O'Bu] (2,99 mmol)/10 ml Toluol. Wie **3** behandeln, jedoch 3 h rühren. Die Lösung wird i. Vak. eingeengt und bei -30 °C kaltgestellt. Nach dem Abdekantieren von der Mutterlauge wird die Verbindung mit 3 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Blaßgelbes Pulver. Ausbeute: 0,64 g (42%).

Molmasse: Gef. 483. ¹H-NMR(C₆D₆): 9,65 (breit, 2H, o-py); 6,90 (t, 1H, p-py); 6,63 (t,2H,m-py); 1,63 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,34 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,26 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 0,54 (s, 6H, SiMe₂).

C₁₉H₃₈Cl₂N₃OSiNb (516,42) Ber. C 44,19 H 7,42 N 8,14%, Gef. C 44,1 H 7,3 N 8,2%.

^t $BuN=Ta (N^{t}Bu-SiMe_{2}-O^{t}Bu)Cl_{2} \cdot py$ (20)

450 mg ¹BuN=TaCl₃ · 2py (0,87 mmol)/15 ml Toluol; 180 mg Li[N'Bu-SiMe₂-O'Bu] (0,87 mmol)/5 ml Toluol. Wie **3** behandeln, jedoch 3 h bei 20 °C und 2 h bei 90 °C rühren. Die Lösung wird i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeengt und bei -30 °C kaltgestellt. Wie **19**

Kristalldaten:				
Empirische Formel M_r	C ₁₉ H ₃₈ CI ₂ N ₃ OSiTa 604.46			
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/c$			
Gitterkonstanten	aus Winkelpositionen 21 zentrierter Reflexe im Bereich θ = 14.0 - 17.5° a = 17.955(4) Å b = 8.699(2) Å, β = 113.13 (2)° c = 18.062(5) Å			
V, Z, D_x	2594.3(11)Å ³ , 4, 1.548 Mg/m ³			
Kristallfarbe und Habitus	blaßgelb, tafelig			
Kristallabmessungen [mm]	$0.44 \times 0.46 \times 0.10$			
Intensitätsdatensammlung:				
Meßtemperatur, λ (MoK α), μ	18 °C, 0.71073 Å, 5.502 mm ⁻¹			
Abtastung	$\overline{\omega}$ -scan			
Meßbereich	$2.27 - 23.50^{\circ}$, $(-1 < h < 20, -1 < k < 9, -20 < l < 19)$			
Reflexe, gemessen / unabhängig	$4959 / 3840 [R_{int} = 0.049]$			
Reflexe, beobachtet	$2758 > 2\sigma(F_o^{-2})$			
Korrekturen	Untergrund, Lp Empirische Absorptionskorrektur			
	(ψ -scan-Methode, 33 Reflexe, $T_{\min} = 0.10$, $T_{\max} = 0.61$)			
Verfeinerung:				
Verfahren	kleinste Fehlerquadratsumme nach F^2 , volle Matrix			
Daten / Parameter	3840 / 256			
Güte der Anpassung	$S = 1.007^{a}$			
<i>R</i> -Werte $[F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)]$	$R1 = 0.041, wR2 = 0.073^{a}$			
Gewichtschema	$w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.023((F_0^2 + 2F_c^2)/3))^2]$			
Extinktionskoeffizient [XX]	0.0119(8)			
$\Delta \rho \max / \Delta \rho \min$	0.77 eA^{-3} (in der Nähe Ta) / -0.80 eA^{-3}			
$(\Delta / \sigma)_{\rm max}$	0.001			
^{a)} $S = [\Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / (N_{hkl} - N_{parameter})]^{1/2}; R1 = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o ; wR2 = [\Sigma (w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_c^2)^2]^{1/2}]^{1/2}.$				

Tab. II. Kristalldaten, Meßparameter und Angaben zur Verfeinerung der Struktur 20.

Tab. III. Ausgewählte Bindungabstände [Å] und Bindungswinkel $[\degree]$ in **20**.

 $(s, 9H, {}^{t}C_{4}H_{9}); 1,39 (s, 9H, {}^{t}C_{4}H_{9}); 0,59 (s, 6H, SiMe_{2}).$

Ta1-Cl1	2,458(2)	Ta1-Cl2	2,412(2)
Tal-O1	2,431(5)	Ta1-N1	2,010(6)
Ta1-N2	1,752(7)	Ta1-N3	2,303(6)
Si1-O1	1,670(5)	Si1-N1	1,723(7)
Cl1-Ta1-Cl2	89,04(8)	Cl1-Ta1-O1	89,71(13)
Cl2-Ta1-O1	86,27(14)	Cl1-Ta1-N1	155,53(19)
Cl1-Ta1-N2	98,2(2)	Cl1-Ta1-N3	81,48(15)
Cl2-Ta1-N1	96,02(18)	Cl2-Ta1-N2	97,2(2)
Cl2-Ta1-N2	97,2(2)	Cl2-Ta1-N3	166,84(17)
O1-Ta1-N2	171,3(2)	O1-Ta1-N3	84,6(2)
N1-Ta1-N2	104,8(3)	N1-Ta1-N3	89,1(2)
N2-Ta1-N3	93,2(3)	01-Si1-N1	93,5(3)
Tal-Ol-Sil	91,7(2)	Ta1-N1-Si1	106,2(3)
Sil-Nl-Cl	123,8(5)	Tal-N1-C1	129,5(5)
Tal-N2-C2	166,5(6)		

weiter behandeln. Blaßgelbe Kristalle. Ausbeute: 180 mg (35%).

¹H-NMR (C₇D₈, 318 K): 9,59 (breit, 2H, o-py); 7,02 (t, 1H, p-py); 6,68 (t, 2H, m-py); 1,63 (s, 9H, ^{*t*}C₄H₉); 1,40

 $\begin{array}{c} C_{19}H_{38}Cl_2N_3OSiTa~(604,46)\\ Ber.~C~37,76~H~6,34~N~6,95\%,\\ Gef.~C~37,8~H~6,1~N~7,0\%. \end{array}$

Kristallstukturbestimmung von 20

Unter dem Polarisationsmikroskop wurde ein stäbchenförmiger Kristall ausgewählt, der keine erkennbaren Verwachsungen aufwies. Zum Schutz vor Luftfeuchtigkeit verankerten wir ihn vor der Untersuchung in einer dünnwandigen Glaskapillare, die mit trockenem Stickstoff gefüllt war. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die Intensitätsdatensammlung erfolgte bei Raumtemperatur auf einem P4-Diffraktometer der Fa. Siemens, wobei graphitmonochromatisierte MoKα-Strahlung verwendet wurde. Weitere Angaben zur Messung und zur Behandlung der Intensitätsdaten sind Tab. II zu entnehmen, in der auch die Kristalldaten und Informationen zur Strukturverfeinerung aufgeführt sind. Die primäre Strukturlösung in der durch die systematischen Auslöschungen eindeutig bestimmten Raumgruppe P21/c gelang mit direkten Methoden [23]. Das Molekülgerüst wurde über eine anschließende Differenz-Fouriersynthese entwickelt. Im Anschluß an eine Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit vollständiger Matrix lieferte eine weitere Δ F-Synthese die ungefähren Lagen aller Wasserstoffatome. Bei der Endverfeinerung [24] wurden diese in korrigierten, idealisierten Positionen berücksichtigt. Die Veränderung ihrer Ortskoordinaten war dabei an die zugehörigen C-Atome nach dem sogenannten Reitermodell gekoppelt. Die H-Atome der Methylgruppen hatten außerdem die Freiheit, sich um die jeweils benachbarte C-Element-Bindungsachse zu drehen. Der U-_{iso}-Wert wurde für die H-Atome der Methylgruppen beim 1,5-fachen, für die H-Atome der Phenylgruppe beim 1,2-fachen des U_{eq}-Wertes des benachbarten C-Atoms gehalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-133416 angefordert werden.

- [1] F. T. Edelmann, Coord. Chem. Rev. 137, 403 (1994).
- [2] P. J. Stewart, A. J. Blake, P. Mountford, Inorg. Chem. 36, 1982 (1997).
- [3] F. Schrumpf, H. W. Roesky, T. Subrahmanyan, M. Noltemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 583, 124 (1990).
- [4] K. Merzweiler, D. Fenske, E. Hartmann, K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 44b, 1003 (1989).
- [5] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, Z. Naturforsch. 45b, 191 (1990).
- [6] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. S. Sheldrick. Z. Naturforsch. 40b, 1040 (1985).
- [7] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M Davis, Inorg. Chem. 33, 1448 (1994).
- [8] R. G. Kidd, Annu. Rep. NMR Spectrosc. 10A, 1 (1978).
- [9] 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).
- [10] F. Preuss, H. Becker, H. J. Häusler, Z. Naturforsch. 42b, 881 (1987).
- [11] M. R. Churchill, H. J. Wasserman, Inorg. Chem. 21, 223 (1982).
- [12] Y. W. Chao, P. A. Wexter, D. E. Wigley, Inorg. Chem. 28, 3860 (1989).

- [13] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. H. Abdul Malik, A. J. Nielson, G. B. Chota Yun, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1984**, 1069.
- [14] K. Hagen, C. J. Holwell, D. A. Rice, J. D. Rumnacles, Inorg. Chem. 31, 4733 (1992).
- [15] F. Preuss, L. Ogger, Z. Naturforsch. 37b, 957 (1982).
- [16] J. Sundermeyer, J. Putterlik, M. Foth, J. S. Field, N. Ramesar, Chem. Ber. **127**, 1201 (1994).
- [17] J. Sundermeyer, S. Schmidt, J. Organomet. Chem. 472, 127 (1994).
- [18] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, J. Organomet. Chem. 388, 21 (1990).
- [19] R. T. Boere, R. T. Oakley, R. W. Reed, J. Organomet. Chem. 331, 161 (1987).
- [20] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, J. Organomet. Chem. 308, 119 (1986).
- [21] M. Veith, R. Rüsler, J. Organomet. Chem. 229, 131 (1982).
- [22] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, Z. Naturforsch. **39b**, 1510 (1984).
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1985).
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1997).

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services Authenticated Download Date | 7/27/15 10:28 PM