

Alkylvanadium(V)-Verbindungen

Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchungen

Alkylvanadium(V) Compounds

Synthesis and NMR Spectroscopic Studies

Fritz Preuss* und Lothar Ogger

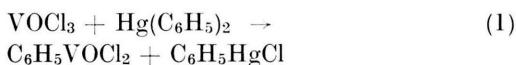
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **37b**, 957–964 (1982); eingegangen am 15. Februar 1982

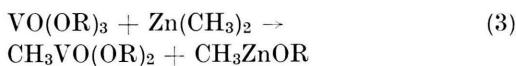
Alkylvanadium(V) Compounds, Preparation, NMR Spectra

The compounds $\text{Li}[^n\text{C}_4\text{H}_9\text{VO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3]$, $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{V(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{V(OSiMe}_3)_2$ and $\text{V(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$ have been prepared by reaction of esters VO(OR)_3 ($\text{R} = ^n\text{C}_4\text{H}_9$, SiMe_3) with lithium alkyls. $\text{RVO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ species are not formed by direct alkylation of $\text{VO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$ with LiR ; albeit in small yields, these compounds ($\text{R} = \text{CH}_3$, CH_2SiMe_3) can be synthesized however from $\text{VO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$. The ^{51}V , ^1H and ^{13}C NMR spectra of the vanadium(V) and vanadium(IV) compounds are discussed; the constants of ^{51}V , ^1H and ^{51}V , ^{13}C coupling have been determined.

Bisher sind nur wenige σ -Vanadium(V)-organyle bekannt: $\text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2$ [1], $\text{C}_6\text{H}_5\text{VO(O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2$ [2], $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$ (**1**) [3] und $\text{CH}_3\text{VO(OR)}_2$ mit $\text{R} = ^s\text{C}_4\text{H}_9$, $^t\text{C}_4\text{H}_9$, $^i\text{C}_3\text{H}_7$ [4, 5]. Die Phenylverbindungen sind gemäß Gl. (1, 2) zugänglich:



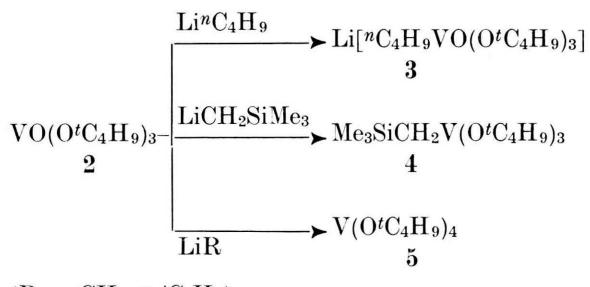
1 lässt sich gewinnen durch Umsetzung von VOCl_3 mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ oder durch Luftoxidation von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_4\text{V}$. Die Methylverbindungen werden erhalten bei der Einwirkung von Zinkdimethyl auf Orthovanadionsäureester:



Mit Ausnahme der stabilen Trimethylsilylmethyl-Verbindung **1** sind die übrigen Verbindungen nur bei tieferer Temperatur längere Zeit unzersetzt haltbar. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von σ -Vanadium(V)-organylen liegen begründet einerseits in der geringen thermischen Stabilität dieser metallorganischen Verbindungen, andererseits in dem starken Reduktionsvermögen der Organyle-Reagenzien MR_n gegenüber Vanadium(V).

Darstellung der Verbindungen

Der Orthovanadionsäure-tri-*tert*-butylester $\text{VO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ist infolge des starken + I-Effektes der *tert*-Butylgruppe der redoxstabilste Vertreter der Vanadionsäureester und daher zur Organylie rung am ehesten geeignet. Die Umsetzung mit über schüssigem Lithiumalkyl ($\text{R} = ^n\text{C}_4\text{H}_9$, $^t\text{C}_4\text{H}_9$, CH_3 , CH_2SiMe_3) in *n*-Hexan führt zu rotvioletten Alkylvanadat(V)-Komplexen, wobei in reiner Form $\text{Li}[^n\text{C}_4\text{H}_9\text{VO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ isoliert werden konnte. Daneben wird stets Reduktion des Vanadium(V) beobachtet. Aus Reaktionsmischungen mit LiR : Ester < 1 lässt sich das tiefblaue, bereits über VCl_4 zugängliche Vanadium(IV)-alkoxid $\text{V(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$ [6, 7] gewinnen.

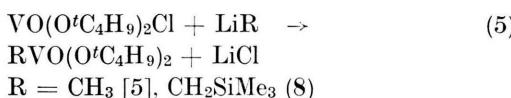
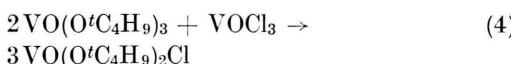


($\text{R} = \text{CH}_3$, $^n,t\text{C}_4\text{H}_9$)

Vergleichsweise reagiert der Trimethylsilylester $\text{VO(OSiMe}_3)_3$ mit überschüssigem LiCH_3 unter Reduktion zu $(\text{CH}_3)_2\text{V(OSiMe}_3)_2$ (**6**). Vanadium(IV)-organyle $\text{R}_2\text{V(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ sind bekannt [6]; Versuche

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Fritz Preuss, 0340-5087/82/0800-0957/\$ 01.00/0

zur Darstellung von $\text{RV}(\text{OR}')_3$ durch Organylierung von Vanadium(IV)-Verbindungen waren dagegen erfolglos [5, 6]. Alkylvanadium(V)-Verbindungen $\text{RVO(O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ sind aus **2** und LiR nicht darstellbar. Nachdem uns erstmals die Isolierung des Chloroesters **7** gelungen ist, konnten wir bei tieferer Temperatur die Methyl- und Trimethylsilylmethylverbindung in geringerer Ausbeute synthetisieren:



4, **6** und **8** sind mit Kohlenwasserstoffen und Ether mischbare Flüssigkeiten, in Lösung monomer und werden von Luftsauerstoff rasch unter Braunfärbung zersetzt, wobei die Dimethylverbindung **6** sich an der Luft spontan entzündet. Im Gegensatz zu **8** (thermisch stabil bis 60 °C) sind **4** und **6** nur unterhalb 0 °C längere Zeit unzersetzt haltbar. Bei der Hydrolyse von **4** und **6** werden die Alkylgruppen quantitativ in Form von Tetramethylsilan bzw. Methan abgespalten, während **8** mit H_2O langsam ohne erkennbare Gasentwicklung zu einer braunschwarzen Masse reagiert.

Die Oxidationsstufe +5 des Vanadiums in **3** wird durch den gemessenen Diamagnetismus bestätigt. Obwohl der *n*-Butylligand in β -Stellung zum Metallatom eine CH_2 -Gruppe enthält, zeigt der Alkylkomplex eine hohe thermische Stabilität; erst oberhalb 100 °C erfolgt im Argonstrom Zersetzung unter Bildung von **5** und *tert*-Butanol. Offenbar ist die β -Eliminierung von Buten-(1) aus sterischen Gründen blockiert. Ein weiteres Beispiel für eine thermisch stabile *n*-Butylvanadium-Verbindung ist bekannt [8]: ${}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{V}(\text{NEt}_2)_3$ (bis 120 °C stabil). **3** ist gegenüber Luftsauerstoff sehr reaktiv (starke Rauch- und Wärmeentwicklung), unlöslich in Kohlenwasserstoffen, Benzol, Toluol und Ether sowie löslich in THF und Methanol unter Grünfärbung und Reduktion. Unerwartet und vermutlich sterisch bedingt ist das Verhalten gegenüber *tert*-Butanol; nach 1-stdg. Kochen am Rückfluß (82 °C) läßt sich der Komplex **3** unzersetzt zurückgewinnen. Von Wasser und verdünnter Schwefelsäure wird er dagegen unter stürmischer Gasentwicklung (*n*-Butan) angegriffen; die entstehenden Lösungen sind farblos (pH = 12, unlöslicher braunschwarzer

Bodenkörper) bzw. grün, was in beiden Fällen eine teilweise Reduktion des Vanadins(V) anzeigt.

In den IR-Spektren der Alkylverbindungen **3**, **4**, **8** und der Alkoxide **2**, **5** tritt eine starke, breite Bande im Bereich 980–940 cm⁻¹ auf, die allgemein $\delta_{\text{rock}}(\text{CH}_3)$ der *tert*-Butylgruppe zugeordnet wird. Die Oxovanadium-Verbindungen **2**, **3**, **8** sowie $\text{VO(OSiMe}_3)_3$ (**9**) zeigen außerdem eine starke Valenzabsorption $\gamma(\text{V=O})$ um 1000 cm⁻¹, die erwartungsgemäß in den IR-Spektren von **4**, **5** und **6** fehlt. Die Zuordnung der starken Bande bei 955 cm⁻¹ zur (V=O)-Valenzschwingung in **2** durch andere Autoren [9] ist daher fragwürdig. In den bekannten σ -Vanadium(V)-organylen und $\text{RV}(\text{NEt}_2)_3$ [8] werden Banden um 550 cm⁻¹ der Valenzschwingung $\gamma(\text{V-C})$ zugeschrieben. Nach Vergleich mit den IR-Spektren der Alkoxide **2**, **5** und **9** im Bereich 600–500 cm⁻¹ lassen sich nur die schwachen Banden bei 594 cm⁻¹ (**6**) und 518 cm⁻¹ (**8**) als $\gamma(\text{V-C})$ identifizieren.

⁵¹V-NMR-Spektren

⁵¹V-NMR-Daten über σ -Vanadium(V)-organylen und Vanadium(IV)-Verbindungen sind bislang nicht bekannt.

Die geringen Halbwertsbreiten der Signale (Tab. I) sind auf eine hohe Molekülsymmetrie der Verbindungen zurückzuführen, die dem linienverbreiternden Einfluß der Quadrupolrelaxation des ⁵¹V-Kerns entgegenwirkt. Auch die paramagnetischen d¹-Verbindungen **4** und **5** liefern scharfe und intensive ⁵¹V-Resonanzen, während offenbar das Feld des ungepaarten Elektrons in **6** die Relaxation des Vanadiumkerns derart beschleunigt, daß es nicht mehr zur Ausbildung eines Signals kommt. Bei der äußerst reaktiven Verbindung **10** sind Anteile paramagnetischer Zersetzungsprodukte vermutlich der Grund für die große Halbwertsbreite des Signals. In der Reihe $\text{VO}(\text{OR})\text{Cl}_2$, $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$ und $\text{VO}(\text{OR})_3$ wird erwartungsgemäß [10] eine Abnahme der δ -Werte in Abhängigkeit von der zunehmenden Elektronendichte am Vanadiumatom beobachtet. Auffallend ist dagegen die beträchtliche Tieffeldverschiebung der Signale der Alkylverbindungen $\text{R}'\text{VO}(\text{OR})_2$ im Vergleich zu den Chlоро-alkoxiden $\text{VO}(\text{OR})_2\text{Cl}$.

In den ⁵¹V-NMR-Spektren von **4** und **8** erscheint ein Singulett, das nach einer mathematischen Verschärfung der Linienbreite (Gauss-Multiplikation) zu einem 1:2:1-Triplett wird und eine Kopp-

Tab. I. ^{51}V -NMR-Signale (protonengekoppelt, C_6D_6 , 298 °K).

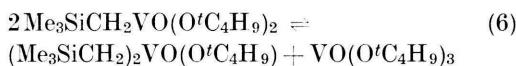
Verbindung	δ [ppm] ^a	$A\gamma_{1/2}$ [Hz]	Kopplung
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (8)	—210 ^b	40	$^2J_{51\text{V},1\text{H}} = 13,7$ Hz
$\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{V}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (4)	—211 ^b	40	$^2J_{51\text{V},1\text{H}} = 12,2$ Hz
$\text{CH}_3\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (11)	—236	40	$^1J_{51\text{V},13\text{C}} = 118$ Hz ^c
$\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ (7)	—539	24	
$\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_3$ (2)	—677	12	
$\text{V}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (5)	—678	18	
$\text{VO}(\text{OSiMe}_3)_3$ (9)	—709	17	
$\text{CH}_3\text{VO}(\text{O}'\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (10)	—212 ^d	246	
$\text{VO}(\text{O}'\text{C}_3\text{H}_7)\text{Cl}_2$ (13)	—309	15	
$\text{VO}(\text{O}'\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}$ (14)	—506	15	
$\text{VO}(\text{O}'\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (12)	—641	16	

^a Singulett, externer Standard: VOCl_3 ($\delta = 0$); ^b Triplet (nach Gauss-Multiplikation); ^c aus dem Abstand der ^{13}C -Satelliten im $^{51}\text{V}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; ^d gemessen bei 283 °K.

lung des ^{51}V -Kerns mit den Methylenprotonen der Me_3SiCH_2 -Gruppe anzeigt. Kürzlich fanden Rehder *et al.* [11] eine H,V-Kopplung im ^{51}V -Spektrum des Hydridokomplexes $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VH}(\text{CO})_3]^-$ (Dublett, $A\gamma_{1/2} = 60$ Hz, $^1J_{51\text{V},1\text{H}} = 20,3$ Hz). Im protonengekoppelten ^{51}V -NMR-Spektrum der Methylverbindung **11** ist dagegen nach Verstärkung, Spaltung und Gauss-Multiplikation des Singulett-Signals keine Aufspaltung zum Quartett sichtbar. Das protonenentkoppelte Spektrum enthält ^{13}C -Satelliten im Abstand von jeweils 59 Hz zum ^{51}V -Signal, die auf eine C,V-Kopplung hinweisen. Die Kopplungskonstante $^1J_{51\text{V},13\text{C}} = 118$ Hz bestätigt die Literaturangaben [12, 13] über C,V-Kopplungskonstanten (116 Hz) aus den ^{51}V - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$.

^1H -NMR-Spektren

Wegen der starken Beschleunigung der Protonenrelaxation durch paramagnetische Zentren konnten nur ^1H -NMR-Spektren der diamagnetischen Alkylvanadium(V)-Verbindungen aufgenommen werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**8**) zeigt in d_8 -Toluol zwei Signale der SiMe_3 - und $^t\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppe bei 0,23 bzw. 1,36 ppm im Verhältnis 1:2 (Tab. II). Drei intensitätsschwache Signale bei 0,19 und 1,24 ppm im Verhältnis 2:1 sowie 1,41 ppm gehören zu Dismutationsprodukten von **8**:



Eine Methylenprotonenresonanz ist erst nach Verstärkung des Spektrums zu erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum (C_6D_6 , verstärkt) erscheint bei 2,0 ppm

ein plateauförmiges, breites Resonanzsignal mit erhöhten Rändern und ohne Feinstruktur ($A\gamma_{1/2} \approx 85$ Hz); die abgeschätzte Kopplungskonstante $^2J_{1\text{H},51\text{V}}$ (Division der Halbwertsbreite des nicht aufgelösten Multipletts durch die um 1 verminderte Zahl der erwarteten Linien) beträgt 12 Hz. In C_7D_8 verdecken Lösungsmittelsignale bei Raumtemperatur den bei tieferem Feld liegenden Plateaurand. Durch Temperaturniedrigung wird die Quadrupolrelaxation des koppelnden ^{51}V -Kerns beschleunigt. Gemäß der Theorie [14] verschmäler sich das Methylenprotonen-Multiplett mit sinkender Temperatur und wird zu einem Singulett, das trotz störender C_7D_8 -Signale deutlich erkennbar ist. Ähnlich breite, nicht aufgelöste Multipletts (V,H-Kopplungen) wurden in den ^1H -NMR-Spektren von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$ ($\delta = 2,5$ ppm) [3], $[(h^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{V}(\text{CO})_3]$ [15] $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VH}(\text{CO})_3]^-$ [11] beobachtet.

Die Methylprotonen in $\text{CH}_3\text{VO}(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**11**) und $\text{CH}_3\text{VO}(\text{O}'\text{C}_3\text{H}_7)_2$ (**10**) zeigen bei tiefer Temperatur ein Singulett, das bei Temperaturerhöhung zu einem Buckel abflacht und verschwindet (**11**) bzw. zu einem flachen Plateau wird (**10**); im verstärkten ^1H -NMR-Spektrum von **11** wird mit steigender Temperatur trotz Überlagerung durch die $^t\text{C}_4\text{H}_9$ -Resonanz ein symmetrisches, plateauförmiges Signal ($A\gamma_{1/2} \approx 82$ Hz) sichtbar (Tab. II). Thiele *et al.* [4, 5] fanden für die VCH_3 -Protonen nur Singulette (C_6H_6 , keine Temperatur-Daten).

^{13}C -NMR-Spektren

^{13}C -NMR-Spektren der Vanadinsäureester **2** und **12** sind bekannt [9, 16]; ^{13}C -NMR-Daten über

Alkylvanadium(V)- und Vanadium(IV)-Verbindungen liegen dagegen nicht vor. Die Signale der tertiären und quartären C-Atome (VOC) sind breit und zeigen bei Raumtemperatur eine nicht aufgelöste Multiplettstruktur, die auf eine V,C-Kopplung zurückzuführen ist (vgl. Tieftemperatur-Spektrum von 8). Aus der Halbwertsbreite ($\Delta\gamma_{1/2} = 24-37$ Hz) lässt sich für die Alkoxide, Chlороalkoxide und 11 (Tab. III) eine Kopplungskonstante $^2J_{13C,51V}$ von 3-5 Hz abschätzen.

Im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum von 8 erscheint bei tiefer Temperatur das Signal des quartären C-Atoms der *tert*-Butoxogruppe als Sin-

gulett, das sich mit steigender Temperatur gemäß der Theorie [14] durch Abnahme der Quadrupolrelaxation des koppelnden ^{51}V -Kerns zu einem nicht aufgelösten Multiplett verbreitert. Im unverstärkten Spektrum ist bei 183 °K die Resonanz der am Vanadium gebundenen CH_2 -Gruppe nur durch eine schwach erhöhte Grundlinie im Bereich 60 ppm sichtbar (Abb. 1A). Nach Verstärkung dieses Spektrums beobachtet man bei 63,3 ppm ein breites Singulett, das sich mit Erhöhung der Temperatur zu einem Plateau ohne erkennbare Feinstruktur (Abb. 1B) entwickelt. Wird bei Raumtemperatur die Akkumulationsrate erheblich gesteigert und das

Tab. II. ^1H -NMR-Signale (C_7D_8 , TMS intern) von Alkylvanadium(V)-alkoxiden.

Verbindung R = CH_3	Temperatur [°K]	δ [ppm] ^a SiR	CR	VCH	VOCH	Kopplung
$\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{OCR}_3)_2$ (8)	193	0,31	1,39	2,05		
	273	0,23	1,35			
	298	0,23	1,36			
	323	0,20	1,35			
	298 ^b	0,27	1,38	2,0 ^c		$^2J_{1\text{H},51\text{V}} \approx 12$ Hz ^d
$\text{RVO}(\text{OCR}_3)_2$ (11)	183		1,34	1,58		
	203		1,34			
	263		1,33			
	298		1,33			
	373		1,32	1,32 ^c		$^2J_{1\text{H},51\text{V}} \approx 12$ Hz ^d
$\text{RVO(OCHR}_2)_2$ (10)	193		1,26 ^e	1,53	4,88 ^f	
	273		1,28 ^e	1,5 ^c	4,87 ^f	

^a Singulett; ^b gemessen in C_6D_6 ; ^c Zentrum des Plateaus (Multiplett); ^d aus $\Delta\gamma_{1/2}(\text{VCH})$; ^e Dublett; ^f Multiplett (nicht ausgelöst).

Tab. III. ^{13}C -NMR-Signale (protonenentkoppelt, C_6D_6 , TMS intern).

Verbindung R = CH_3	Temperatur [°K]	δ [ppm] SiR	CR	VC	VOC	Kopplung
$\text{VO(OSiR}_3)_3$ (9)	298	1,1				$^1J_{13\text{C},29\text{Si}} = 60$ Hz ^b
$\text{VO}(\text{OCR}_3)_2\text{Cl}$ (7)	298		30,7		91,1 ^c	
$\text{VO}(\text{OCR}_3)_3$ (2)	298		31,4		84,1 ^c	
$\text{V}(\text{OCR}_3)_4$ (5)	298		31,4		83,6 ^c	
$\text{VO(OCHR}_2)\text{Cl}_2$ (13)	298		25,0		88,1 ^c	
$\text{VO(OCHR}_2)_2\text{Cl}$ (14)	298		25,1		88,2 ^c	
$\text{VO(OCHR}_2)_3$ (12)	298		25,7		81,8 ^c	
$\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{OCR}_3)_2$ (8)	298	1,2	31,6		84,4 ^c	
	183 ^a	1,2	31,6	63,3	84,5	$^1J_{13\text{C},51\text{V}} = 112$ Hz
	298 ^a	1,3 ^b	31,7	^d	84,4 ^c	$^1J_{13\text{C},29\text{Si}} = 51$ Hz ^b
$\text{R}_3\text{SiCH}_2\text{V}(\text{OCR}_3)_3$ (4)	298	1,2	31,5		84,0 ^c	$^2J_{13\text{C},51\text{V}} \approx 5$ Hz ^e
$\text{R}_2\text{V}(\text{OSiR}_3)_2$ (6)	298	—1,6				$^2J_{13\text{C},51\text{V}} \approx 11$ Hz ^e
$\text{RVO}(\text{OCR}_3)_2$ (11)	183 ^a		31,7	42,7	84,5	
$\text{RVO(OCHR}_2)_2$ (10)	203 ^a		26,0	44,5 ^f	81,2	$^1J_{13\text{C},51\text{V}} \approx 114$ Hz ^g

^a Gemessen in C_7D_8 ; ^b aus dem Abstand der ^{29}Si -Satelliten; ^c Multiplett (nicht aufgelöst); ^d Oktett (vgl. Abb. 1); ^e aus $\Delta\gamma_{1/2}(\text{VOC})$; ^f Zentrum des Plateaus (Multiplett bzw. Singulett (173 °K)); ^g aus $\Delta\gamma_{1/2}(\text{VC})$.

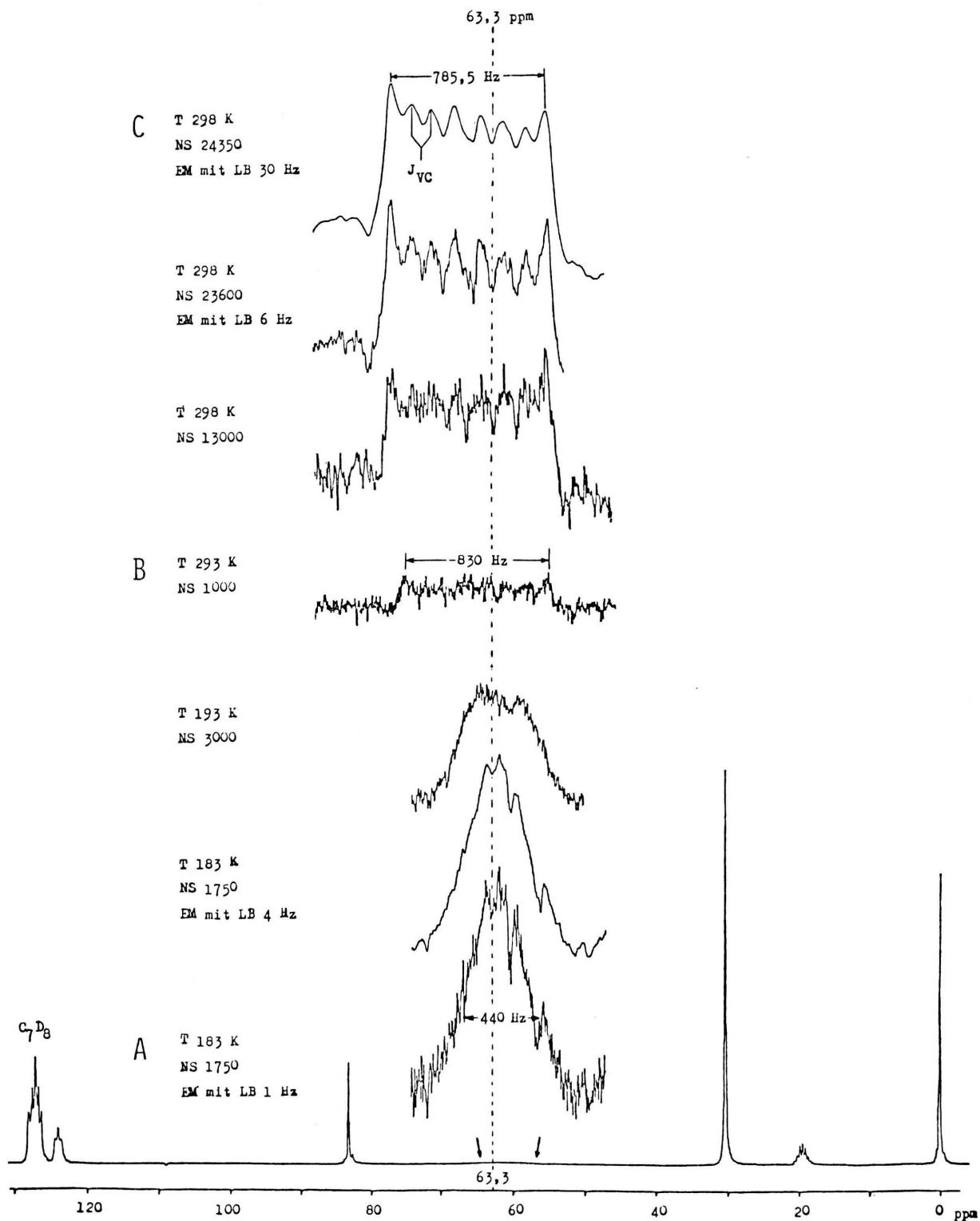


Abb. 1. $^{13}\text{C}-\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (**8**) in C_7D_8 ($183\text{ }^\circ\text{K}$) mit dem verstärkten CH_2 -Signal bei verschiedenen Temperaturen und Akkumulationsraten.

Signal danach einer mathematischen Behandlung (Exponential-Multiplikation mit gewählter "line broadening") unterzogen, entsteht ein Oktett (Abb. 1C) mit einer Kopplungskonstanten $^1J_{13C,51V} = 112$ Hz, deren Wert gut übereinstimmt mit den gefundenen V,C-Kopplungen in $[V(CO)_6]^-$ [12, 13] und $CH_3VO(O'C_4H_9)_2$ (Tab. I).

Im protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum (C_7D_8) von 8 erscheinen die Methylgruppen am Si-Atom und quartären C-Atom jeweils als Quartett mit $^1J_{13C,1H} = 121$ bzw. 127 Hz. Nach Spreizung und Gauss-Multiplikation zeigt das Quartett aus der *tert*-Butylgruppe eine Feinstruktur; durch Wechselwirkung der Methyl-C-Atome mit den Protonen der anderen 2 Methylgruppen wird jede Quartettlinie zu einem Septett mit $^3J_{13C,1H} = 4$ Hz aufgespalten. Die δ -Werte der ^{13}C -Resonanzen von 8 und der paramagnetischen d¹-Verbindung 4 sind identisch (Tab. III); allerdings wird die Spin-Gitter-Relaxation durch das paramagnetische Zentrum derart beschleunigt, daß eine ^{13}C -Resonanz der Methylengruppe in 4 nicht mehr beobachtet werden kann. Dies trifft auch für die an das Vanadin gebundenen Methylgruppen in 6 zu. Im protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum von 4 werden beide Methylsignale zu Quartetts mit den gleichen Kopplungskonstanten wie in 8.

Die ^{13}C -Signale der am Vanadin gebundenen Methylgruppen in 10 und 11 verhalten sich in der Beobachtung ähnlich wie das ^{13}C -Signal der Methylengruppe in 8. Bei tieferer Temperatur werden nach Verstärkung des Spektrums ebenfalls Singulets registriert, die sich mit steigender Temperatur infolge V-C-Kopplung zu einem plateauförmigen Signal ohne Feinstruktur entwickeln und teilweise wegen der kopplungsbedingten Verbreiterung mit den Methylsignalen der Isopropyl- bzw. *tert*-Butylgruppe zusammenfallen. Dieser Störeffekt ist so groß, daß bei Raumtemperatur trotz Exponential-Multiplikation der Signale nur bei 10 eine unvollständige Aufspaltung zum Oktett sichtbar wird.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in einer Argon-Atmosphäre, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molsieb 5 Å, durchgeführt (Schlenk-Technik, Trockenbox). Die Lösungsmittel werden ketyliert. Die Ester $VO(OR)_3$ und $VO(OSiMe_3)_3$ werden aus V_2O_5 und ROH [17] bzw. NH_4VO_3 und $HNSiMe_3(O'C_4H_9)$ [18] gewonnen. Die Chloroester 13

und 14 sind aus $VOCl_3$ und 12 durch Kommutierung zugänglich [19]. $CH_3VO(OR)_2$ werden nach Literaturangaben [4, 5] dargestellt, wobei die Reaktionszeit 12 h beträgt (11).

Darstellung der Verbindungen

Lithium-oxo-tris(*tert*-butoxo)-n-butylvanadat (V) (3)

Unter Rühren werden bei 0 °C 50 ml 1,6 M *n*-hexanische Lithium-n-butyl-Lösung (80 mmol) innerhalb 20 min zu 9,15 g $VO(O'C_4H_9)_3$ (2) in 80 ml *n*-Hexan (32 mmol) getropft. Das schwarze Reaktionsgemisch wird ohne Kühlung 60 min gerührt und anschließend im Reaktionsgefäß 10 min bei 4500 U/min zentrifugiert. Dabei setzt sich ein feinverteilter dunkler Niederschlag ab. Die Mutterlauge wird abgedrückt und der Niederschlag mit 80 ml *n*-Hexan aufgeschlämmt und zentrifugiert. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt (10–12-mal), bis die Waschflüssigkeit nur noch schwach blaugrün gefärbt ist und mit Wasser einen pH-Wert 8 aufweist. Nach dem letzten Aufschlämmen wird das Hexan i. Vak. abgezogen und die rotviolette, kristalline Verbindung 60 min bei 20 °C/10⁻³ Torr getrocknet. Ausbeute: 2,46 g (22%). IR (Nujol): $\gamma(V=O) 1035/1015\text{ cm}^{-1}$ (m); $\delta(CH_3) 950\text{ cm}^{-1}$ (st, br).

Tetrakis(*tert*-butoxo)-vanadium(IV) (5)

Zu 51 g 2 (178 mmol) in 300 ml *n*-Hexan werden bei Raumtemperatur unter Rühren 67 ml 1,6 M *n*-hexanische Lithium-n-butyl-Lösung (107 mmol) innerhalb 10 min getropft. Aus dem schwarzblauen Reaktionsgemisch wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Anschließend wird langsam bei 150 °C (Badtemperatur)/10⁻¹ Torr über eine 10-cm-Vigreuxkolonne mit Liebigkühler destilliert, wobei die Kolonne und der Übergang auf 100 °C beheizt werden. Das Rohdestillat (32 g) wird zur Entfernung von 2 – eine destillative Trennung von 2 und 5 ist nicht möglich – nach Verdünnen mit 50 ml *n*-Hexan tropfenweise mit 6 ml Lithium-n-butyl-Lösung (vgl. oben) versetzt und der rotviolette Niederschlag (3) über eine G 4-Fritte abgetrennt. Es wird i. Vak. nach Abziehen des Hexans über eine nicht beheizte, isolierte 20-cm-Vigreuxkolonne destilliert. Der Reinigungsprozeß wird wiederholt (90 ml *n*-Hexan, 7 ml $Li^nC_4H_9$ -Lösung, 5-stdg. Rühren) und der Rückstand schließlich bei einer Badtemperatur von 100–110 °C rektifiziert. Tiefblaue Flüssigkeit; Sdp. 51 °C/10⁻¹ Torr. Ausbeute: 8,9 g (15%). IR (Film/KBr): $\delta(CH_3) 940\text{ cm}^{-1}$ (st, br).

Lithium-trimethylsilylmethyl [20]

Die Literaturvorschrift wurde abgewandelt. Man raspelt 1,5 g Stangenlithium (216 mmol) im Ar-Gegenstrom in einen Reaktionskolben und gibt 100 ml *n*-Hexan dazu. Innerhalb 1 h wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 6,6 g Me_3SiCH_2Cl (54 mmol) in 30 ml *n*-Hexan zugetropft. Nach

5-stdg. Rühren bei 50–60 °C wird das violette Gemisch zentrifugiert und noch einmal über eine G 4-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das gelbliche Rohprodukt in wenig warmem *n*-Hexan umkristallisiert (24 h bei —30 °C stehen lassen). Die farblosen Nadeln werden zweimal mit wenig kaltem *n*-Hexan (—30 °C) gewaschen und 4 h bei Raumtemperatur und 10^{−3} Torr getrocknet. Ausbeute: 3,6 g (71%).

Tris(tert-butoxo)-trimethylsilylmethylvanadium(IV) (4)

Zu 5,0 g **2** (17,5 mmol) in 75 ml *n*-Hexan werden unter Rühren bei —70 °C innerhalb 30 min 4,1 g LiCH₂SiMe₃ (44 mmol) in 45 ml *n*-Hexan getropft, wobei sich die Reaktionsmischung langsam von Braungelb nach Schwarz verfärbt. Man röhrt 60 min bei —70 °C, entfernt das Kühlbad und röhrt weitere 90 min. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt eine schwarze, pastöse Masse zurück, aus der sich bei einer Badtemperatur von 100–110 °C und 10^{−3} Torr eine blaugrüne Flüssigkeit in eine Kühlfalle (—78 °C) ziehen lässt. Anschließend wird das Rohprodukt (1,1 g) bei 95–100 °C (Badtemperatur) zügig über eine isolierte 7-cm-Vigreuxkolonne destilliert (längereres Heizen führt zur Zersetzung!). Grüne Flüssigkeit; Sdp. 69–71 °C/10^{−1} Torr. Ausbeute: 0,95 g (15%). IR (Film/KBr): δ(CH₃) 948 cm^{−1} (sst, br).

Bis(trimethylsiloxy)-dimethyl-vanadium(IV) (6)

Zu einer Suspension von 3,0 g Lithiummethyl (136 mmol) in 250 ml *n*-Hexan werden unter Rühren innerhalb 30 min bei —78 °C tropfenweise 9,7 g VO(OSiMe₃)₃ in 100 ml *n*-Hexan (29 mmol) gegeben. Man röhrt 2 h bei dieser Temperatur, entfernt das Kühlbad und röhrt weitere 3 1/2 h, wobei sich die Farbe der Reaktionsmischung von Blauviolett über Grünschwarz nach Rotviolett ändert. Durch Zentrifugieren wird vom nicht umgesetzten Lithiummethyl abgetrennt und das Hexan i. Vak. bei 10 bis 15 °C abgezogen. Anschließend wird der rotviolette, pastöse Rückstand langsam bei 10^{−3} Torr auf 110 °C erhitzt (Aufschäumen!) und die flüchtige Verbindung in eine Kühlfalle (—78 °C) gezogen. Das Rohprodukt (1,5 g) wird bei 70–75 °C (Badtemperatur) über eine isolierte 10-cm-Vigreuxkolonne mit Liebig-kühler destilliert. Rotviolette Flüssigkeit; Sdp. 57 bis 58 °C/9 Torr. Ausbeute: 1,3 g (17%).

Chloro-bis(tert-butoxo)-oxovanadium(V) (7)

8,7 g VOCl₃ (0,05 mmol) werden bei 0 °C unter Rühren zu 28,6 g **2** (0,1 mol) in 50 ml Ether getropft. Nach 15 min Rühren wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand bei 50–55 °C (Badtemperatur) und 10^{−4} Torr destilliert. Evtl. ist ein nochmaliges Umdestillieren notwendig. Gelbe Flüssigkeit; Sdp. 45 °C/10^{−4} Torr. Ausbeute: 15 g (41%).

Oxo-bis(tert-butoxo)-trimethylsilylmethylvanadium(V) (8)

Zu 10,15 g **7** (41 mmol) in 100 ml *n*-Pentan werden bei —78 °C unter Rühren innerhalb 30 min 3,95 g LiCH₂SiMe₃ (42 mmol) in 50 ml *n*-Pentan getropft. Man röhrt 1 h bei dieser Temperatur und trennt ausgefallenes LiCl über eine G 4-Fritte in der Kälte ab. Anschließend wird das Lösungsmittel bei —25 °C i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 100 °C (Badtemperatur) und 10^{−3} Torr aus dem Reaktionsgefäß direkt in eine Kühlfalle (Trockeneis!) destilliert. Das grünliche Rohprodukt (9 g) wird über eine 10-cm-Vigreuxkolonne bei 60 °C (Badtemperatur) und 10^{−1} Torr fraktioniert. Die 1. Fraktion (40–42 °C) wird verworfen. Die 2. Fraktion (42–43 °C) wird noch einmal der fraktionierten Destillation unterworfen und dieser Prozeß mit dem höhersiedenden Anteil wiederholt. Besitzt die Flüssigkeit danach noch einen Grünton, wird über ein spitzwinkliges Verbindungsstück in einen anderen Kolben umdestilliert. Gelbe Flüssigkeit; Sdp. 42 °C/10^{−1} Torr. Ausbeute: 2,55 g (21%). IR (Film/KBr): γ(V=O) 1010 cm^{−1} (st); δ(CH₃) 977 cm^{−1} (sst, br).

Oxo-bis(tert-butoxo)-methyl-vanadium(V) (11)

Zu 8,5 g **7** (34 mmol) in 100 ml *n*-Pentan werden bei —78 °C unter Rühren innerhalb 30 min 0,82 g LiCH₃ (37 mmol) in 80 ml Ether getropft. Man röhrt 1,5 h bei dieser Temperatur und trennt ausgefallenes LiCl über eine G 4-Fritte in der Kälte ab. Anschließend wird das Lösungsmittel bei —20 °C i. Vak. entfernt und der Rückstand bei Raumtemperatur und 10^{−4}–10^{−5} Torr direkt in eine Kühlfalle (Trockeneis!) destilliert. Das braune Rohprodukt (4 g) wird über ein Kriegerohr in eine gekühlte Vorlage umdestilliert. Gelbbraune Flüssigkeit; Sdp. 48 °C/10^{−2} Torr. Ausbeute: 0,5 g (7%).

Tab. IV. Analysendaten.

Verbindung		V	C	H	Li
3 C ₁₆ H ₃₆ LiO ₄ V (350,34)	Ber. 14,54 Gef. 14,5	54,85 54,6	10,36 10,2	1,98 2,04	
4 C ₁₆ H ₃₈ O ₃ SiV (357,50)	Ber. 14,25 346 Gef. 14,0	53,76 53,6	10,71 10,3		
5 C ₁₆ H ₃₆ O ₄ V (343,40)	Ber. 14,83 331 Gef. 14,8	55,96 55,7	10,57 10,4		
6 C ₈ H ₂₄ O ₂ Si ₂ V (259,39)	Ber. 19,64 255 Gef. 19,3	37,04 37,3	9,33 8,98		
7 C ₈ H ₁₈ ClO ₃ V (248,61)	Ber. 20,49 Gef. 20,5				
8 C ₁₂ H ₂₉ O ₃ SiV (300,39)	Ber. 16,96 275 Gef. 17,0	47,98 47,9	9,73 9,58		
11 C ₉ H ₂₁ O ₃ V (228,20)	Ber. 22,32 Gef. 22,0	47,41 47,1	9,28 9,09		

Analytisches

Die Bestimmung des Vanadiums(V) – sofern erforderlich, wird zuvor mit einigen Tropfen Perhydrol bei pH = 5,5 oxidiert und das überschüssige H₂O₂ verkocht – erfolgt ferrometrisch in schwefelsaurer, phosphorsäurehaltiger Lösung unter Verwendung von Natrium-N-methyl-diphenylamin-*p*-sulfonat als Redoxindikator; C, H wird mikroanalytisch nach bekannten Verfahren, Li flammenphotometrisch bestimmt. Die Molmassen werden kryoskopisch in Benzol ermittelt. Zur volumetrischen Bestimmung der gasförmigen Hydrolyseprodukte der Vanadiumorganyle **4** und **6** wird ein Eudiometer

eingesetzt; über einen Dreiwegehahn werden die in der Gasbürette befindlichen Gase in eine evakuierte Gasküvette gezogen und anschließend IR-spektroskopisch identifiziert. Die IR-Spektren werden in Nujol (Verreibung) oder als Flüssigkeitsfilm mit dem Spektrometer Beckmann IR 20 A aufgenommen. **2**: $\gamma(\text{V}=\text{O})$ 1005 cm⁻¹ (st); $\delta(\text{CH}_3)$ 955 cm⁻¹ (sst, br). **9**: $\gamma(\text{V}=\text{O})$ 1020 cm⁻¹ (st). Die NMR-Spektren werden mit dem Kernresonanzspektrometer Bruker WP 200 registriert. Meßfrequenz [MHz]: 52,61 (⁵¹V); 200 (¹H); 50,28 (¹³C). Abkürzungen (Abb. 1): EM = Exponential-Multiplikation; LB = Linebroadening; NS = Number of scans (Akkumulationsrate); T = °K.

-
- [1] K. H. Thiele, W. Schumann, S. Wagner und W. Brüser, Z. Anorg. Allg. Chem. **390**, 280 (1972).
 - [2] R. Choukroun und S. Sabo, J. Organomet. Chem. **182**, 221 (1979).
 - [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **4**, 533 (1972).
 - [4] K. H. Thiele, B. Adler, H. Grahlert und A. Lachowicz, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 279 (1974).
 - [5] A. Lachowicz und K. H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **431**, 88 (1977).
 - [6] G. A. Razuvayev, V. N. Latyaeva, V. V. Drobotenko, A. N. Linyova, L. J. Vishinskaya und V. K. Cherkasov, J. Organomet. Chem. **131**, 43 (1977).
 - [7] D. C. Bradley und M. L. Mehta, Can. J. Chem. **40**, 1183 (1962).
 - [8] H. O. Fröhlich, Ch. Kälber und V. Stirnweiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 89 (1979).
 - [9] K. Witke, A. Lachowicz, W. Brüser und D. Zeigan, Z. Anorg. Allg. Chem. **465**, 193 (1980).
 - [10] D. Rehder, Z. Naturforsch. **32b**, 771 (1977).
 - [11] U. Puttfarcken und D. Rehder, J. Organomet. Chem. **185**, 219 (1980).
 - [12] P. C. Lauterbur und R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3266 (1965).
 - [13] G. Bodner und L. Todd, Inorg. Chem. **13**, 1335 (1974).
 - [14] M. Suzuki und R. Kubo, Mol. Phys. **7**, 201 (1964).
 - [15] G. Whitesides und H. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. **91**, 2245 (1969).
 - [16] R. Choukroun und D. Gervais, Inorg. Chim. Acta **27**, 163 (1978).
 - [17] W. Prandtl und L. Hess, Z. Anorg. Allg. Chem. **82**, 103 (1913).
 - [18] F. Preuss und W. Towae, Z. Naturforsch. **36b**, 1130 (1981).
 - [19] H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat, Monatsh. Chem. **95**, 292 (1964).
 - [20] W. Connolly und G. Urry, Inorg. Chem. **2**, 645 (1963); H. Lewis und T. Brown, J. Am. Chem. Soc. **92**, 4664 (1970).