

# ***tert*-Butylimino- $\sigma$ -Organovanadium(V)-Verbindungen Darstellung und NMR-spektroskopische Untersuchungen**

*tert*-Butylimino- $\sigma$ -Organovanadium(V) Compounds  
Synthesis and NMR Spectroscopic Studies

Fritz Preuss\* und Harald Becker

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **41b**, 185–190 (1986); eingegangen am 11. Oktober 1985

$\sigma$ -Organovanadium(V) Compounds, Preparation, NMR Spectra

The compounds  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , Mes) and  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VMes}_2(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)$  have been prepared by reaction of *tert*-butyliminovanadium(V) chlorides with  $\text{LiR}$ ;  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)$  and  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , Mes) could only be characterized by NMR spectroscopy. The  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$  and  ${}^{51}\text{V}$  NMR spectra are discussed; the constants of  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  coupling have been determined.

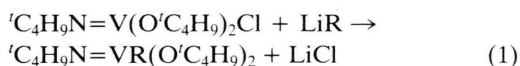
An Alkyl- und Arylverbindungen des Vanadiums(V) sind bekannt:

$\text{CH}_3\text{VO}(\text{OR})_2$  mit  $\text{R} = {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ,  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ,  ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$  [1],  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{VO}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [2],  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{VO}$  [3],  $\text{Mes}_3\text{VO}$  [4],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{VOCl}_2$  [5],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{VO}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2$  [6],  $\text{Li}[{}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{VO}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3]$  [2].

Mit Ausnahme der stabilen Trimethylsilylmethyl-Verbindungen und des  $\text{at}$ -Komplexes sind die übrigen Verbindungen nur bei tieferer Temperatur längere Zeit unzersetzt haltbar. Die Schwierigkeiten bei der Synthese von  $\sigma$ -Vanadium(V)-organyle, insbesondere mit mehr als einer Alkyl- oder Arylgruppe, sind vorwiegend auf das starke Reduktionsvermögen der Organylreagenzien  $\text{MR}_n$  gegenüber Vanadium(V) zurückzuführen. Die Redoxstabilität läßt sich erhöhen durch Austausch des Oxoliganden gegen den *tert*-Butyliminoliganden (starker +I-Effekt der  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppe, vgl.  $\text{O}=\text{VX}_3$  und  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VX}_3$  mit  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  [7, 8]).

## **Darstellung der Verbindungen**

Monoalkyl(Aryl)-Verbindungen sind auf folgendem Wege zugänglich:

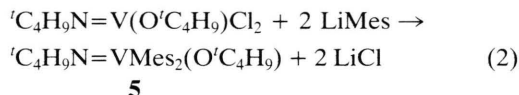


$\text{R} = \text{CH}_3$ ,  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ , 2.4.6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{Mes})$

**1**      **2**      **3**      **4**

Die Monoorganyle sind hellgelbe Öle (**4**: gelbe Kristalle), löslich in unpolaren organischen Solventien, und liegen in Lösung monomer vor. An der Luft erfolgt rasche (**3**: langsam) Zersetzung unter Braun- bzw. Schwarzfärbung; **3** und **4** sind in reiner Substanz und in Lösung extrem lichtempfindlich. Im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen ist die *n*-Butylverbindung **2** bei Raumtemperatur sehr instabil und auch unter Argon bei tiefer Temperatur ( $-78^\circ\text{C}$ ) nur einige Tage unzersetzt haltbar. **2** ist ein weiteres Beispiel für eine isolierbare Alkylvanadium-Verbindung mit  $\beta$ -ständigen Wasserstoffatomen. Bekannt sind  $\text{RV}(\text{NEt}_2)_3$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  ${}^n\text{C}_3\text{H}_7$ ,  ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$ ) [9] und  $\text{Li}[{}^n\text{C}_4\text{H}_9\text{VO}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3]$ . Offenbar wird die  $\beta$ -Eliminierung von Alken sterisch behindert durch die anderen sperrigen Liganden am Vanadiumatom. Die thermische Stabilität der Monoalkyl(aryle) nimmt in der Reihe  $\text{Mes} > \text{CH}_2\text{SiMe}_3 > \text{CH}_3 \gg {}^n\text{C}_4\text{H}_9$  ab. Bei der Darstellung von **2** und **3** entsteht das Alkoxid  ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  [8] in größeren Mengen als Dismutationsprodukt.

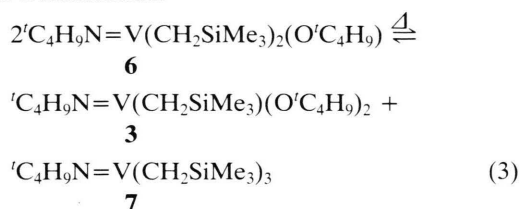
Als Vertreter der Diorganyle wird die Mesitylverbindung **5** synthetisiert:



**5** (orange-gelbe Kristalle) ist thermisch beständig (Schmp.  $125^\circ\text{C}$ , ohne Zersetzung!) und zeigt im Löslichkeitsverhalten sowie bei Luft- und Lichteinwirkung ähnliche Eigenschaften wie **4**. In Lösung liegen monomere Moleküle vor. Die Trimethylsilylmethyl-Verbindung **6**, gebildet gemäß (2), konnte

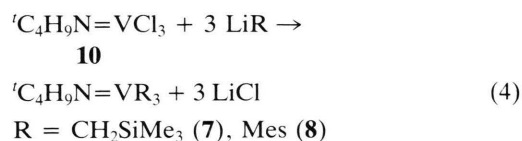
\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Fritz Preuss.

nicht in reiner Form isoliert werden; sie unterliegt bei der fraktionierten Destillation i. Vak. einer partiellen Dismutation:



Man erhält ein gelbes Öl, in dem **6** gegenüber **3** angereichert ist, während **7** als nichtflüchtige Verbindung im Destillationsrückstand verbleibt.

Die Triorganyle bilden sich bei der Umsetzung des Trichlorids **10** mit LiR:



**7** und **8** konnten jedoch nicht in reiner Form dargestellt werden. Alle Versuche, die Rohprodukte (braune Öle, leichtlöslich in *n*-Pentan) durch Kristallisation (langsames Abkühlen der Lösung auf  $-80^\circ\text{C}$ ) oder Destillation i. Hochvak. (Zersetzung unter Gasentwicklung bzw. Abspaltung von Mesitylen) zu reinigen, waren erfolglos. Die Reaktion von **10** mit Methylolithium in *n*-Pentan bei  $-80^\circ\text{C}$  verläuft unter Reduktion und Gasentwicklung; aus dem schwarzen Reaktionsgemisch läßt sich keine Substanz isolieren.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Von besonderem Interesse sind die Resonanzen der Methyl- und Methylenprotonen, die in direkter Nachbarschaft zum Vanadiumkern stehen (Tab. I); die Signale zeigen in Abhängigkeit von der Tempera-

tur eine starke Veränderung von Linienform und Linienbreite, was auf die Quadrupolrelaxation des koppelnden  $^{51}\text{V}$ -Kernes ( $I = 7/2$ ) zurückzuführen ist. Bei Raumtemperatur werden trotz Verstärkung des Spektrums keine bzw. nur breite, plateauförmige Resonanzsignale ohne Feinstruktur beobachtet; eine Aufspaltung zum Oktett erfolgt auch nicht bei Erhöhung der Temperatur (373 K). Durch starke Temperaturerniedrigung wird die Quadrupolrelaxation beschleunigt; gemäß der Theorie [10] verschmälern sich hierbei die breiten Protonenresonanzen zu Singulett.

**6** ist ein Beispiel für ein Molekül der allgemeinen Struktur  $\text{Mab}(\text{CH}_2-\text{R})_2$ , in dem die Methylenprotonen der prochiralen  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ -Gruppe magnetisch nicht-äquivalent (diastereotop) sind. Anstelle des erwarteten AB-Spinsystems findet man bei tieferer Temperatur nur zwei Singuletts gleicher Intensität. Die Signale der *n*-Butylgruppe in **2** erscheinen bei Raumtemperatur in drei Gruppen. Aufgrund des Integrationsverhältnisses 4:2:3 und der Linienbreite wird die Resonanz bei 2,17 ppm den Protonen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen  $\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet. Die  $\beta$ -ständige Methylengruppe geht offenbar wegen des Quadrupoleinflusses des  $^{51}\text{V}$ -Kerns keine Spin-Spin-Wechselwirkung mit der  $\gamma$ -Methylengruppe ein, so daß letztere nur mit den Protonen der endständigen Methylgruppe koppelt (Quartett!). Der Einfluß des Vanadiumkernes macht sich noch in einer Verbreiterung der vier Linien bemerkbar. Auch bei tiefer Temperatur fallen die Resonanzen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylenprotonen in einem Singulett zusammen.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen (Tab. II) der primären bzw. quartären C-Atome der *tert*-Butylimino-, *tert*-Butoxo-

| Verbindung                                                                                          | Temperatur [K] | $\delta$ [ppm]<br>V-CH <sub>3</sub> /V-CH <sub>2</sub> - | $\Delta\nu$ 1/2 [Hz] |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------------------------------------------------|----------------------|
| $'\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCH}_3(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$                       | 293            |                                                          |                      |
| <b>1</b>                                                                                            | 193            | 1,55 (s)                                                 | 6                    |
| $'\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}''\text{C}_4\text{H}_9(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$     | 293            | 2,17 <sup>a</sup>                                        | 40                   |
| <b>2</b>                                                                                            | 193            | 2,32 (s) <sup>b</sup>                                    | 8                    |
| $'\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCH}_2\text{SiMe}_3(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)_2$          | 293            | 1,6 <sup>c</sup>                                         | 40                   |
| <b>3</b>                                                                                            | 193            | 1,68 (s)                                                 | 6                    |
| $'\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{O}'\text{C}_4\text{H}_9)$ | 293            |                                                          |                      |
| <b>6</b>                                                                                            | 193            | 2,23 (s); 2,18 (s)                                       | 6                    |
| $'\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$                                | 293            | 1,7 <sup>c</sup>                                         | 80                   |
| <b>7</b>                                                                                            | 193            | 1,91 (s)                                                 | 12                   |

Tab. I.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ) der Alkylvanadium(V)-Verbindungen.

<sup>a</sup> Plateauförmiges Signal der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $\gamma$ - $\text{CH}_2$ : 1,45 (q),  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7,3$ ;  $\delta$ - $\text{CH}_3$ : 0,97 (t),  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7,3$ ); <sup>b</sup> Signal der  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -Gruppen ( $\gamma$ - $\text{CH}_2$ : 1,48 (q),  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7,3$ ;  $\delta$ - $\text{CH}_3$ : 1,04 (t),  $^3J_{\text{H},\text{H}} = 7,3$ ); <sup>c</sup> plateauförmiges Signal.

| Verbindung<br>R = CH <sub>3</sub>                                                                                                                      | Temperatur<br>[K] | $\delta$ [ppm]<br>VNCR <sub>3</sub> <sup>a</sup> | VOCR <sub>3</sub> <sup>a</sup> | VC                | $\Delta\nu$ 1/2<br>[Hz] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------|
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=VCH <sub>3</sub> (O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>                             | 293               |                                                  | 80,2                           |                   |                         |
| <b>1</b>                                                                                                                                               | 178               | 75,4                                             | 80,1                           | 35,9              | 120                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=V <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> | 293               |                                                  | 79,1                           |                   |                         |
| <b>2</b>                                                                                                                                               | 193               | 75,2                                             | 79,8                           | 64,4 <sup>b</sup> | 100                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=VCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> (O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>           | 293               | 77,8                                             | 80,3                           | 50,7 <sup>d</sup> | 750                     |
| <b>3</b> <sup>c</sup>                                                                                                                                  | 193               | 75,8                                             | 80,2                           | 47,2              | 80                      |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=VMes(O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>                                          | 293               |                                                  | 81,9                           |                   |                         |
| <b>4</b>                                                                                                                                               | 193               | 76,4                                             | 81,5                           | 188,0             | 330                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=VMes <sub>2</sub> (O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )                                         | 293               | 77,5                                             | 82,3                           |                   |                         |
| <b>5</b>                                                                                                                                               | 193               | 78,3                                             | 83,2                           | 198,0             | 800                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=V(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )        | 293               |                                                  |                                |                   |                         |
| <b>6</b> <sup>c</sup>                                                                                                                                  | 193               | 76,8                                             | 80,8                           | 70,5              | 120                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=V(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                                        | 293               |                                                  |                                | 83,5 <sup>d</sup> | 530                     |
| <b>7</b> <sup>c</sup>                                                                                                                                  | 193               | 78,5                                             |                                | 85,6              | 350                     |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=V(O <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>                                             | 293               |                                                  | 83,4                           |                   |                         |
| <b>9</b>                                                                                                                                               | 193               | 76,8                                             | 79,8                           |                   |                         |
| <sup>1</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N=VCl <sub>3</sub>                                                                                          | 293               | 93,5                                             |                                |                   |                         |
| <b>10</b>                                                                                                                                              | 193               | 94,2                                             |                                |                   |                         |

Tab. II. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (protonenentkoppelt, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>).

<sup>a</sup>  $\delta$ (CH<sub>3</sub>) liegt im Bereich 31–33 ppm, ausgenommen **9** (N<sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 35,4; O<sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 36,3) und **10** (N<sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: 21,2); <sup>b</sup> 36,6 ( $\beta$ -CH<sub>2</sub>); 27,7 ( $\gamma$ -CH<sub>2</sub>); 14,5 ( $\delta$ -CH<sub>3</sub>); <sup>c</sup> SiMe<sub>3</sub>,  $\delta$ (CH<sub>3</sub>): 1,9–2,4 ppm; <sup>d</sup> plateauförmiges Signal.

und Trimethylsilylgruppe unterscheiden sich jeweils bei den verschiedenen Organylverbindungen in der chemischen Verschiebung nur geringfügig voneinander, was im Vergleich zum Alkoxid **9** zeigt, daß die am Vanadium gebundenen Alkyl- und Arylgruppen nahezu keinen Einfluß haben auf die <sup>13</sup>C-Verschiebung der benachbarten <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N- bzw. <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-Gruppen. Dagegen bewirkt die Substitution der <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O-Gruppen durch Chlor (**9**→**10**) eine Tieffeldverschiebung für das quartäre C-Atom und eine Hochfeldverschiebung für die primären C-Atome der <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N-Gruppe. Dieser Effekt deutet auf eine Elektronenverschiebung vom Stickstoff zum Vanadium ( $-\overset{\curvearrowright}{N}=V<$ ), verursacht durch die geringere Elektrophilie am Vanadiumatom im Trichlorid **10**. Die Signale der quartären C-Atome (VNCR<sub>3</sub>, VOCR<sub>3</sub>) sind bei Raumtemperatur breit bzw. nicht beobachtbar. Der linienverbreitende Einfluß der koppelnden Quadrupolkerne <sup>51</sup>V und <sup>14</sup>N macht sich noch bei tieferer Temperatur (193 K) trotz erhöhter Beschleunigung der Quadrupolrelaxation deutlich bemerkbar; die Halbwertsbreiten  $\Delta\nu$  1/2 der VNC-Signale liegen zwischen 90 (**7**) und 30 Hz (**4**), der VOC-Signale zwischen 25 (**5**) und 6 Hz (**3**).

Die <sup>13</sup>C-Resonanzen der Kohlenstoff-Atome, die direkt an das Vanadium gebunden sind, werden bei Raumtemperatur auch nach Verstärkung des Spektrums nicht oder nur als breite, plateauförmige Signale ohne Feinstruktur beobachtet (vgl. auch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren). So erscheint z. B. bei 293 K die

<sup>13</sup>C-Resonanz des Methylen-C-Atoms der Trimethylsilylmethyl-Verbindung **3** (Abb. 1) erst nach genügender Verstärkung als breites Plateau mit erhöhten Rändern ( $\Delta\nu$  1/2 = 750 Hz) und dem Schwerpunkt bei 50,7 ppm; die abgeschätzte Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>13C,51V</sub> (Division der Halbwertsbreite des nicht aufgelösten Multipletts durch die um 1 verminderte Zahl der erwarteten Linien) beträgt 107 Hz. Neben dem Plateau sind im verstärkten Teil des Spektrums die Signale der quartären C-Atome der *tert*-Butoxo- (a) und *tert*-Butyliminogruppen (b) registriert. Im Gegensatz zur analogen Oxo-Verbindung

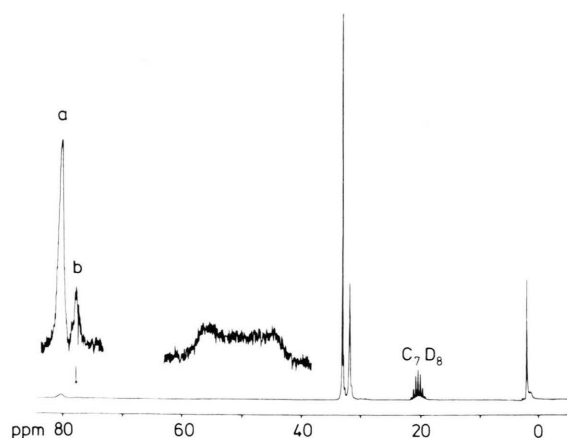


Abb. 1. <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von <sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N=VCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>(O<sup>1</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (**3**) in C<sub>7</sub>D<sub>8</sub> (293 K) mit Verstärkung der VC-, VNC- und VOC-Signale.

$\text{O}=\text{VCH}_2\text{SiMe}_3(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$  (**11**) mit  $^1J_{^{13}\text{C},^{51}\text{V}} = 112$  Hz [2] gelingt es weder durch Temperaturerhöhung noch durch eine hohe Akkumulationsrate und eine Exponential-Multiplikation, die plateauartige Resonanz vollständig in ein Oktett aufzulösen. Bei Temperaturerniedrigung auf 193 K fällt das Signal zu einem breiten Singulett ( $\Delta\nu 1/2 = 80$  Hz) zusammen.

### $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren

Die  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren der *tert*-Butylimino- $\sigma$ -organovanadium(V)-Verbindungen (Tab. III) zeigen im Vergleich zu den Oxoverbindungen  $\text{O}=\text{VR}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [2] stark verbreiterte Resonanzlinien, verursacht durch die Quadrupolrelaxation der koppelnden  $^{14}\text{N}$ -Kerne. Bei höherer Temperatur wird die Quadrupolrelaxation derart verlangsamt, daß die Signale infolge Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Quadrupol-Kernen  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ) und  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ), zum Teil ohne mathematische Verschmälerung der Linienbreite (Gauss-Multiplikation), in ein 1:1:1-Triplett aufspalten. In einer früheren Arbeit [2] konnten wir im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) der zu **3** analogen Oxoverbindung **11** eine Kopplung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes mit den Methylenprotonen der  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Gruppe nachweisen (1:2:1-Triplett,  $\Delta\nu 1/2 = 40$  Hz,  $^2J_{^{51}\text{V},^1\text{H}} = 13,7$  Hz). Bei den *tert*-Butyliminoverbindungen **3**, **6**, **7** und **1** läßt sich eine weitere Aufspaltung der einzelnen Linien des 1:1:1-Tripletts (N,V-Kopplung) in 1:2:1-Tripletts bzw. 1:3:3:1-Quartetts infolge einer H,V-Kopplung nicht beobachten.

Die  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte der Triorganyle  $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}_3$  (Tab. III) erweitern den bislang durch Cyclo-thiazenokomplexe des Vanadiums(V) [11] begrenzten Tieffeldbereich (+600 ppm) für gelöste Vanadium-

verbindungen um nahezu 300 ppm. Die Alkyl- und Arylgruppen bewirken als weiche, polarisierbare Liganden eine beträchtliche Tieffeldverschiebung. Die zunehmende Entschirmung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes ( $\delta = -750$  bis +880 ppm) in der Verbindungsreihe  $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}_3$  ( $\text{R} = \text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{OSiMe}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  [8],  $\text{Mes}$ ,  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ) verläuft parallel mit der Abnahme der Elektronegativität der Liganden und der Abnahme der Ligandenstärke, was sich zugleich auch mit einer abnehmenden Elektronendichte am Vanadiumatom erklären läßt. Die stufenweise Substitution der Organylliganden R durch die harte *tert*-Butoxogruppe führt mit zunehmender Zahl der  $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ -Gruppen folgerichtig zu einer höheren Abschirmung, wobei sich der  $\text{CH}_3$ -Ligand zwanglos in die obige Ligandenreihe zwischen  $\text{Mes}$  und  $\text{CH}_2\text{SiMe}_3$  einordnet (Tab. III). Ein vergleichbarer Trend in der Änderung der  $\delta(^{51}\text{V})$ -Werte wurde in den Verbindungsreihen  $\text{O}=\text{VR}_3$  [12] und  $\text{O}=\text{VR}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$  [2] festgestellt.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter vollständigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molsieb 5 Å) durchgeführt. Die Lösungsmittel werden ketyliert. C, H, N wird mikroanalytisch mit einem „Elemental Analyser, Perkin Elmer 240“, V ferrometrisch [2] bestimmt. Die Molmasse wird kryoskopisch in Benzol ermittelt. Die NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$ ) werden mit dem Kernresonanzspektrometer Bruker WP 200 (Standard: TMS, intern;  $\text{VOCl}_3$ , extern) aufgenommen. Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich die  $\delta$ -Werte auf 293 K.

Ausgangsverbindungen:  $^t\text{C}_4\text{H}_9=\text{VCl}_3$  [7];  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  [2]; Mesityllithium [13] (enthält  $\text{LiBr}$ !).

| Verbindung                                                                                                         | T [K] | $\delta$ [ppm] | $\Delta\nu 1/2$ [Hz] | $^1J_{^{51}\text{V},^{14}\text{N}}$ [Hz] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------|----------------------|------------------------------------------|
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCH}_3(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ( <b>1</b> )                       | 263   | −377           | 320                  | 102                                      |
|                                                                                                                    | 378   | −379*          | 230                  |                                          |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCH}_2\text{SiMe}_3(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ( <b>3</b> )          | 293   | −357           | 270                  | 101                                      |
|                                                                                                                    | 333   | −357*          | 240                  |                                          |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)$ ( <b>6</b> ) | 293   | +242           | 270                  | 89                                       |
|                                                                                                                    | 323   | +248*          | 230                  |                                          |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ( <b>7</b> )                                 | 293   | +877*          | 240                  | 86                                       |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VMes}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ( <b>4</b> )                        | 293   | −451           | 300                  | 100                                      |
|                                                                                                                    | 373   | −437*          | 220                  |                                          |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VMes}_2(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)$ ( <b>5</b> )                        | 293   | + 70           | 400                  | 85                                       |
|                                                                                                                    | 373   | + 93**         | 260                  |                                          |
| $^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VMes}_3$ ( <b>8</b> )                                                        | 293   | +726           | 380                  |                                          |

Tab. III.  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ).

\* 1:1:1-Triplett.

\*\* unvollständig aufgelöst.

*Darstellung der Verbindungen**Chloro-bis(tert-butoxo)-tert-butylinovanadium(V)* (**11**) [8]

**11** läßt sich einfacher darstellen durch Umsetzung des Trichlorids  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3$  (**10**) mit einer äquivalenten Menge  $\text{LiO}^+\text{C}_4\text{H}_9$ . 9,25 g **10** (40,5 mmol) in 35 ml Dichlormethan werden unter Rühren tropfenweise mit 6,47 g  $\text{LiO}^+\text{C}_4\text{H}_9$  (81 mmol) in 100 ml *n*-Pentan versetzt. Nach 2-stdg. Rühren wird das ausgefallene  $\text{LiCl}$  abzentrifugiert, die überstehende Lösung dekantiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus 50 ml *n*-Pentan umkristallisiert (Lösen bei R.T., abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$ , nach 24 h dekantieren und i. Vak. trocknen). Gelbe Kristalle. Ausbeute: 9,2 g (75%).

 $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClNO}_2\text{V}$  (303,74)

|      |         |        |        |          |
|------|---------|--------|--------|----------|
| Ber. | C 47,45 | H 8,96 | N 4,61 | V 16,77, |
| Gef. | C 47,3  | H 8,84 | N 4,6  | V 16,8.  |

*Bis(tert-butoxo)-tert-butylinomethylvanadium(V)* (**1**)

Zu 4,68 g **11** (15,4 mmol) in 70 ml *n*-Pentan werden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb 30 min 0,34 g  $\text{LiCH}_3$  (15,4 mmol) in 25 ml Ether getropft. Man rührt 1 h bei dieser Temperatur und anschließend 3 h bei R.T. Das ausgefallene  $\text{LiCl}$  wird abzentrifugiert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Bei  $33\text{--}37^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr geht ein grün-schwarzes Öl (3 g) über. Zur Reinigung wird über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert: 1. Fraktion ( $20\text{--}31^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr); 2. Fraktion ( $32\text{--}33^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr). Die 2. Fraktion wird noch einmal destilliert. Hellgelbes Öl, Sdp.  $25^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-3}$  Torr. Ausbeute: 1,4 g (33%).

 $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{V}$  (283,34)

|      |         |         |        |          |
|------|---------|---------|--------|----------|
| Ber. | C 54,60 | H 10,33 | N 4,94 | V 17,97, |
| Gef. | C 55,1  | H 10,8  | N 4,9  | V 18,1.  |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ): 1,35 (s, 18H,  $\text{O}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,33 (s, 9H,  $\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ).

*Bis(tert-butoxo)-tert-butylinom-*n*-butylvanadium(V)* (**2**)

Zu 3,75 g **11** (12,3 mmol) in 40 ml *n*-Pentan werden unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb 15 min 7,4 ml 1,66 M *n*-hexanische Lithium-*n*-butyl-Lösung (12,3 mmol) getropft. Nach 45 min Rühren bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel i. Hochvak./ $-78^\circ\text{C}$  entfernt. Der grün-braune, hochviskose Rückstand wird i. Hochvak. langsam aufgetaut; bei  $25\text{--}35^\circ\text{C}$  geht ein grün-gelbes Öl in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage über. Mit dem Öl sublimieren gelbe Kristalle (**9**) in die

Vorlage. Das Öl wird unter den gleichen Bedingungen noch dreimal destilliert; zur restlosen Entfernung von **9** wird das Destillat in 2 ml *n*-Hexan aufgenommen und mit einem Kryostaten innerhalb 54 h von  $+20$  auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Hierbei kristallisiert **9** in hellgelben Nadeln aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Gelbes Öl, Sdp.  $30\text{--}32^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Ausbeute: 0,6 g (15%).

 $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NO}_2\text{V}$  (325,41)

|      |         |         |        |          |
|------|---------|---------|--------|----------|
| Ber. | C 59,06 | H 11,15 | N 4,30 | V 15,66, |
| Gef. | C 58,6  | H 10,7  | N 3,9  | V 15,7.  |

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ): 1,37 (s, 9H,  $\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,35 (s, 18H,  $\text{O}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ).

*Bis(tert-butoxo)-tert-butylinom-trimethylsilylmethylvanadium(V)* (**3**)

Ansatz: 4,08 g **11** (13,4 mmol)/35 ml *n*-Pentan; 1,26 g  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  (13,4 mmol)/25 ml *n*-Pentan. Wie **1** behandeln. Der Rückstand wird über eine 5-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert: 1. Fraktion ( $42\text{--}51^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr; 0,5 g); 2. Fraktion ( $52\text{--}54^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr; 3,1 g). Die 2. Fraktion wird noch einmal über eine Kolonne destilliert. Die Fraktion ( $51\text{--}54^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr; 2,8 g) liefert bei erneuter Destillation neben einem Vorlauf ( $48\text{--}51^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr) reines **3**. Hellgelbes Öl, Sdp.  $52^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Ausbeute: 1,8 g (38%).

 $\text{C}_{16}\text{H}_{38}\text{NO}_2\text{SiV}$  (355,51)

|      |         |         |        |          |
|------|---------|---------|--------|----------|
| Ber. | C 54,06 | H 10,78 | N 3,94 | V 14,33, |
| Gef. | C 53,6  | H 10,4  | N 3,8  | V 14,3.  |

Molmasse: Gef. 321.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_7\text{D}_8$ ): 1,35 (s, 18H,  $\text{O}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,33 (s, 9H,  $\text{N}^+\text{C}_4\text{H}_9$ ); 0,29 (s, 9H,  $\text{SiMe}_3$ ).

*Bis(tert-butoxo)-tert-butylinom-mesitylvanadium(V)* (**4**)

Zu einer Suspension von 2,2 g Lithium-mesityl (43%  $\text{LiR} = 7,4$  mmol) in 40 ml *n*-Pentan tropft man unter Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb 15 min eine Lösung von 2,24 g **11** (7,4 mmol) in 20 ml *n*-Pentan. Man entfernt das Kühlbad und rührt 20 h bei R.T. Nach dem Abtrennen vom Unlöslichen und Waschen des Niederschlages mit 20 ml *n*-Pentan werden die vereinigten Lösungen i. Vak. eingengt. Der ölige Rückstand wird unter Lichtausschluß i. Vak. destilliert, wobei ein gelbes Öl übergeht ( $120\text{--}122^\circ\text{C}/10^{-5}$  Torr), das in 7 ml *n*-Pentan aufgenommen wird. Man läßt 3 d bei  $-78^\circ\text{C}$  stehen; die Kristalle werden durch Dekantieren abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Gelbes Kristallpulver, Schmp.  $57^\circ\text{C}$ , Sdp.  $120^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-5}$  Torr. Ausbeute: 1,4 g (49%).

**C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>NO<sub>2</sub>V (387,48)**

|      |         |        |        |          |
|------|---------|--------|--------|----------|
| Ber. | C 65,10 | H 9,88 | N 3,61 | V 13,15, |
| Gef. | C 64,9  | H 9,71 | N 3,7  | V 13,2.  |

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): 6,81 (s, 2H, *m*-CH); 2,80 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,17 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,36 (s, 18H, O'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1,34 (s, 9H, N'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): 141–127 ppm (*o*-, *m*-, *p*-*c*-Mes); 28–21 ppm (*o*-, *p*-CH<sub>3</sub>-Mes).

**Dichloro-*tert*-butoxo-*tert*-butylimino-vanadium(V) (12) [8]**

Vgl. Anm. zu **11**. Ansatz: 13,38 g **10** (58,6 mmol)/40 ml Dichlormethan; 4,69 g LiO'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (58,6 mmol)/80 ml *n*-Pentan. Wie **11** behandeln. Der ölige Rückstand wird über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert; reines **12** geht als rotes Öl (54–56 °C/4·10<sup>-3</sup> Torr) über und erstarrt bei R.T. zu einer orangefarbenen, kristallinen Masse.

**C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>NOV (266,08)**

|      |         |        |        |          |
|------|---------|--------|--------|----------|
| Ber. | C 36,11 | H 6,82 | N 5,26 | V 19,15, |
| Gef. | C 36,1  | H 6,78 | N 5,2  | V 19,1.  |

***tert*-Butoxo-*tert*-butylimino-bis(mesityl)-vanadium(V) (5)**

Ansatz: 8,64 g Lithium-mesityl (43% LiR = 29,5 mmol)/60 ml *n*-Pentan; 3,92 g **12** (14,75 mmol)/

20 ml *n*-Pentan. Wie **4** behandeln, jedoch den Niederschlag mit 40 ml *n*-Pentan waschen. Der Rückstand wird aus 20 ml *n*-Pentan umkristallisiert (lösen bei R.T., abkühlen auf –78 °C, nach 5 d dekantieren und i. Vak. trocknen). Orangefarbene Kristalle, Schmp. 124–126 °C. Ausbeute: 4,5 g (71%).

**C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>NOV (433,55)**

|      |         |        |        |          |
|------|---------|--------|--------|----------|
| Ber. | C 72,03 | H 9,30 | N 3,23 | V 11,75, |
| Gef. | C 71,6  | H 9,33 | N 3,1  | V 11,7.  |

Molmasse: Gef. 385. <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): 6,65 (s, 4H, *m*-CH); 2,63 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,10 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,42 (s, 9H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1,29 (s, 9H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>): vgl. **4**.

**Versuche zur Darstellung von 6, 7 und 8**

Die Darstellung von **6** und **7** erfolgte durch Umsetzung von **12** bzw. **10** mit einer äquivalenten Menge LiCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub> in *n*-Pentan (vgl. **3**), die Darstellung von **8** durch Umsetzung von **10** mit Lithium-mesityl (Molverhältnis 1:4) in Toluol/*n*-Pentan (vgl. **4**). Die Verbindungen konnten nicht in reiner Form isoliert werden (vgl. Text); sie lassen sich jedoch eindeutig NMR-spektroskopisch charakterisieren. **6**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) → 1,48 (s, 9H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 1,27 (s, 9H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 0,20 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>). **7**: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>) → 1,66 (s, 9H, 'C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>); 0,12 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>). **8**: Ber. V 10,62; Gef. V 10,1.

- [1] K. H. Thiele, B. Adler, H. Grahler und A. Lachowicz, Z. Anorg. Allg. Chem. **403**, 279 (1974); A. Lachowicz und K. H. Thiele, Z. Anorg. Allg. Chem. **431**, 88 (1977).
- [2] F. Preuss und L. Ogger, Z. Naturforsch. **37b**, 957 (1982).
- [3] W. Mowat, A. Shortland, G. Yagupsky, N. J. Hill, M. Yagupsky und G. Wilkinson, J. Chem. Soc., Dalton Trans **4**, 533 (1972).
- [4] W. Seidel und G. Kreisel, Z. Chem. **22**, 113 (1982).
- [5] K. H. Thiele, W. Schumann, S. Wagner und W. Brüser, Z. Anorg. Allg. Chem. **390**, 280 (1972).
- [6] R. Choukroun und S. Sabo, J. Organomet. Chem. **182**, 221 (1979).
- [7] F. Preuss und W. Towae, Z. Naturforsch. **36b**, 1130 (1981).
- [8] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa und E. Fuchslocher, Z. Naturforsch. **39b**, 1510 (1984).
- [9] H. O. Fröhlich und H. Kacholdt, Z. Chem. **15**, 233 (1975); H. O. Fröhlich, Ch. Kälber und V. Stirnweiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **458**, 89 (1979).
- [10] M. Suzuki und R. Kubo, Mol. Phys. **7**, 201 (1964).
- [11] J. Hanich, M. Krestel, U. Müller, K. Dehnicke und D. Rehder, Z. Naturforsch. **39b**, 1686 (1984).
- [12] D. Rehder, Z. Naturforsch. **32b**, 771 (1977).
- [13] P. R. Sharp, D. Astruc und R. R. Schrock, J. Organomet. Chem. **182**, 477 (1979).