

# Darstellung und Struktur der *tert*-Butyliminovanadium(V)-Verbindungen ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{SR})_3$ ( $\text{R} = {}^t\text{C}_4\text{H}_9, \text{SiPh}_3$ )

Synthesis and Molecular Structure of *tert*-Butyliminovanadium(V) Compounds

${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{SR})_3$  ( $\text{R} = {}^t\text{C}_4\text{H}_9, \text{SiPh}_3$ )

Fritz Preuss\*, Harald Noichl und Jürgen Kaub

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **41b**, 1085–1092 (1986); eingegangen am 4. April 1986

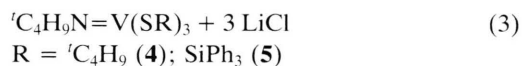
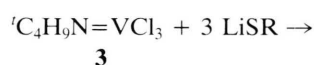
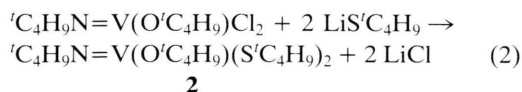
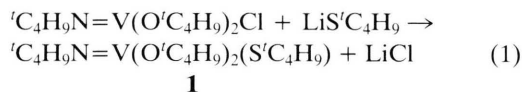
Thiolato Iminovanadium(V) Compounds, Preparation, X-Ray Data,  ${}^{51}\text{V}$  NMR Spectra

Thiolato compounds such as  ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{SR})_3$  ( $\text{R} = {}^t\text{C}_4\text{H}_9, \text{SiPh}_3$ ),  ${}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  and  ${}^o\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_n(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) have been prepared by reaction of iminovanadium(V) chlorides with LiSR. The properties of  ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$  are studied by redistribution and hydrolysis reactions.  ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{51}\text{V}$  NMR spectra are discussed; the constants of  ${}^{51}\text{V}$ ,  ${}^{14}\text{N}$  coupling have been determined. X-Ray diffraction analyses confirm a distorted tetrahedral arrangement of the ligands in the vanadium(V) complexes **5** and **9**.

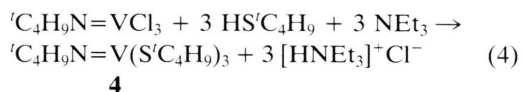
Die Reihe der *tert*-Butyliminovanadium(V)-Verbindungen  ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VX}_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}, \text{OSiMe}_3, \text{RCOO}, \text{R}$ ) wurde in den vergangenen Jahren von Preuss *et al.* [1–4] untersucht. Ebenfalls bekannt sind Mischliganden-Verbindungen aus dieser Reihe, formal abgeleitet durch partiellen Austausch der Liganden X. Im Rahmen unserer Arbeiten über die Reaktion des *tert*-Butyliminovanadium(V)-trichlorids (**3**) konnten wir erstmals Alkyl- und Silylthiolato-Verbindungen des Vanadium(V) synthetisieren und eindeutig charakterisieren. Die Existenz der in der Literatur beschriebenen Thiolate  $\text{O}=\text{V}(\text{SR})_3$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$  [5],  ${}^i\text{C}_3\text{H}_7$  [6]) und  $\text{O}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{S}^i\text{C}_3\text{H}_7)$  ist dagegen zweifelhaft, wie Untersuchungen über Oxo- und Thiovanadium(V)-thiolat-Komplexe gezeigt haben [7].

## Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

*tert*-Butyliminovanadium(V)-thiolate sind auf folgendem Wege zugänglich:

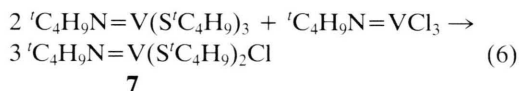
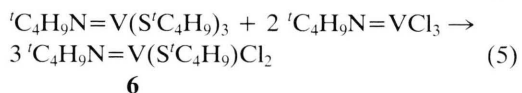


**5** kristallisiert als Addukt  $[\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{NS}_3\text{Si}_3\text{V}] \cdot \text{CCl}_4$ . Bei der Reaktion mit LiSR ( $\text{R} = \text{SiMe}_3, 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) gemäß Gl. (3) wird bereits bei tieferer Temperatur eine Reduktion des Vanadium(V) beobachtet. **4** läßt sich auch aus **3** und *tert*-Butylthiol in Gegenwart einer Hilfsbase darstellen:



Die Thiolate **1**, **2**, **4**, **5** sind bei Raumtemperatur stabile, kristalline Feststoffe, deren Farbe sich mit zunehmender Zahl der Thiolatliganden von orange über rot nach rotviolett vertieft; sie sind leichtlöslich in aliphatischen (**5**: unlöslich) und aromatischen Solventien, sowie in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , und liegen in Lösung monomer vor.

Das Thiolat **4** reagiert mit **3** unter Kommutierung:



Die Chloro-Verbindungen zersetzen sich oberhalb  $-20^\circ\text{C}$  rasch unter Reduktion und Schwarzfärbung; sie sind nur bei tiefer Temperatur ( $< 70^\circ\text{C}$ ) längere Zeit unzersetzt haltbar.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Preuss.



Verbindung	$\delta$ [ppm]	$\Delta\gamma$ 1/2 [Hz]	$^1J_{^{51}\text{V},^{14}\text{N}}$ [Hz]
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [3]	−751 <sup>a</sup>	275	105
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2(^i\text{SC}_4\text{H}_9)$ ( <b>1</b> )	−447	300	
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ( <b>2</b> )	−47	300	
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ( <b>4</b> )	+467 <sup>b</sup>	234	
	+473 <sup>a,c</sup>	204	89
$^i\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ [3]	−753 <sup>a,d,g</sup>	268	110
$^i\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ( <b>11</b> ) <sup>h</sup>	+442 <sup>a</sup>	228	89
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{OSiPh}_3)_3$ ( <b>10</b> )	−671	878	
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{SSiPh}_3)_3$ ( <b>5</b> )	+421 <sup>c</sup>	990	
	+431 <sup>e,f</sup>	450	
$^i\text{C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{VCl}_3$ [3]	+21	350	
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3$ [3]	+8	315	
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$ ( <b>6</b> )	+232 <sup>b</sup>	230	74
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ( <b>7</b> )	+330 <sup>b</sup>	224	82
$^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$ ( <b>9</b> )	+81 <sup>g</sup>	250	

Tab. I.  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 °K).

<sup>a</sup> 1:1:1-Triplett, <sup>b</sup> unvollständig aufgelöst; <sup>c</sup> gemessen bei 333 °K; <sup>d</sup> früher angegebener Wert war durch Spiegelung verfälscht; <sup>e</sup> gemessen in  $\text{C}_7\text{D}_8$ ; <sup>f</sup> gemessen bei 373 °K; <sup>g</sup> gemessen in  $\text{C}_7\text{H}_8/\text{d}6$ -Aceton (kap.); <sup>h</sup> entsprechend Gl. (3) darstellbar.

Verbindung	<b>5</b>	<b>9</b>
Molekülformel	$[\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{NS}_3\text{Si}_3\text{V}] \cdot \text{CCl}_4$	$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{OS}_4\text{V}_2$
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}2(1)/n$	$\text{P}2(1)/c$
Gitterkonstanten [Å]	$a = 15,070(2)$ $b = 26,212(3)$ $c = 15,283(4)$ $\beta = 90,88(2)^\circ$	$a = 9,341(1)$ $b = 20,801(2)$ $c = 18,412(2)$ $\beta = 92,17(1)^\circ$
Formeleinheiten	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte [ $D_{\text{ber.}}$ ]	$1,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Kristalldimension	$0,32 \times 0,52 \times 0,14 \text{ mm}$	$0,28 \times 0,35 \times 0,21 \text{ mm}$
Reflexzahl, gemessen	7885	4575
Reflexzahl, unabhängig mit $\text{Fo}^2 \geq 2\sigma(\text{Fo}^2)$	6011	3106

Tab. II. Kristallographische Daten.

die sog. inverse [8] Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  von der Elektronegativität der Liganden bei  $\text{d}^0$ -Komplexen, d.h. Tieffeldverschiebung mit abnehmender Elektronegativität und zunehmender Polarisierbarkeit der Liganden. Daraus ergibt sich die experimentell gefundene Reihenfolge der Liganden [4] in der Verbindungsreihe  $^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VX}_3$  ( $\text{X} = \text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9, \text{OSiMe}_3, \text{OSiPh}_3, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SSiPh}_3, \text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9, \text{Mes}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$ ).

Eine Veränderung der Substituenten in der Iminogruppe ( $^i\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow ^i\text{C}_3\text{H}_7$ ) bzw. Thiolatgruppe ( $^i\text{C}_4\text{H}_9 \rightarrow \text{SiPh}_3$ ) hat dagegen nur einen relativ geringen Einfluß auf die Entschirmung des  $^{51}\text{V}$ -Kernes (Tab. I).

#### Molekülstruktur von **5** und **9**.

Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer im w-Betrieb ( $2\theta \leq 45,00^\circ$ ) unter Verwendung von monochromatischer  $\text{Mo}-\text{K}_\alpha$ -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur

[ $\mu(\text{Mo}-\text{K}_\alpha) = 3,9 \text{ cm}^{-1}$  (**5**) bzw.  $7,4 \text{ cm}^{-1}$  (**9**)] angebracht. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (Multan-82) gelöst und zu  $R = 0,051/R_w = 0,042$  (**5**) bzw.  $R = 0,060/R_w = 0,052$  (**9**) verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $w = k[\sigma^2(\text{F}_o) + (0,007 \text{ F}_o)^2]^{-1}$  gegeben. Die Lageparameter der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und nicht verfeinert. Die kristallographischen Daten enthält Tab. II; in Tabn. III (**5**) und V (**9**)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **5**.

V1–S1	2,250(1)	Si2–C21	1,862(3)
V1–S2	2,244(1)	Si2–C27	1,868(3)
V1–S3	2,243(1)	Si2–C213	1,877(3)
V1–N1	1,622(2)	Si3–C31	1,866(3)
S1–Si1	2,154(1)	Si3–C37	1,874(3)
S2–Si2	2,136(1)	Si3–C313	1,855(3)
S3–Si3	2,137(1)	N1–C1	1,460(3)
Si1–C11	1,885(3)	C1–C2	1,512(4)
Si1–C17	1,859(3)	C1–C3	1,517(4)
Si1–C113	1,867(3)	C1–C4	1,521(4)

sind die Bindungsabstände, in Tabn. IV (5) und VI (9) die Bindungswinkel verzeichnet. Atomkoordinaten\* siehe Tabn. VII und VIII.

Die Molekülstruktur von **5** wird in Abb. 1 perspektivisch dargestellt. Das Vanadiumatom besitzt eine verzerrte tetraedrische Koordination, wobei das Schwefelatom S1, dessen Triphenylsilylgruppe vom Iminoliganden wegweist, dem Stickstoffatom enger benachbart ist als die beiden anderen Schwefelatome S2 und S3. Eine Wechselwirkung zwischen dem im Kristallgitter eingebauten Tetrachlorkohlenstoff und dem Vanadiumatom wird nicht gefunden. Der kurze V–N(Imino)-Bindungsabstand (1,622 Å) befindet sich in dem typischen Bereich 1,59–1,68 Å, der für andere Imino-Vanadium-Komplexe gefunden wurde (l.c. in [9]; [10, 11]), und bestätigt erneut eine weitgehende Unempfindlichkeit der V–N(Imino)-Bindungslänge gegenüber elektronischen Einflüssen der am Vanadium bzw. Stickstoff gebundenen Liganden. Der V1–N1–C1-Winkel (170,1°) ist kleiner als die entsprechenden V–N–C-Winkel in den tetraedrischen Imino-Vanadium(V)-Komplexen C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N=V(OSiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [1-Adamantyl (**11**); 175,8°]

Tab. IV. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **5**.

S1–V1–S2	112,5(4)	V1–S1–Si1	107,6(4)
S1–V1–S3	116,3(3)	V1–S2–Si2	117,5(4)
S1–V1–N1	97,6(8)	V1–S3–Si3	122,0(4)
S2–V1–S3	105,9(4)	V1–N1–C1	170,7(2)
S2–V1–N1	112,6(8)	N1–C1–C2	109,4(3)
S3–V1–N1	112,0(9)	N1–C1–C3	107,3(2)
		N1–C1–C4	107,7(3)

Tab. V. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **9**.

V1–S11	2,226(1)	S11–C1	1,867(4)
V1–S12	2,232(1)	S12–C2	1,826(4)
V2–S21	2,227(1)	S21–C4	1,853(4)
V2–S22	2,243(1)	S22–C5	1,838(4)
V1–N1	1,627(3)	N1–C3	1,454(5)
V2–N2	1,629(3)	N2–C6	1,470(1)
V1–O1	1,774(3)		
V2–O1	1,763(3)		

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51892, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

und Me<sub>3</sub>SiN=VCl<sub>3</sub> (177,5°); bei den übrigen Imino-Verbindungen mit quadratisch-pyramidalen, trigonalbipyramidalen und oktaedrischen Koordination am Vanadiumatom liegen die Winkel der Gruppe R–N–V im Bereich 161–180°. Die V–S-Abstände (2,243–2,250 Å) entsprechen dem nach Pauling abgeschätzten Wert 2,26 Å für eine V–S-Einfachbindung. Die V–S–Si-Winkel (107–122°) sind trotz der sperrigen Triphenylsilylgruppen im Vergleich zu den V–O–Si-Winkeln (148–154°) in **11** klein. Dies steht im Einklang mit Beobachtungen, die an kristallisierten Silthianen und Siloxanen [12] gemacht wurden, z. B. (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>S [98,4°] und (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O [142,2°]. Die Triphenylsilylreste in **5** sind räumlich so ausgerichtet, daß sie sich weitestmöglich ausweichen (Abb. 1); innerhalb einer Ph<sub>3</sub>Si-Gruppe sind die Phenylringe propellerartig angeordnet.

Die Molekülstruktur von **9** wird in Abb. 2 perspektivisch dargestellt. Beide Vanadiumatome besitzen eine verzerrte tetraedrische Koordination und sind über ein Sauerstoffatom verbrückt (∠VOV = 158,9°); die V–O-Abstände in der V–O–V-Brücke sind um 0,11 Å kleiner als der nach Pauling abgeschätzte Wert 1,88 Å für eine V–O-Einfachbindung. Die *tert*-Butylgruppen in den beiden Molekülteilen V1 und V2 nehmen zueinander eine annähernd gestaffelte Stellung ein, wobei die *tert*-Butyliminoliganden *trans*-ständig angeordnet sind. Im

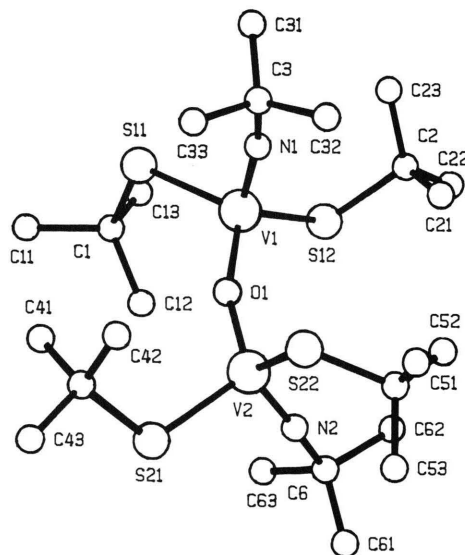


Abb. 2. Molekülstruktur von [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N=V(SiC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O (**9**).

Vergleich zu **5** weisen die V–N(Imino)- und V–S-Bindungsabstände nahezu keine Veränderungen auf; die V–S–C-Winkel (107–118°) unterscheiden sich nur geringfügig von den V–S–Si-Winkeln (107–122°) in **5**. Dagegen weichen die V1–N1–C3- und V2–N2–C6-Winkel (161,3 bzw. 162,2°) wesentlich von der Linearität ab. Die Aufweitung des V1–N1–C1-Winkels auf 170,7° in **5** ist offenbar sterisch bedingt durch die sperrigen Triphenylsilylgruppen.

Tab. VI. Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **9**.

V1–O1–V2	158,9(2)	N2–V2–S22	110,3(1)
O1–V1–N1	110,5(2)	S11–V1–S12	112,4(5)
O1–V2–N2	113,3(2)	S21–V2–S22	114,3(6)
O1–V1–S11	113,1(9)	V1–N1–C3	161,3(3)
O1–V1–S12	111,7(1)	V2–N2–C6	162,2(3)
O1–V2–S21	110,4(9)	V1–S11–C1	106,7(1)
O1–V2–S22	110,9(9)	V1–S12–C2	118,4(2)
N1–V1–S11	97,1(1)	V2–S21–C4	106,9(2)
N1–V1–S12	111,3(1)	V2–S22–C5	117,3(2)
N2–V2–S21	97,1(1)		

Die bisher gefundenen V–N(Imino)-Abstände (1,59–1,68 Å) und V–N–R-Winkel (161–180°) in den Iminovanadium(IV/V)-Verbindungen zeigen keine direkte Korrelation zwischen Bindungsabstand und Bindungswinkel. In Übereinstimmung mit dem nach Pauling abgeschätzten Wert 1,60 Å für eine V–N–Dreifachbindung lassen sich die Bindungsverhältnisse beschreiben durch die mesomeren Grenzstrukturen  $\text{R}-\text{N}=\text{V} \leftrightarrow \text{R}-\text{N}^{\oplus} \equiv \text{V}^{\ominus}$ , wobei vermutlich sterische Effekte einen starken Einfluß auf den Bindungswinkel haben.

Tab. VII. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (**5**).

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
V1	0,5178(1)	0,3410(1)	0,7789(1)	2,9(1)
Cl1	0,7110(1)	0,3410(1)	0,7789(1)	7,9(1)
Cl2	0,6198(1)	–0,0104(1)	0,4703(1)	9,6(1)
Cl3	0,7350(1)	0,0459(1)	0,5829(1)	12,4(1)
Cl4	0,5711(1)	0,0891(1)	0,5248(1)	12,1(1)
S1	0,4359(1)	0,3644(1)	0,8940(1)	3,4(1)
S2	0,6583(1)	0,3688(1)	0,7895(1)	4,0(1)
S3	0,5265(1)	0,2570(1)	0,7526(1)	3,5(1)
Si1	0,4954(1)	0,3308(1)	1,0093(1)	3,0(1)
Si2	0,7055(1)	0,4164(1)	0,6868(1)	3,2(1)
Si3	0,4131(1)	0,2130(1)	0,7145(1)	3,1(1)
N1	0,4609(2)	0,3707(1)	0,7038(2)	3,3(1)

Tab. VII (Fortsetzung).

Atom	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
C1	0,3970(3)	0,3944(2)	0,6438(3)	3,8(1)
C2	0,4271(3)	0,4480(2)	0,6229(3)	6,4(1)
C3	0,3083(3)	0,3955(2)	0,6894(3)	6,2(1)
C4	0,3918(4)	0,3618(2)	0,5617(3)	7,0(2)
C5	0,6591(3)	0,0494(2)	0,4987(3)	6,2(1)
C11	0,4023(3)	0,3099(2)	1,0820(2)	3,1(1)
C12	0,3156(3)	0,3221(2)	1,0665(3)	4,7(1)
C13	0,2485(3)	0,3054(2)	1,1214(3)	6,1(1)
C14	0,2681(3)	0,2777(2)	1,1938(3)	5,5(1)
C15	0,3532(3)	0,2655(2)	1,2113(3)	6,3(1)
C16	0,4206(3)	0,2814(2)	1,1560(3)	5,9(1)
C17	0,5637(3)	0,2740(1)	0,9828(2)	3,0(1)
C18	0,5257(3)	0,2255(2)	0,9779(2)	3,9(1)
C19	0,5759(3)	0,1836(2)	0,9537(3)	5,3(1)
C21	0,6707(3)	0,4837(2)	0,7044(2)	3,5(1)
C22	0,6034(3)	0,4979(2)	0,7592(3)	5,3(1)
C23	0,5808(4)	0,5485(2)	0,7702(4)	7,9(2)
C24	0,6243(4)	0,5856(2)	0,7283(4)	9,2(2)
C25	0,6915(4)	0,5735(2)	0,6749(4)	9,5(2)
C26	0,7156(4)	0,5227(2)	0,6624(3)	6,7(2)
C27	0,8290(3)	0,4136(2)	0,6978(3)	3,6(1)
C28	0,8824(3)	0,3860(2)	0,6417(3)	6,5(1)
C29	0,9737(3)	0,3854(3)	0,6535(3)	8,5(2)
C31	0,3067(2)	0,2454(1)	0,7415(2)	2,9(1)
C32	0,2882(3)	0,2624(2)	0,8264(2)	3,3(1)
C33	0,2090(3)	0,2870(2)	0,8436(3)	3,8(1)
C34	0,1463(3)	0,2948(2)	0,7787(3)	4,2(1)
C35	0,1629(3)	0,2780(2)	0,6951(3)	4,3(1)
C36	0,2421(3)	0,2533(2)	0,6768(3)	3,7(1)
C37	0,4165(2)	0,1988(2)	0,5945(2)	3,0(1)
C38	0,3663(3)	0,1586(2)	0,5609(3)	4,0(1)
C39	0,3638(3)	0,1477(2)	0,4711(3)	4,4(1)
C110	0,6646(3)	0,1901(2)	0,9350(3)	6,3(1)
C111	0,7034(3)	0,2372(2)	0,9399(3)	5,5(1)
C112	0,6534(3)	0,2791(2)	0,9637(2)	3,8(1)
C113	0,5655(3)	0,3804(2)	1,0643(2)	3,4(1)
C114	0,6155(3)	0,3684(2)	1,1386(3)	4,3(1)
C115	0,6667(3)	0,4041(2)	1,1827(3)	5,4(1)
C116	0,6688(3)	0,4530(2)	1,1535(3)	6,9(2)
C117	0,6213(4)	0,4662(2)	1,0809(4)	9,2(2)
C118	0,5699(4)	0,4304(2)	1,0366(3)	6,8(1)
C210	1,0135(3)	0,4117(2)	0,7192(3)	6,6(1)
C211	0,9633(3)	0,4385(2)	0,7765(3)	5,9(1)
C212	0,8717(3)	0,4394(2)	0,7647(3)	4,9(1)
C213	0,6686(3)	0,3914(2)	0,5771(2)	3,6(1)
C214	0,6428(3)	0,4237(2)	0,5099(3)	5,0(1)
C215	0,6180(4)	0,4040(2)	0,4287(3)	7,0(2)
C216	0,6194(4)	0,3530(2)	0,4131(3)	6,9(2)
C217	0,6450(3)	0,3207(2)	0,4786(3)	6,0(1)
C218	0,6691(3)	0,3395(2)	0,5604(3)	4,8(1)
C310	0,4132(3)	0,1764(2)	0,4154(3)	5,1(1)
C311	0,4639(3)	0,2163(2)	0,4471(3)	5,2(1)
C312	0,4659(3)	0,2276(2)	0,5358(3)	4,0(1)
C313	0,4254(3)	0,1518(2)	0,7744(2)	3,7(1)
C314	0,3656(3)	0,1347(2)	0,8368(3)	4,9(1)
C315	0,3773(4)	0,0878(2)	0,8778(3)	7,4(2)
C316	0,4492(4)	0,0579(2)	0,8583(4)	8,5(2)
C317	0,5096(4)	0,0740(2)	0,7981(4)	7,8(2)
C318	0,4968(3)	0,1199(2)	0,7574(3)	5,6(1)

Tab. VIII. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (9).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B (Å <sup>2</sup> )
V1	0,2472(1)	0,0928(1)	0,7179(1)	4,1(1)
V2	0,2519(1)	−0,0725(1)	0,7460(1)	4,3(1)
S11	0,2414(2)	0,1379(1)	0,6082(1)	5,3(1)
S12	0,4291(2)	0,1286(1)	0,7887(1)	6,5(1)
S21	0,2648(2)	−0,1402(1)	0,6527(1)	5,6(1)
S22	0,0731(2)	−0,0937(1)	0,8204(1)	7,0(1)
O1	0,2429(4)	0,0075(2)	0,7147(2)	5,1(1)
N1	0,0949(5)	0,1210(2)	0,7439(2)	4,7(1)
N2	0,4057(4)	−0,0907(2)	0,7854(2)	4,8(1)
C1	0,4171(6)	0,1198(3)	0,5675(3)	4,7(2)
C2	0,3886(6)	0,1725(3)	0,8713(3)	5,8(2)
C3	−0,0579(6)	0,1279(3)	0,7541(3)	6,0(2)
C4	0,1064(6)	−0,1245(3)	0,5916(3)	5,4(2)
C5	0,1229(6)	−0,1182(3)	0,9138(3)	6,1(2)
C6	0,5601(6)	−0,0935(3)	0,8037(3)	6,0(2)
C11	0,3861(7)	0,1105(4)	0,4869(3)	7,4(2)
C12	0,4848(6)	0,0604(3)	0,6000(3)	5,7(2)
C13	0,5135(7)	0,1781(3)	0,5815(4)	7,7(2)
C21	0,3168(10)	0,1269(5)	0,9205(4)	13,7(3)
C22	0,5293(7)	0,1933(4)	0,9050(4)	10,8(2)
C23	0,2911(9)	0,2258(4)	0,8568(5)	13,4(3)
C31	−0,0992(9)	0,1945(5)	0,7429(7)	17,3(4)
C32	−0,0942(8)	0,1057(5)	0,8279(4)	13,7(3)
C33	−0,1362(7)	0,0865(5)	0,7004(5)	14,6(3)
C41	0,1412(8)	−0,0709(4)	0,5402(4)	9,3(2)
C42	−0,0218(7)	−0,1079(5)	0,6325(4)	11,5(3)
C43	0,0824(9)	−0,1854(4)	0,5478(4)	10,1(3)
C51	−0,0148(8)	−0,1312(5)	0,9506(4)	11,9(3)
C52	0,2039(9)	−0,0639(4)	0,9514(4)	10,7(3)
C53	0,2171(8)	−0,1760(4)	0,9152(4)	8,7(2)
C61	0,5982(7)	−0,1591(4)	0,8293(5)	11,1(3)
C62	0,5958(7)	−0,0454(4)	0,8629(5)	10,6(3)
C63	0,6381(6)	−0,0770(4)	0,7357(4)	10,1(3)

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit (Ar-Schutzgas, getrocknet über Molekularsieb 5 Å) durchgeführt. Ausgangsverbindungen:  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  [4], Ausbeute (12,9 g/83%);  $\text{HSSiPh}_3$  [13], isoliert aus dem Reaktionsgemisch durch Destillation ( $10^{-5}$  Torr/180–190 °C Badtemperatur).

### Darstellung der Verbindungen

#### *Bis(tert-butoxo)-tert-butylthiolato-tert-butyliminovanadium(V) (1)*

2,42 g  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  (8 mmol) werden in 20 ml *n*-Pentan gelöst und unter Rühren bei −78 °C zu einer Suspension von 0,77 g  $\text{LiS}^i\text{C}_4\text{H}_9$  (8 mmol) in 20 ml *n*-Pentan getropft. Nach 24-stdg. Rühren bei R.T. wird die Lösung vom unlöslichen LiCl durch Zentrifugieren abgetrennt und das Lösungsmittel

i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird durch viermaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan gereinigt (Lösen bei R.T., abkühlen auf −78 °C, dekantieren und schließlich i. Vak. trocknen). Orangefarbene Kristalle, Schmp. 54–56 °C. Ausbeute: 2,3 g (81%).

#### $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NO}_2\text{SV}$ (357,48)

Ber. C 53,75 H 10,15 N 3,92 V 14,25,  
Gef. C 53,5 H 9,99 N 4,0 V 14,3.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,80 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,53 (s, 18H,  $\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,51 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 80,9 (breit,  $\text{OCMe}_3$ ); 44,2 (s,  $\text{SCMe}_3$ ); 35,2 (s,  $\text{CMe}_3$ ); 32,9 (s,  $\text{OCMe}_3$ ); 31,4 (s,  $\text{CMe}_3$ ).

#### *tert-Butoxo-bis(tert-butylthiolato)-tert-butyliminovanadium(V) (2)*

Ansatz: 2,66 g  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{V}(\text{O}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$  (10 mmol); 1,92 g  $\text{LiS}^i\text{C}_4\text{H}_9$  (20 mmol). Wie **1** behandeln. Rotes Kristallpulver, Schmp. 68 °C. Ausbeute: 3,1 g (83%).

#### $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NOS}_2\text{V}$ (373,55)

Ber. C 51,44 H 9,72 N 3,75 V 13,64,  
Gef. C 50,7 H 9,54 N 3,7 V 13,4.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,82 (s, 18H,  $\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,57 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,37 (s, 9H,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 47,9 (s,  $\text{SCMe}_3$ ); 35,8 (s,  $\text{SCMe}_3$ ); 32,6 (s,  $\text{CMe}_3$ ); 31,6 (s,  $\text{CMe}_3$ ).

#### *Tris(tert-butylthiolato)-tert-butyliminovanadium(V) (4)*

Ansatz: 4,57 g  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCl}_3$  (**3**) (20 mmol)/60 ml *n*-Pentan; 5,77 g  $\text{LiS}^i\text{C}_4\text{H}_9$  (60 mmol)/30 ml *n*-Pentan. Wie **1** behandeln, jedoch nur einmal umkristallisieren. Dunkelrotes Kristallpulver, Schmp. 72 °C. Ausbeute: 6,1 g (78%).

Eine Mischung von 3,20 g *tert*-Butylthiol (35,5 mmol) und 3,59 g Triethylamin (35,5 mmol) in 50 ml *n*-Pentan wird unter Rühren bei −40 °C zu einer Suspension von 2,70 g **3** (11,8 mmol) in 30 ml *n*-Pentan getropft. Anschließend wird 8 h bei 0 °C und 15 h bei R.T. gerührt, nach dem Absitzen des Ammoniumsalzes über eine Umkehrfritte (D3) filtriert und zweimal mit jeweils 40 ml *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 3,7 g (81%).

#### $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NS}_3\text{V}$ (389,60)

Ber. C 49,32 H 9,31 N 3,60 V 13,07,  
Gef. C 48,7 H 8,89 N 3,5 V 13,1.

Molmasse: Gef. 377. —  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,77 (s, 27H,  $\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,75 (s, 9H,  $\text{N}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ). —  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 51,7 (s,  $\text{SCMe}_3$ ); 36,0 (s,  $\text{SCMe}_3$ ); 32,1 (s,  $\text{NCMe}_3$ ).



*Tris(tert-butylthiolato)-isopropyliminovanadium(V) (11)*

Ansatz: 0,41 g  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{N}=\text{VCl}_3$  (1,9 mmol)/10 ml *n*-Pentan; 0,60 g  $\text{LiS}^i\text{C}_4\text{H}_9$  (6,2 mmol)/20 ml *n*-Pentan. Wie **1** behandeln, jedoch nur einmal umkristallisieren. Rote Kristalle ( $-78^\circ\text{C}$ ), die unterhalb R.T. zu einem dunkelroten Öl aufschmelzen. Ausbeute: 0,54 g (76%).

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{NS}_3\text{V}$  (375,58)

Ber. C 47,97 H 9,13 N 3,73 V 13,56,  
Gef. C 49,2 H 9,10 N 3,6 V 13,4.

*Tris(triphenylsilylthiolato)-tert-butyliminovanadium(V)-Tetrachlorkohlenstoff (5)*

Ansatz: 0,99 g **3** (4,3 mmol)/20 ml Toluol; 3,95 g  $\text{LiSSiPh}_3$  (13,2 mmol)/60 ml Toluol. Wie **1** behandeln, jedoch 2 d rühren bei R.T. Der Rückstand wird viermal aus  $\text{CCl}_4/n$ -Pentan (1:2) bei  $-50^\circ\text{C}$  umkristallisiert; dabei wird nach dem Aufnehmen in  $\text{CCl}_4$ , vor der Zugabe von Pentan, die Lösung nochmals zentrifugiert zur Abtrennung eines grau-braunen Zersetzungsproduktes. Rotes Kristallpulver, Schmp.  $120^\circ\text{C}$  (Zers.). Ausbeute: 2,0 g (46%).

$\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{NS}_3\text{Si}_3\text{V} \cdot \text{CCl}_4$  (1150,29)

Ber. C 61,60 H 4,73 N 1,22 V 4,43,  
Gef. C 61,2 H 4,79 N 1,2 V 4,37.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 7,4–6,8 (m, 45 H,  $\text{SiPh}_3$ ); 0,43 (s, 9 H,  $^i\text{C}_4\text{H}_9$ ).

Zur Kristallzüchtung wird **5** in wenig  $\text{CCl}_4$  gelöst, bei R.T. mit soviel *n*-Pentan versetzt, daß gerade eine Trübung zu erkennen ist, und anschließend sehr langsam ( $3^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ ) auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt.

*Tris(triphenylsiloxy)-tert-butyliminovanadium(V) (10)*

Ansatz: 0,62 g **3** (2,7 mmol)/20 ml Toluol; 2,61 g  $\text{LiOSiPh}_3$  (9,2 mmol)/100 ml Toluol. Wie **1** behandeln, jedoch bei  $0^\circ\text{C}$  umsetzen und 10 d bei R.T. rühren. Der Rückstand wird in 20 ml  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Nach dem Filtrieren über eine D4-Fritte wird die Lösung mit 10 ml *n*-Pentan versetzt; bei  $-50^\circ\text{C}$  kristallisiert eine leuchtend gelbe Verbindung, die von der Mutterlauge abgetrennt, mit *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet wird. Schmp.  $130\text{--}132^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 2,0 g (77%).

$\text{C}_{58}\text{H}_{54}\text{NO}_3\text{Si}_3\text{V}$  (948,27)

Ber. C 73,46 H 5,74 N 1,48 V 5,37,  
Gef. C 72,2 H 5,64 N 1,4 V 5,14.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): 7,5–6,7 (m, 45 H,  $\text{SiPh}_3$ ); 0,15 (s, 9 H,  $^i\text{C}_4\text{H}_9$ ).

*Dichloro-tert-butylthiolato-tert-butyliminovanadium(V) (6)*

1,82 g **4** (4,7 mmol) und 2,13 g **3** (9,3 mmol), jeweils in 25 ml *n*-Pentan gelöst, werden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren zusammengegeben. Nach 5-stdg. Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  wird der schwarze Niederschlag (Zersetzungsprodukt!) über eine D4-Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. bei einer Temperatur  $< -30^\circ\text{C}$  entfernt und der Rückstand in wenig kaltem *n*-Pentan aufgenommen. Bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man orangefarbene Kristalle, die von der Mutterlauge durch Dekantieren abgetrennt und i. Vak. bei  $-30^\circ\text{C}$  getrocknet werden. Instabile Verbindung. Ausbeute: 3,3 g (82%).

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{NSV}$  (282,15)

Ber. C 34,05 H 6,43 N 4,97 V 18,05,  
Gef. C 33,3 H 6,12 N 4,8 V 17,9.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,75 (s, 9 H,  $^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,47 (s, 9 H,  $^i\text{C}_4\text{H}_9$ ).

*Chloro-bis(tert-butylthiolato)-tert-butyliminovanadium(V) (7)*

Ansatz: 1,00 g **4** (2,6 mmol)/25 ml *n*-Pentan; 0,29 g **3** (1,3 mmol)/15 ml *n*-Pentan. Wie **6** behandeln. Man erhält ein dunkelrotes Öl, das sich aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  nur als erstarrtes Öl abscheidet. Instabile Verbindung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{ClNS}_2\text{V}$  (335,88)

Ber. C 42,91 H 8,10 N 4,17 V 15,17,  
Gef. C 41,6 H 7,59 N 4,0 V 15,2.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,80 (s, 18 H,  $\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,67 (s, 9 H,  $\text{N}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ).

*Tetrakis(tert-butylthiolato)-bis(tert-butylimino)- $\mu$ -Oxo-Divanadium(V) (9)*

4,07 g **4** (10,4 mmol) in 50 ml Ether werden bei R.T. unter Rühren tropfenweise (sehr langsam!) mit 30 ml wasserhaltigem Ether (0,094 g  $\text{H}_2\text{O}$  = 5,2 mmol) versetzt. Man rührt 5 min, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und kristallisiert den Rückstand zweimal aus *n*-Pentan um. Anschließend werden die roten Kristalle i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 1,5 g (46%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{OS}_4\text{V}_2$  (616,85)

Ber. C 46,73 H 8,82 N 4,54 V 16,52,  
Gef. C 45,9 H 8,75 N 4,3 V 16,4.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ): 1,87 (s, 36 H,  $\text{S}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ); 1,69 (s, 18 H,  $\text{N}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ). – IR (Nujol):  $\gamma(\text{V-O-V})$   $795\text{ cm}^{-1}$  (sst).

*Analytisches*

Die Analyse der Verbindungen erfolgt, wie in [3] angegeben. Zur Bestimmung des Vanadiums wird die Substanz mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeraucht, anschließend mit einigen Tropfen Perhydrol bei  $\text{pH} = 5,5$  oxidiert und das überschüssige  $\text{H}_2\text{O}_2$  verkocht. Die Molmasse wird kryoskopisch in Benzol ermittelt. Die IR-Spektren werden mit dem Infrarot-Spektrophotometer Perkin Elmer 297 aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden mit dem Kernresonanz-

spektrometer Varian EM 390 (interner Standard: Benzol, TMS), die  $^{13}\text{C}$ - ( $^1\text{H}$ -entkoppelt, externer Standard: TMS) und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren (externer Standard:  $\text{VOCl}_3$ ) mit dem FT-Kernresonanzspektrometer Bruker WP 200 registriert ( $\delta$  in ppm).

Wir danken der Friedrich-Ebert-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit mit einem Promotionsstipendium.

- 
- [1] F. Preuss und W. Towae, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1130 (1981).  
[2] F. Preuss, E. Fuchslocher und W. Towae, *Z. Naturforsch.* **39b**, 61 (1984).  
[3] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa und E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1510 (1984).  
[4] F. Preuss und H. Becker, *Z. Naturforsch.* **41b**, 185 (1986).  
[5] R. Choukroun und D. Gervais, *Inorg. Chim. Acta* **27**, 163 (1978).  
[6] W. Pribsch und D. Rehder, *Inorg. Chem.* **24**, 3058 (1985).  
[7] F. Preuss und H. Noichl, in Vorbereitung.  
[8] R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **10 A**, 1 (1978).  
[9] F. Preuss, E. Fuchslocher und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **40b**, 363 (1985).  
[10] E. Schweda, K. D. Scherfise und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **528**, 117 (1985).  
[11] F. Preuss, E. Fuchslocher und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **40b**, 1040 (1985).  
[12] M. J. Barrow und E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 211.  
[13] M. Y. Etienne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1953**, 791.