Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Komplexe von Vanadium(V)

Silyl, Germyl, Stannyl, Plumbyl Complexes of Vanadium(V)

Fritz Preuss*, Thomas Wieland, Jens Perner und Gert Heckmann

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-W-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **47b**, 1355–1362 (1992); eingegangen am 9. März 1992

Silyl, Germyl, Stannyl, Plumbyl Complexes of Vanadium(V), NMR Spectra

The complexes ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{E} = \text{Si, Ge, Sn}$), ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{EPh}_3)$ ($\text{E} = \text{Sn, Pb}$), ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)[\text{E}(\text{SiMe}_3)_3]$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$) and ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{SnPh}_3)$ have been prepared by reaction of chlorovanadium(V) compounds with LiER_3 ($\text{R} = \text{SiMe}_3, \text{Ph}$). All complexes were characterized by NMR spectroscopy (${}^1\text{H}$, ${}^{51}\text{V}$), the stannyl complex **5** by X-ray diffraction analysis. The syntheses of ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)$ and $\text{LiSn}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ are also described.

Untersuchungen über Monoalkyl-Vanadium(V)-Verbindungen [1–5] haben gezeigt, daß die Vanadium(V)- σ -Kohlenstoff-Bindung durch elektronische und sterische Faktoren stabilisiert wird. η^5 -Cyclopentadienyl-, *tert*-Butylimino- und *tert*-Butylamino-Liganden erhöhen als starke Donor-Liganden die Redoxstabilität von Vanadium(V) und bewirken zugleich als sperrige Liganden eine Abschirmung der Koordinationssphäre des Vanadiumatoms, was die β -Eliminierung von Alken sterisch behindert. Die thermische Stabilität der Alkylverbindungen nimmt in der Reihenfolge der folgenden Verbindungsklassen zu:

$\text{O}=\text{VR}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$; ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2$;

${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$;

${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{NH}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$. Ungewöhnlich stabil sind auch die Chloro-alkylvanadium(V)-Verbindungen [6]:

Das Konzept der elektronischen und sterischen Stabilisierung der Vanadium(V)- σ -Kohlenstoff-Bindung läßt sich auch auf die Element-Bindungen der höheren Homologen des Kohlenstoffs übertragen. Ausgehend von

${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (**1**) und

${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (**2**) konnten wir erstmals Silyl-, Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Komplexe

des Vanadiums(V) synthetisieren und ${}^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen

Verbindungen der *tert*-Butylamino-Reihe sind auf folgendem Wege zugänglich:

Verbindungen der *tert*-Butoxo-Reihe sind ebenfalls darstellbar:

In einer Nebenreaktion entsteht infolge Reduktion [5, 7] der zweikernige Vanadium(IV)-Komplex $[(\mu\text{-N}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{V}_2\text{Cp}_2(\text{O}{}^i\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ (**12**); die Stannyl-Verbindung **10** läßt sich vom schwerer löslichen Komplex **12** nicht abtrennen, jedoch in Lösung eindeutig durch die ${}^1\text{H}$ - und ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren charakterisieren. Die Umsetzungen von

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Fritz Preuss.

1 und **2** mit $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3$ führen nicht zu den entsprechenden Tris(trimethylsilyl)methyl-Vanadium(V)-Verbindungen; offenbar kann aus sterischen Gründen der voluminöse $(\text{SiMe}_3)_3\text{C}$ -Ligand die Chloratome in **1** und **2** nicht mehr substituieren.

Lithium-tris(trimethylsilyl)stannyl konnten wir erstmals darstellen und als Tetrahydrofuran-Addukt isolieren:

Zum Vergleich von ^{51}V -NMR-Daten (Tab. II) haben wir die Verbindungsklasse ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ um die Phenylverbindung **13** erweitert:

Die monomeren, chiralen Vanadium(V)-Komplexe **3–11** sind rotbraune, kristalline Feststoffe (**6a**: ockerfarben); sie sind löslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen, in Lösung dismutationsstabil und besitzen eine hohe thermische Stabilität (Zers. oberhalb 100 °C).

Die ^1H -NMR-Spektren der Triphenylstannyl- und Triphenylplumbyl-Komplexe **6** und **7** liefern jeweils einen doppelten Signalsatz im Integrationsverhältnis 25:1 bzw. 20:1 (Tab. I), der bei Temperaturerhöhung auf 353 K (C_7D_8) keine Koaleszenz zeigt. Exemplarisch wird das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **7** diskutiert. Das Auftreten von zwei Rotameren **7a** und **7b** (intensitätsstarke Signale) ist vermutlich zurückzuführen auf eine gehinderte Rotation der *tert*-Butylamino-Gruppe um eine partielle Vanadium-Stickstoff-Doppelbindung, die unter Einbeziehung des freien Elektronenpaares des Aminostickstoffatoms formuliert werden kann (Abb. 1). Gestützt wird diese Annahme durch die röntgenstrukturanalytisch gefundene Verkürzung der V–N(Amino)-Bindungslänge und Aufweitung des Bindungswinkels am N-Atom in den Komplexen **5** (Abb. 2) und $[\text{VCl}(\mu\text{-Cl})(\text{N}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{NH}_2^t\text{C}_4\text{H}_9)]_2$ [8]. Das Rotamere **7b** ist durch die *trans*-Stellung der ${}^t\text{C}_4\text{H}_9$ - und PbPh_3 -Gruppen sterisch begünstigt. Die Zuordnung der beiden Signalsätze zu **7a** und **7b** erfolgt mit Hilfe der NH-Resonanzen; das

Tab. I. ^1H -NMR-Spektren* der Komplexe **6** und **7**.

	6a (1:25)	6b	7a (1:20)	7b
NH	11,60(s) $^3J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$ 34,5 Hz	9,83(s) 25,2 Hz	12,35(s) $^3J(^1\text{H}, ^{207}\text{Pb})$ 61,3 Hz	10,98(s) 49,2 Hz
<i>o</i> -C ₆ H ₅		7,87(dd) $^3J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$ 33,5 Hz	7,74(m) $^3J(^1\text{H}, ^{207}\text{Pb})$	7,69(dd) 29,8 Hz
<i>m</i> -C ₆ H ₅		7,34(m)	7,49(t)	7,35(t)
<i>p</i> -C ₆ H ₅		7,24(tt)	7,42(t)	7,25(tt)
C ₅ H ₅	5,79(s) $^3J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn})$ 11,1 Hz	5,56(s) 10,8 Hz	6,08(s) $^3J(^1\text{H}, ^{207}\text{Pb})$ 21,6 Hz	5,95(s) 21,6 Hz
${}^t\text{C}_4\text{H}_9$	1,11(s) 0,89(s)	1,20(s) 1,16(s)	1,21(s) 1,11(s)	1,36(s) 1,31(s)

* δ in ppm; **6** (C_6D_6); **7** (CDCl_3).

Tab. II. ^{51}V -NMR-Spektren (C_6D_6 , 293 K).

Verbindung	δ [ppm]	$\Delta\gamma_{1/2}$ [Hz]
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{ER}_3)$		
Si(SiMe_3) ₃ (3)	–678	400
Ge(SiMe_3) ₃ (4)	–654	420
Sn(SiMe_3) ₃ (5)	–636	440
SnPh ₃ (6)	–779	600
PbPh ₃ (7)	–741	790
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{ER}_3)$		
Si(SiMe_3) ₃ (8)	–524	390
Ge(SiMe_3) ₃ (9)	–487	420
Sn(SiMe_3) ₃ (10)	–446	450
SnPh ₃ (11)	–662	380
zum Vergleich:		
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (1) [5]	–785*	420
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (2) [4]	–763*	400
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)$ (13)	–780	350
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$ [5]	–754*	310
${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{CH}_3)$ [4]	–706*	320

* C_7D_8 .

Abb. 1. Rotamere von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)(\text{PbPh}_3)$ (**7**).

Abb. 2. Molekülstruktur von ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}{}^t\text{C}_4\text{H}_9)[\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_3]$ (**5**).

Wasserstoffatom in **7b** steht *cis*-ständig zum voluminösen Triphenylplumbyl-Liganden und wird durch den Ringstromeffekt der Phenylgruppen stärker abgeschirmt (Hochfeldverschiebung!) als das *trans*-ständige H-Atom in **7a**. Die Signale der Cp- und NH-Protonen sowie der *ortho*-ständigen Protonen der Phenylgruppen (**7b**) werden von ${}^{207}\text{Pb}$ -Satelliten begleitet. Gemäß der Karplus-Kurve findet man für die vicinale Kopplung zwischen dem *cis*-ständigen NH-Proton und dem ${}^{207}\text{Pb}$ -Kern in **7b** eine kleinere Kopplungskonstante als für die entsprechende *trans*-Kopplung in **7a**.

In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **3–5** werden keine Rotamere beobachtet; in Lösungen von **3** und **4** lassen sich Rotamere jedoch ${}^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopisch nachweisen. Die unterschiedlichen Liganden $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) und EPh_3 (Sn, Pb) beeinflussen kaum die Signallagen der Cp- und ${}^t\text{C}_4\text{H}_9$ -Protonen. Ungewöhnlich tieffeldverschoben ist die Resonanz des NH-Protons in der Chloroverbindung **1** ($\delta = 11,3$ ppm). Die Substitution des Chloratoms durch die Liganden $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ führt zu einer Hochfeldverschiebung des NH-Protonen-Signals um 2 ppm; vgl. analoges Verhalten der Alkyl-Komplexe ${}^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VR}(\text{Cp})(\text{NH}{}^t\text{C}_4\text{H}_9)$ [**5**]. Dagegen bewirken die EPh_3 -Liganden in den Rotameren **6a** und **7a** – keine Abschirmung des NH-Protons durch den Ringstromeffekt – eine schwache Tieffeldverschiebung.

Das protonenentkoppelte ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von **8** zeigt bei Raumtemperatur nur ein Signal ($\delta = -7,2$ ppm), das den Trimethylsilylgruppen zugeordnet wird. Die Resonanz des Si-Atoms, das direkt an das Vanadium gebunden ist, erscheint erst bei tieferer Temperatur (193 K) als breites Signal ($\delta = -57,8$ ppm), verursacht durch die Quadrupolrelaxation des koppelnden ${}^{51}\text{V}$ -Kernes ($J = 7/2$). Das entsprechende Signal der Lithium-Verbindung $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ wird bei $\delta = -187,4$ ppm registriert [9]. Verschiebungen der ${}^{29}\text{Si}$ -Resonanz nach tieferem Feld werden auch bei anderen Tris(trimethylsilyl)silyl-Übergangsmetall-Komplexen gefunden [10, 11]. Aufgrund der geringen Löslichkeit bei tiefer Temperatur konnte kein ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal des Silyl-Komplexes **3** beobachtet werden. Dagegen liefert der Triphenylplumbyl-Komplex **7** bereits bei Raumtemperatur eine scharfe ${}^{207}\text{Pb}$ -Resonanz bei $\delta = 341$ ppm; zum Vergleich: $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoPbPh}_3$, $\delta = 125$ ppm [12].

In Tab. II sind die ${}^{51}\text{V}$ -NMR-spektroskopischen Daten zusammengestellt. Die Liganden ER_3 mit $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ bewirken als weiche polarisierbare Liganden eine zunehmende Entschirmung des ${}^{51}\text{V}$ -Kernes im Sinne der sog. inversen Abhängigkeit [13, 14] der Metallabschirmung von der Elektronegativität des Donoratoms der Liganden in d^0 -Komplexen. Auffallend ist jedoch das geringe Entschirmungspotential der Liganden EPh_3 ($\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$). Die Signale der *tert*-Butylamino-

Reihe sind gegenüber der *tert*-Butoxo-Reihe hochfeldverschoben. Bei den Alkyl-Komplexen ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^i\text{C}_4\text{H}_9)(\text{R})$ nimmt die Tieffeldverschiebung der Signale mit der Reihenfolge der Liganden CH_3 , CH_2SiMe_3 , ${}^n\text{C}_4\text{H}_9$, ${}^{\text{sec}}\text{C}_4\text{H}_9$, ${}^i\text{C}_4\text{H}_9$ zu ($\delta = -754$ bis -564 ppm) [5]. Der Ersatz des Chloro-Liganden in **2** durch den Phenyl-Liganden führt zu einer Zunahme der Abschirmung (Tab. II), während die Alkyl-Liganden eine Entschirmung induzieren. Diese Ergebnisse zeigen, daß neben der Elektronegativität des Donoratoms auch elektronische und sterische Effekte der Liganden die Abschirmung des ${}^{51}\text{V}$ -Kernes beeinflussen, wobei beide Effekte sich überkompensieren können, z. B. $\text{R} = {}^i\text{C}_4\text{H}_9$ ($\delta = -564$ ppm). Rehder [15] hat Vanadium(V)-Komplexe mit O- und N-Donorliganden untersucht und im Gegensatz zu unseren Beobachtungen an Alkylvanadium(V)-Komplexen eine inverse Abhängigkeit der chemischen Verschiebung $\delta({}^{51}\text{V})$ von der sterischen Belastung des Metallzentrums gefunden, d. h. zunehmende Abschirmung mit steigendem Raumbedarf des Liganden.

Bei den Silyl- und Germyl-Komplexen **3** und **4** wird neben dem Hauptsignal ein weiteres Signal im ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum registriert, das um *ca.* 10 ppm tieffeldverschoben ist und im Integrationsverhältnis 1:15 vorliegt. Die kleineren Signale verschwinden bei Temperaturerhöhung; der Effekt ist reversibel und unabhängig von Konzentration und Lösungsmittel. Dieser dynamische Prozeß ist vermutlich auf eine Rotationsbehinderung des *tert*-Butylamino-Liganden zurückzuführen (vgl. Abb. 1). Die Rotameren *b* sind durch die *trans*-Stellung der ${}^i\text{C}_4\text{H}_9$ - und $\text{E}(\text{SiMe}_3)_3$ -Gruppen sterisch begünstigt und besitzen eine niedrigere Energie. Wegen der extrem unterschiedlichen Besetzungsverhältnisse der Rotameren *a* und *b* (7:93 bei $T = 297$ K) macht sich die Koaleszenz nur in einer lokalen Verbreiterung des Hauptsignals bemerkbar; deshalb ist die Koaleszenztemperatur ein Näherungswert und beträgt für beide Verbindungen $T_c \approx 320$ K. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Überführung der Rotameren *a* in die energetisch günstigeren Rotameren *b* beträgt $\Delta G_{T_c}^\ddagger \approx 61$ kJ/mol. Dieser Wert erhöht sich für den umgekehrten Vorgang um $\Delta G^\circ \approx 7$ kJ/mol. Rotamere lassen sich bei den Stannyl- und Plumbyl-Komplexen **5–7** nicht beobachten, da die ${}^{51}\text{V}$ -NMR-Signale dieser Verbindungen Schultern zeigen, die eine Kopplung mit den benachbarten ${}^{117,119}\text{Sn}$ -

bzw. ${}^{207}\text{Pb}$ -Kernen andeuten und somit den Nachweis einer Rotationsbehinderung unmöglich machen.

Molekülstruktur von **5**

Die Molekülstruktur von **5** wird in Abb. 2 perspektivisch dargestellt.

Das Vanadium ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben, wobei der π -gebundene Cyclopentadienyl-Ring dem *tert*-Butyliminoliganden ausweicht, was sich in einer deutlichen Aufweitung des Tetraederwinkels [$\text{Cp}-\text{V}-\text{N}2 = 123,8(5)^\circ$] bemerkbar macht. Der Cp-Ligand zeigt eine dezentrale Metallkoordination (Abstände $\text{V}-\text{C}_{\text{Ring}} = 2,269\text{--}2,376$ Å), die auch bei anderen Cyclopentadienylvanadium(V)-Komplexen beobachtet wurde, z. B. ${}^i\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCpCl}_2$ [4] und $\text{O}=\text{VCp}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ [16]. Der $\text{V}-\text{Sn}$ -Bindungsabstand beträgt $2,767(2)$ Å und liegt im Bereich des mittleren $\text{V}-\text{Sn}$ -Abstandes $2,771$ Å, der für den Stannylvanadium(I)-Komplex $[\text{NEt}_4][\text{V}(\text{CO})_5(\text{SnPh}_3)_2]$ gefunden wurde [17]. Der kurze $\text{V}-\text{N}(\text{Imino})$ -Bindungsabstand [$1,654(9)$ Å] unterscheidet sich nicht signifikant von anderen *tert*-Butyliminovanadium(V)-Verbindungen ($1,59\text{--}1,64$ Å) [18] und bestätigt erneut eine weitgehende Unempfindlichkeit der $\text{V}-\text{N}(\text{Imino})$ -Bindungslänge gegenüber elektronischen Einflüssen der am Vanadium gebundenen Liganden. In Übereinstimmung mit dem nach Pauling abgeschätzten Wert $1,60$ Å kann eine Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung formuliert werden; der $\text{V}-\text{N}2-\text{C}11$ -Winkel [$164,5(9)^\circ$] weicht jedoch wesentlich von der Linearität ab. Der $\text{V}-\text{N}$ -Abstand zum Amino-Stickstoff $\text{N}1$ beträgt $1,84(10)$ Å und ist kürzer als der nach Pauling abgeschätzte Wert $1,96$ Å für eine Vanadium-Stickstoff-Einfachbindung. Der $\text{V}-\text{N}1-\text{C}10$ -Winkel [$142,2(9)^\circ$] ist gegenüber dem zu erwartenden Bindungswinkel $107\text{--}112^\circ$ für σ^3, λ^3 -Stickstoff beträchtlich aufgeweitet. Beide Strukturparameter deuten auf einen partiellen Doppelbindungscharakter der $\text{V}-\text{N}(\text{Amino})$ -Bindung (Abb. 1).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molsieb 5 Å) durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach Standardmethoden getrocknet. C, H, N werden mi-

kroanalytisch mit einem „Elemental Analyser, Perkin Elmer 240“, V ferrometrisch [2] bestimmt. Zur Vanadiumanalyse werden die Verbindungen durch Kochen mit halbkonz. Salpetersäure in Lösung gebracht (HNO_3 durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H_2SO_4 entfernen!); anschließend wird mit einigen Tropfen Perhydrol bei $\text{pH}=5,5$ oxidiert und das überschüssige H_2O_2 verkocht. Die Molmasse wird kryoskopisch in Benzol ermittelt. Die NMR-Spektren (^1H , ^{29}Si , ^{51}V , ^{119}Sn , ^{207}Pb) werden mit den Kernresonanz-Spektrometern Bruker AM 400 und Bruker WP 200 aufgenommen (Standard: Benzol, TMS, intern; VOCl_3 , extern; SnPh_3Cl und PbPh_3Cl , extern und Umrechnung auf SnMe_4 bzw. PbMe_4). Soweit nicht anders vermerkt, beziehen sich die δ -Werte (ppm) auf 293 K. Ausgangsverbindungen:

$^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{NH}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (**1**) [5].

$^t\text{C}_4\text{H}_9\text{N}=\text{VCp}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}$ (**2**) [4].

$\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ [9]. $\text{LiGe}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ [19]. LiSnPh_3 [20] und LiPbPh_3 [21] werden in Lösung eingesetzt; der aktive Gehalt der Lithium-organyle wird durch doppelte Titration nach Gilman [22] ermittelt.

Darstellung der Verbindungen

tert-Butylamino-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-tris(trimethylsilyl)silyl-vanadium(V) (**3**)

Zu einer Lösung von 0,69 g **1** (2,33 mmol) in 50 ml *n*-Pentan tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 1,21 g $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (2,57 mmol) in 40 ml *n*-Pentan und rührt nach dem Auftauen des Reaktionsgemisches 12 h bei R.T. Das Unlösliche wird durch Zentrifugieren abgetrennt und der Rückstand mit 40 ml *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und das Rohprodukt aus 30 ml *n*-Hexan (40°C) umkristallisiert (Lösung auf -78°C abkühlen, dekantieren und i. Vak. trocknen). Braunes Kristallpulver, Schmp. 140°C (Zers.). Ausbeute: 0,94 g (79%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{Si}_4\text{V}$ (506,95)

Ber. C 52,12 H 10,14 N 5,53 V 10,05%,
Gef. C 52,0 H 10,0 N 5,5 V 10,1%.

Molmasse: Gef. 480. ^1H -NMR (C_6D_6): 9,26 (breit, 1H, NH); 5,63 (s, 5H, C_5H_5); 1,26 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,21 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 0,44 (s, 27H, SiMe_3). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_7D_8): $-7,4$ (SiMe_3).

tert-Butylamino-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-tris(trimethylsilyl)germyl-vanadium(V) (**4**)

Ansatz: 0,54 g **1** (1,83 mmol); 0,96 g $\text{LiGe}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (1,86 mmol). Wie **3** behan-

deln, jedoch 25 ml *n*-Pentan zum Umkristallisieren verwenden. Braunes Kristallpulver, Schmp. 155°C (Zers.) Ausbeute: 0,87 g (86%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{GeN}_2\text{Si}_3\text{V}$ (551,46)

Ber. C 47,92 H 9,32 N 5,08 V 9,24%,
Gef. C 48,0 H 9,20 N 5,0 V 9,17%.

Molmasse: Gef. 524. ^1H -NMR (C_6D_6): 9,32 (breit, 1H, NH); 5,70 (s, 5H, C_5H_5); 1,28 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,22 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 0,53 (s, 27H, SiMe_3).

Tris(trimethylsilyl)stannyl-lithium-tris(tetrahydrofuran)

Zu einer Lösung von 3,25 g $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$ (7,9 mmol) in 75 ml Tetrahydrofuran tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 4,95 ml 1,6 M Lithium-methyl-Lösung (7,9 mmol) in Ether. Nach 15-stündigem Rühren bei R.T. wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen. Gegebenenfalls werden unlösliche Zersetzungsprodukte abzentrifugiert. Man läßt die Lösung bei -20°C stehen; das hellgelbe Kristallpulver wird durch Dekantieren abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 2,4 g (54%).

$\text{C}_{21}\text{H}_{51}\text{LiO}_3\text{Si}_3\text{Sn}$ (561,53)

Ber. C 44,91 H 9,15%,
Gef. C 42,7 H 9,0%.

^1H -NMR (C_6D_6): 3,75 (m, 12H, THF); 1,85 (m, 12H, THF); 0,69 (s, 27H, SiMe_3). $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): -876 ; vgl. -661 , $\text{Sn}(\text{SiMe}_3)_4$.

tert-Butylamino-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-tris(trimethylsilyl)stannyl-vanadium(V) (**5**)

Ansatz: 0,50 g **1** (1,70 mmol); 1,06 g $\text{LiSn}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (1,88 mmol).

Wie **3** behandeln, jedoch 3 h bei R.T. rühren. Braunes Kristallpulver, Schmp. 100°C (Zers.). Ausbeute: 0,78 g (77%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{Si}_3\text{SnV}$ (597,56)

Ber. C 44,22 H 8,60 N 4,69 V 8,53%,
Gef. C 44,4 H 8,60 N 4,7 V 8,63%.

Molmasse: Gef. 574. ^1H -NMR (C_6D_6): 9,37 (breit, 1H, NH); 5,58 (s, 5H, C_5H_5); 1,25 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,24 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 0,52 (s, 27H, SiMe_3).

tert-Butylamino-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-triphenylstannyl-vanadium(V) (**6**)

Ansatz: 2,1 g **1** (7,1 mmol)/90 ml Petrolether; 46,5 ml 0,157 M LiSnPh_3 (7,3 mmol) in Ether. Wie **3** behandeln, jedoch 15 h bei R.T. rühren. Die Reaktionslösung wird i. Vak. bis zur Trockne ein-

geengt, der Rückstand in 100 ml Petrolether aufgenommen und zentrifugiert. Der Bodensatz wird zweimal mit jeweils 50 ml Petrolether aufgeschlämmt und erneut zentrifugiert. Die vereinigten Lösungen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, das Rohprodukt in 15 ml heißem *n*-Hexan aufgenommen und über eine D3-Fritte filtriert. Man läßt die Lösung 2 d bei -78°C stehen. Okkerfarbenes Pulver, Schmp. 112°C (Zers.). Ausbeute: 2,4 g (55%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{SnV}$ (609,32)

Ber. C 61,10 H 6,45 N 4,60 V 8,36%,
Gef. C 61,1 H 6,50 N 4,6 V 8,50%.

tert-Butylamino-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-triphenylplumbyl-vanadium(V) (7)

Ansatz: 0,38 g **1** (1,28 mmol)/50 ml Ether; 8 ml 0,171 M LiPbPh_3 (1,37 mmol) in Ether. Wie **3** behandeln, jedoch 15 h bei R.T. rühren. Nach dem Zentrifugieren wird die Reaktionslösung i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird in 20 ml heißem *n*-Hexan aufgenommen; man filtriert über eine D3-Fritte, konzentriert die rote Lösung i. Vak. auf 2/3 des Volumens und läßt 2 d im Kühlschrank stehen. Die roten Kristalle werden durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt, dreimal mit jeweils 1 ml *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Schmp. 81°C . Ausbeute: 220 mg (23%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{PbV}$ (697,82)

Ber. C 53,35 H 5,63 N 4,01%,
Gef. C 53,2 H 5,50 N 3,7%.

$^{207}\text{Pb}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): 341; $\Delta\gamma_{1/2} = 11,3$ Hz.

tert-Butoxo-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-tris(trimethylsilyl)silyl-vanadium(V) (8)

Ansatz: 0,81 g **2** (2,74 mmol); 1,42 g $\text{LiSi}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (3,01 mmol). Wie **3** behandeln, jedoch 10 ml *n*-Pentan zum Umkristallisieren verwenden. Rotbraunes Kristallpulver, Schmp. 125°C (Zers.). Ausbeute: 0,88 g (64%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{NOSi}_4\text{V}$ (507,93)

Ber. C 52,02 H 9,92 N 2,76 V 10,03%,
Gef. C 51,4 H 9,61 N 2,6 V 10,4%.

Molmasse: Gef. 494. ^1H -NMR (C_6D_6): 5,86 (s, 5H, C_5H_5); 1,29 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,20 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 0,45 (s, 27H, SiMe_3). $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 ; 193 K): $-6,9$ (SiMe_3); $-57,8$ (V-Si)/ $\Delta\gamma_{1/2} = 70$ Hz.

tert-Butoxo-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-tris(trimethylsilyl)germyl-vanadium(V) (9)

Ansatz: 0,36 g **2** (1,21 mmol); 0,64 g $\text{LiGe}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 3 \text{ THF}$ (1,24 mmol). Wie **3** behan-

deln, jedoch nur 6 h bei R.T. rühren und 5 ml *n*-Pentan zum Umkristallisieren verwenden. Rotbraunes Kristallpulver, Schmp. 150°C (Zers.). Ausbeute: 440 mg (66%).

$\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{GeNOSi}_3\text{V}$ (552,44)

Ber. C 47,83 H 9,12 N 2,54 V 9,22%,
Gef. C 48,0 H 9,20 N 2,6 V 9,13%.

Molmasse: Gef. 523. ^1H -NMR (C_6D_6): 5,88 (s, 5H, C_5H_5); 1,30 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,21 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 0,49 (s, 27H, SiMe_3).

tert-Butoxo-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-triphenylstannyl-vanadium(V) (11)

Ansatz: 0,74 g **2** (2,5 mmol); 16,4 ml 0,157 M LiSnPh_3 (2,5 mmol) in Ether. Wie **6** behandeln. Zum Abtrennen des Lithiumchlorids wird in 50 ml Petrolether aufgenommen und zentrifugiert. Die dunkelrote Lösung wird i. Vak. auf die Hälfte eingengt und 24 h bei -78°C aufbewahrt. Rotbraunes Kristallpulver, Schmp. 122°C (Zers.). Ausbeute: 470 mg (31%).

$\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{NOSnV}$ (610,25)

Ber. C 61,01 H 6,28 N 2,29%,
Gef. C 60,07 H 6,20 N 2,1%.

^1H -NMR (C_6D_6): 7,58 (m, 6H, o- C_6H_5); 7,31 (m, 9H, m-, p- C_6H_5); 5,94 (s, 5H, C_5H_5)/ $^3J(^1\text{H}, ^{117,119}\text{Sn}) = 9,9$ Hz; 1,26 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$); 1,23 (s, 9H, $^t\text{C}_4\text{H}_9$).

tert-Butoxo-*tert*-butylimino- η^5 -cyclopentadienyl-phenyl-vanadium(V) (13)

Zu einer Lösung von 0,96 g **2** (3,24 mmol) in 100 ml Petrolether tropft man langsam unter Rühren bei -78°C 5,5 ml 0,59 M LiPh (3,25 mmol) in Ether. Nach 1-stündigem Rühren wird das Reaktionsgemisch aufgetaut, 15 h bei R.T. gerührt und zentrifugiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein viskoses Öl, das in 30 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D3-Fritte filtriert wird. Die klare, rotbraune Lösung wird auf -78°C abgekühlt, nach 20 h noch einmal filtriert und 7 d bei -78°C aufbewahrt. Die Verbindung wird durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Rotbraunes Pulver, Schmp. 89°C (Zers.). Ausbeute: 440 mg (40%).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{NOV}$ (337,36)

Ber. C 67,63 H 8,36 N 4,15%,
Gef. C 66,4 H 8,00 N 4,0%.

^1H -NMR (C_6D_6): 7,53 (d, 2H, o- C_6H_5)/ $\Delta\gamma_{1/2} = 7,0$ Hz; 7,23 (t, 2H, m- C_6H_5); 7,12 (tt, 1H,

p-C₆H₅); 5,90 (s, 5H, C₅H₅); 1,45 (s, 9H, 'C₄H₉); 1,16 (s, 9H, 'C₄H₉).

Kristallstrukturbestimmung von **5**

C₂₂H₅₁N₂Si₃SnV (**5**) kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit den Gitterkonstanten $a = 15,350(1)$, $b = 16,951(1)$, $c = 12,454(1)$ Å, $Z = 4$; $D_{\text{ber.}} = 1,225 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden an einem Kristall mit den Dimensionen 0,50 × 0,38 × 0,13 mm auf einem Entraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer im w - θ -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer MoK $_{\alpha}$ -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 10,90 \text{ cm}^{-1}$] angebracht; 3214 gemessene Reflexe, davon beobachtet 2511 mit $\text{Fo}^2 \geq 2,0\sigma(\text{Fo}^2)$. Die Struktur wurde durch direkte Methoden (SHELXS-86) gelöst und mittels SHELX-76 zu $R = 0,044/R_w = 0,054$ verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung $w = k[\sigma^2(\text{Fo}) + 0,0002 \text{Fo}^2]^{-1}$ gegeben (258 verfeinerte Parameter). Der Cyclopentadienyl-Ring wurde als regelmäßiges Pentagon mit $d(\text{c-c}) = 1,42$ Å fixiert. Die H-Atome des Cp-Ringes und der am Amino-Stickstoff gebundene Wasserstoff befinden

sich auf geometrisch berechneten Positionen. Tab. III gibt die Bindungsabstände und Bindungswinkel wieder; aus Tab. IV sind die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome zu entnehmen*.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56265, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome [$\times 10^4$] mit äquivalenten Temperaturfaktoren [$\text{\AA}^2 \times 10^3$].

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}
Sn	5158(1)	9708(1)	504(1)	40(1)
V	5245(1)	11000(1)	– 849(1)	43(1)
Si(1)	5042(3)	10021(2)	2527(3)	70(3)
Si(2)	3957(3)	8649(2)	264(4)	67(3)
Si(3)	6544(3)	8857(3)	329(4)	72(3)
N(1)	5233(8)	10464(7)	–2134(8)	59(7)
N(2)	4237(6)	11317(5)	– 658(9)	51(6)
C(1')	6787(6)	11119(6)	– 807(10)	73(10)
C(2')	6428(6)	11713(6)	–1478(10)	94(13)
C(3')	5890(6)	12204(6)	– 835(10)	92(13)
C(4')	5916(6)	11914(6)	234(10)	81(12)
C(5')	6470(6)	11243(6)	251(10)	71(10)
C(1)	5639(18)	10873(13)	2984(16)	198(23)
C(2)	5469(15)	9205(11)	3360(13)	150(17)
C(3)	3887(11)	10254(15)	2888(15)	149(17)
C(4)	2826(9)	9089(10)	59(17)	104(14)
C(5)	3924(13)	8020(10)	1458(17)	126(16)
C(6)	4175(13)	7980(10)	– 923(16)	126(16)
C(7)	7553(9)	9326(10)	859(14)	98(12)
C(8)	6453(12)	7830(9)	1042(19)	123(16)
C(9)	6741(12)	8610(13)	–1138(15)	135(16)
C(10)	4642(8)	10194(8)	–2994(9)	67(9)
C(101)	4592(11)	10859(9)	–3839(11)	98(12)
C(102)	3759(8)	10046(10)	–2537(12)	82(11)
C(103)	5012(12)	9432(9)	–3482(12)	102(12)
C(11)	3467(9)	11770(9)	– 340(15)	77(10)
C(111)	2726(11)	11206(12)	– 125(24)	170(22)
C(112)	3310(19)	12306(17)	–1226(24)	230(30)
C(113)	3631(16)	12281(16)	584(22)	201(26)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°] in **5***.

Bindungsabstände		Bindungswinkel	
V–Sn	2,767(2)	N1–V–Sn	97,9(3)
V–N1	1,841(10)	N2–V–Sn	97,1(3)
V–N2	1,654(9)	N2–V–N1	106,0(5)
N1–C10	1,477(14)	N1–V–Cp	115,9(5)
N2–C11	1,466(15)	N2–V–Cp	123,8(5)
Sn–Si1	2,581(4)	Sn–V–Cp	110,0(3)
Sn–Si2	2,589(4)	V–N1–C10	142,2(9)
Sn–Si3	2,580(4)	V–N2–C11	164,5(9)
V–C1'	2,376(9)	Si1–Sn–V	115,8(1)
V–C2'	2,319(10)	Si2–Sn–V	120,9(1)
V–C3'	2,269(10)	Si3–Sn–V	110,6(1)
V–C4'	2,297(10)	Si2–Sn–Si1	101,9(1)
V–C5'	2,363(10)	Si3–Sn–Si1	104,7(2)
V–Cp	1,992(10)	Si3–Sn–Si2	101,0(1)

* Cp = Schwerpunkt des Cyclopentadienyl-Ringes.

- [1] 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] F. Preuss und H. Becker, *Z. Naturforsch.* **41b**, 185 (1986).
- [4] F. Preuss, H. Becker und H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **42b**, 881 (1987).
- [5] F. Preuss, H. Becker und T. Wieland, *Z. Naturforsch.* **45b**, 191 (1990).
- [6] J. de With, A. D. Horton und A. Guy Orpen, *Organomet.* **9**, 2207 (1990).
- [7] F. Preuss, H. Becker, J. Kaub und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1195 (1988).
- [8] F. Preuss, E. Fuchslocher und W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.* **40b**, 363 (1985).
- [9] W. Biffar und H. Nöth, *Z. Naturforsch.* **36b**, 1509 (1981).
- [10] B. K. Champion, J. Falk und T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2049 (1987).
- [11] J. Arnold, T. D. Tilley, A. L. Rheingold und S. J. Geib, *Inorg. Chem.* **26**, 2106 (1987).
- [12] M. M. Kubicki, J. Le Gall, R. Kergoat und L. C. Gomes de Lima, *Can. J. Chem.* **65**, 1292 (1987).
- [13] R. G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **10a**, 1 (1978).
- [14] D. Rehder, *Magn. Reson. Rev.* **9**, 125 (1984).
- [15] C. Weidemann, W. Priebisch und D. Rehder, *Chem. Ber.* **122**, 235 (1989).
- [16] J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer und W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **348**, 369 (1988).
- [17] J. E. Ellis, T. G. Hayes und R. E. Stevens, *J. Organomet. Chem.* **216**, 191 (1981).
- [18] F. Preuss, T. Wieland und B. Günther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **609**, 45 (1992).
- [19] A. G. Brook, F. Abdesaken und H. Söllradl, *J. Organomet. Chem.* **299**, 9 (1986).
- [20] B. E. Mann, B. F. Taylor, N. A. Taylor und R. Wood, *J. Organomet. Chem.* **162**, 137 (1978).
- [21] T. Kauffmann und A. Rensing, *Chem. Ber.* **118**, 380 (1985).
- [22] H. Gilman und F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **2**, 447 (1964).