

# Derivate des Hydrazins als Liganden in Vanadium(IV)- und -(V)-Komplexen. Darstellung und Struktur dreier dimerer Verbindungen mit Hydrazido- und Hydrazonato-Liganden

Derivatives of Hydrazine as Ligands in Vanadium(IV) and -(V) Complexes.  
Synthesis and Crystal Structures of Three Dimeric Complexes with Hydrazido and  
Hydrazonato Ligands

Klaus Kopka, Rainer Mattes\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität,  
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Z. Naturforsch. **50b**, 1281–1286 (1995); eingegangen am 15. März 1995

Oxovanadium Compounds, Non-Oxo Complexes of Vanadium,  
N, N'-Dibenzoylhydrazine Complexes of Vanadium

The complexes  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{VOCl}(\text{NHNHCOPh})\}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$ , (**1**),  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{V}(\text{dbh})\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , (**2**) and  $[\{\text{VO}\}_2(\text{tbh})]$ , (**3**) have been prepared by reaction of  $\text{VCl}_2(\text{acac})_2$ , acac = acetylacetonato(1-), and  $\text{VCl}_2(\text{acpn})$ , acpn = propylen-diimino-bis(acetylacetonato(2-)), with benzoylhydrazine. The structures of the centrosymmetric dimeric molecules **1–3** have been determined by single crystal X-ray diffraction. **1** and **2** contain both doubly deprotonated N,N'-dibenzoylhydrazine as bridging, doubly N,O chelating ligand. In **1** the two remaining coordination sites at the VOCl group are occupied by the hydrazido(1-) ligand  $[\text{NHNHCOPh}]^-$ . **2** is a non-oxo vanadium(IV) complex. The coordination geometry is approximately trigonal prismatic. The  $\pi$ -back donating effect of the oxo function is substituted by back donation from three negatively charged enolic oxygen atoms. The V–O bond lengths range from 192.0(2) to 193.7(2) pm. **3** contains a unique highly symmetrical octadentate ligand, formed during the synthesis. It is coordinated to two oxovanadin(IV) centers by N,O chelation. The coordination geometry is square pyramidal.

## 1. Einleitung

Die Koordinationschemie des Vanadiums erlebt vor allem wegen ihrer bioanorganischen Bedeutung gegenwärtig eine Renaissance. Zum besseren Verständnis der vielfältigen Funktionen werden Strukturen, Reaktivität und katalytische Eigenschaften von Vanadiumkomplexen in unterschiedlichen Oxidationsstufen intensiv studiert [1–3]. Anknüpfend an frühere Arbeiten über die Reaktionen von Oxo-Vanadium-Verbindungen mit Benzoylhydrazin und anderen Acylhydrazinen [4–6] haben wir jetzt Reaktionen von Non-Oxo-Vanadiumkomplexen mit Benzoylhydrazin untersucht. Als Precursor-Komplexe für die Darstellung der Non-Oxo-Verbindungen setzten wir die Dinatokomplexe  $\text{VCl}_2(\text{acac})_2$ , acac = Acetylacetonato(1-), und  $\text{VCl}_2(\text{acpn})$ , acpn = 1,3-Propylen-diiminbis(acetylacetonato(2-)), ein. Wir berichten

hier über die Darstellung und die strukturelle Charakterisierung dreier, bei diesen Reaktionen entstandener dimerer Verbindungen. Vanadium(IV) bzw. Vanadium(V) ist darin von den Hydrazido-Liganden  $[\text{NHNHCOPh}]^-$  und  $[\text{PhCONNCOPh}]^{2-}$  sowie den Hydrazonato-Liganden  $\text{H}_3\text{dbh}$  und  $\text{H}_4\text{tbh}$  (s. Formelschema) koordiniert. Diese beiden Liganden bildeten sich im Verlauf der Synthesen; sie sind in den Komplexen dreifach bzw. vierfach deprotoniert.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### Darstellung der Komplexe

Bei der Umsetzung von  $\text{VCl}_2(\text{acac})_2$  mit Benzoylhydrazin entstehen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verschiedene Produkte. In Toluol bildet sich zunächst ein braungrünes Kristallpulver, das im getrockneten Zustand an Luft über Wochen haltbar ist. Seine analytischen Daten weisen auf die zweikernige Non-Oxo-Verbindung  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{VCl}_2(\text{NHNHCOPh})\}_2]$  hin,

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

in der Vanadium in der Oxidationsstufe +IV vorliegt\*. Beim Umkristallisieren aus Acetonitril entsteht daraus unter Farbveränderung nach rot die Verbindung



$5\text{CH}_3\text{CN}$ , **1**. Durch partielle Hydrolyse unter gleichzeitiger Oxidation in Lösung bildete sich aus der  $\text{VCl}_2$ -Gruppe die  $\text{VOCl}$ -Gruppe mit Vanadium der Oxidationsstufe +V.

Führt man die Reaktion von  $\text{VCl}_2(\text{acac})_2$  mit Benzoylhydrazin unter Schutzgas in Acetonitril durch, entsteht die Non-Oxo-Vanadium(IV)-Verbindung  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{V}(\text{dbh})\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , **2**. Sie ist im festen Zustand luftstabil. Bemerkenswert ist die Bildung des vierzähligen Liganden  $\text{H}_3\text{dbh}$ , eines Schiff-Base-Liganden. Er ist in **2** dreifach deprotoniert.

Beiden Reaktionen gemeinsam ist, daß in einer katalytischen Reaktionsfolge molekularer Stickstoff freigesetzt und gleichzeitig  $\text{N,N}'$ -Dibenzoylhydrazin gebildet wird [7], das in den beiden dimeren Komplexen **1** und **2** als verbrückender Ligand fungiert.

Auch bei der Darstellung von  $[\{\text{VO}\}_2(\text{tbh})]$ , **3**, wird Stickstoff freigesetzt. In einer komplizierten Reaktionsfolge, vermutlich über radikalische Zwischenstufen und eine Folge von Redoxreaktionen  $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$ , entsteht der achtzählige Ligand  $\text{H}_4\text{tbh}$ . Er ist im dimeren Komplex **3** vollständig deprotoniert.

### Beschreibung der Strukturen

Abb. 1–3 zeigen die Strukturen der Komplexe; ausgewählte Bindungsparameter sind in den Tab. I–III enthalten.

Die Vanadiumatome der zentrosymmetrischen dimeren Verbindung **1** besitzen die Oxidationsstufe +V. Sie befinden sich in einer stark verzerrten oktaedrischen Umgebung, mit Bindungswinkeln von  $77,8$  bis  $108,1^\circ$  für *cis*-stehende und von  $155,9$  bis  $169,1^\circ$  für *trans*-stehende Liganden. Vanadium ist von den monoatomaren, *cis*-stehenden Liganden O(1) und Cl mit Bindungsabständen, die im üblichen Bereich liegen, koordiniert [8]. Die

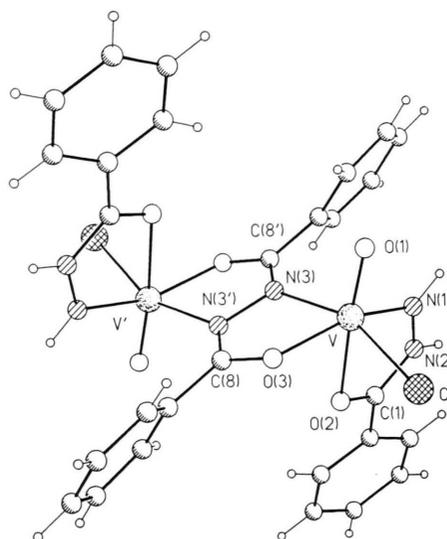


Abb. 1. Struktur des dimeren Vanadium(V)-Komplexes **1**.

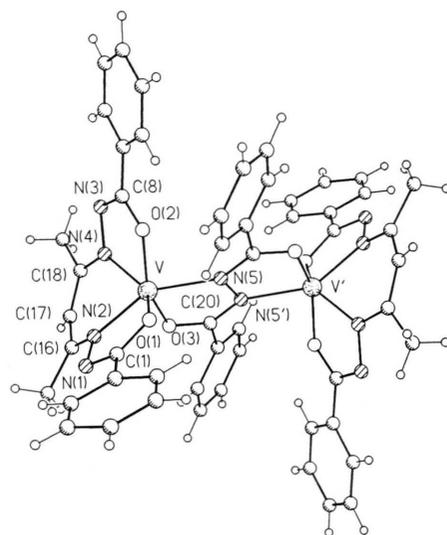
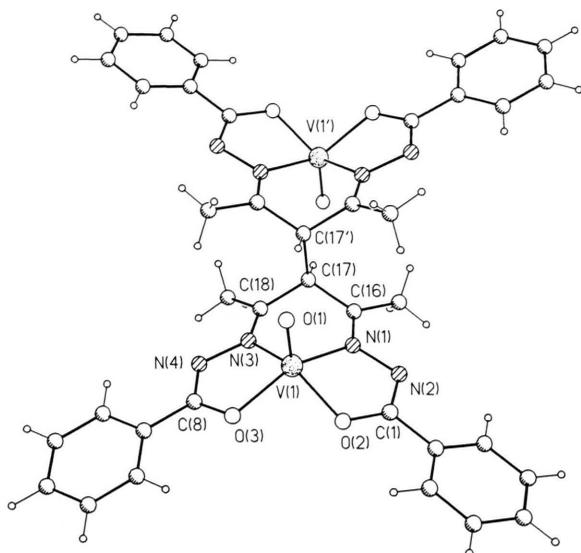


Abb. 2. Struktur der Non-Oxo-Vanadium(IV)-Verbindung **2**.

Koordinationsphäre wird durch zwei N,O-Chelatliganden vervollständigt. Der Hydrazido(1-)-Ligand  $[\text{NHNHCOPh}]^-$  ist von uns bereits in mehreren Vanadium(V)-Verbindungen beschrieben worden [4,6]. In **1** sind die Bindungen  $\text{V}-\text{N}(1)$  ( $194,3(6)$  pm) und  $\text{N}(1)-\text{N}(2)$  ( $138,4(9)$  pm) um 4–6 pm länger als dort. Seine Struktur wird daher am besten durch die mesomere Grenzstruktur E (siehe [6]) wiedergegeben.

\* Folgende Werte wurden ermittelt:  $\text{C}_{28}\text{Cl}_4\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4\text{V}_2$ , C: 43,2%, H: 4,4%, N: 11,4%; ber.: C:44,8%, H: 3,2%, N: 11,2%; Verhältnis V:Cl = 1:2 (EDAX).

Abb. 3. Struktur des Oxo-Vanadium(IV)-Komplexes **3**.

Das als vierzähliger  $N_2O_2$ -Ligand fungierende  $N,N'$ -Dibenzoylhydrazin ist annähernd eben gebaut und zweifach deprotoniert. Es liegt in der Enolform vor, wie der N–N-Abstand (141,5(11) pm), die C–N- (130,8(9) pm) und C–O-Abstände (129,5(9) pm) anzeigen. Die Bindungsverhältnisse unterscheiden sich damit von denen des Hydrazido(1–)-Liganden (s. Tab. I). Die beiden Vanadiumzentren befinden sich auf verschiedenen Seiten des Liganden und liegen mit 44,9 pm relativ weit oberhalb und unterhalb der vom Dibenzoylhydrazin gebildeten Ebene. Dabei bilden sich Fünfringe

Tab. I. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) in  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{VOCl}(\text{NHNHCOPh})\}_2] \cdot 5\text{CH}_3\text{CN}$  (**1**).

V–O(1)	158,0(5)	N(1)–N(2)	138,4(9)
V–O(2)	223,8(5)	N(2)–C(1)	134,2(9)
V–O(3)	197,0(5)	C(1)–O(2)	124,6(9)
V–Cl	236,9(2)	N(3)–N(3')	141,5(11)
V–N(1)	194,3(6)	N(3)–C(8)	130,8(9)
V–N(3)	211,2(6)	C(8)–O(3)	129,5(9)
O(1)–V–N(1)	95,2(3)	O(3)–V–N(3)	76,0(2)
O(1)–V–O(3)	102,1(3)	O(3)–V–O(2)	81,8(2)
O(1)–V–N(3)	99,7(3)	O(3)–V–Cl(1)	87,6(2)
O(1)–V–O(2)	169,1(2)	N(3)–V–O(2)	77,8(2)
O(1)–V–Cl	99,4(2)	N(3)–V–Cl	158,0(2)
N(1)–V–O(3)	155,9(3)	V–N(1)–N(2)	119,3(5)
N(1)–V–N(3)	94,6(3)	V–N(3)–N(3')	111,8(6)
N(1)–V–O(2)	74,5(2)	V–N(3)–C(8)	135,4(5)
N(1)–V–Cl	94,6(2)	C(8)–N(3)–N(3')	111,8(8)
O(2)–V–Cl	85,5(2)	C(1)–N(1)–N(2)	114,7(6)

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) in  $[(\mu\text{-PhCONNCOPh})\{\text{V}(\text{dbh})\}_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (**2**).

V–O(1)	192,0(2)	N(1)–N(2)	139,4(3)
V–O(2)	193,7(2)	N(1)–C(1)	130,1(3)
V–O(3)	193,5(2)	C(1)–O(1)	131,5(3)
V–N(2)	199,3(2)	N(3)–N(4)	138,5(3)
V–N(4)	198,9(2)	N(3)–C(8)	131,0(3)
V–N(5)	214,9(2)	C(8)–O(2)	130,8(3)
N(5)–N(5')	143,7(4)	N(2)–C(16)	133,9(3)
N(5)–C(20)	132,2(3)	C(16)–C(17)	139,4(4)
C(20)–O(3)	129,9(3)	C(17)–C(18)	138,7(4)
		C(18)–N(4)	135,2(3)
V–N(2)–N(1)	117,9(2)	V–N(5)–N(5')	114,4(2)
V–N(4)–N(3)	118,9(2)		

mit envelope-Konformation. Die V–N(3)-Bindung ist mit 211,2(6) pm relativ lang und ist als schwache koordinative Bindung anzusehen.

Die hier vorliegende Bindungsweise eines Hydrazinderivats wurde unseres Wissens bisher nicht beobachtet. Vergleichbar damit ist das zweifach deprotonierte Hydrazinderivat  $[\text{MeSC}(\text{S})\text{NNC}(\text{S})\text{SMe}]^{2-}$ , **L**, in der Struktur von  $[\text{Mo}\{\text{Me}_2\text{CN}(\text{S})\text{SMe}\} \{\text{N}_2\text{C}(\text{S})\text{SMe}\} \{\text{L}\}]$ . Der hier dreizählige Ligand **L** ist über die beiden Thiolatschwefelatome und ein Stickstoffatom an nur ein Metallzentrum koordiniert [9].

Auch **2** ist ein zentrosymmetrisches, dimeres Molekül mit insgesamt drei jeweils vierzähligen Liganden. Die Vanadiumatome mit der Oxidationsstufe +IV tragen keinen terminal gebundenen Sauerstoffliganden. **2** gehört somit zu der Klasse der sog. Non-Oxo-Verbindungen. Die Vanadiumatome sind trigonal prismatisch umgeben. Das Polyeder ist leicht verzerrt; u. a. sind die beiden Dreiecksflächen (aus O(1), O(2) und N(5) bzw. N(2), N(4) und O(3)) um ca. 17° in Richtung eines Oktaeders verdreht. Non-Oxo-Vanadium(IV)-Verbindungen besitzen teils oktaedrische [10, 11], teils verzerrt trigonal-prismatische [12–15] Koordination. Die Gründe hierfür sind im einzelnen noch nicht völlig klar. Sicherlich sind solche Strukturen bevorzugt, bei denen eine Möglichkeit zur  $\pi$ -Rückbindung aus Ligandenorbitalen in Metall-d-Orbitale besteht, wie es bei der V=O-Gruppe der Fall ist.

Wie in **1** verbrückt ein zweifach deprotoniertes  $N,N'$ -Dibenzoylhydrazin als vierzähliger Ligand die beiden Zentralatome. Der Ligand ist, wenn man die Phenylringe nicht mit einbezieht, wie in **1**

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Bindungswinkel (in °) in  $[\{VO\}_2(tbh)]$  (**3**).

V(1)–O(1)	159,2(3)	N(1)–N(2)	140,5(4)
V(1)–O(2)	194,6(3)	N(2)–C(1)	131,8(5)
V(1)–O(3)	195,5(2)	N(3)–N(4)	140,2(4)
V(1)–N(1)	206,7(3)	N(4)–C(8)	131,4(4)
V(1)–N(3)	206,1(3)	C(8)–O(3)	130,0(4)
N(3)–C(18)	128,5(4)	N(1)–C(16)	129,0(4)
C(18)–C(17)	151,8(5)	C(16)–C(17)	150,7(5)
C(17)–C(17')	158,5(7)		
O(1)–V(1)–O(2)	112,5(1)	O(1)–V(1)–O(3)	111,2(1)
O(2)–V(1)–O(3)	94,0(1)	O(1)–V(1)–N(3)	105,8(1)
O(2)–V(1)–N(3)	141,3(1)	O(3)–V(1)–N(3)	77,4(1)
O(1)–V(1)–N(1)	107,2(1)	O(2)–V(1)–N(1)	77,1(1)
O(3)–V(1)–N(1)	141,0(1)	N(3)–V(1)–N(1)	86,2(1)
V–N(1)–N(2)	114,7(2)	V–N(3)–N(4)	114,4(2)

praktisch planar. Die Vanadiumatome liegen 13,4 pm ober- bzw. unterhalb der Ligandenebene. Der entsprechende Wert in **1** ist wegen der Gegenwart der V=O-Gruppen deutlich größer (s. o.). Der Abstand V–N(5) ist mit 214,9(2) pm um *ca.* 4 pm länger, der Abstand V–O(3) mit 193,5(2) pm um den selben Betrag kürzer als die vergleichbaren Abstände in **1**.

Die restlichen vier Koordinationsstellen am Vanadium sind jeweils von der aus Acetylaceton und zwei Molekülen Benzoylhydrazin gebildeten zweifachen Schiff-Base H<sub>3</sub>dbh besetzt. Sie ist dreifach deprotoniert und fungiert als ONNO-Chelat. Der Ligand besetzt eine der Rechtecksflächen des trigonalen Prismas, wobei die Chelatfünfringe jeweils die beiden Dreiecksflächen des Prismas verbinden und der Chelatsechsring entlang einer Dreiecksfläche des Prismas liegt. Die Abstände zum Zentralatom betragen im Mittel 192,8 (V–O) bzw. 199,2 pm (V–N). Vergleichbare Abstände und Bindungsverhältnisse liegen in den trigonal-prismatischen Komplexen  $[V(aabh)_2]$ ,  $aabh^{2-}$  = Pentan-2,4-dion-benzoylhydrazonato(2–),  $[V(aasalh)_2]$ ,  $aasalh^{2-}$  = Pentan-2,4-dion-salicyloylhydrazonato(2–) sowie  $[V(aatbh)_2]$ ,  $aatbh$  = Pentan-2,4-dion-thio-benzoylhydrazonato(2–), [12, 14] vor. Die V–O-Bindungsabstände betragen hier 191–194 pm, die V–N(Azomethin)-Abstände 203–205 pm. Die Chelatfünfringe sind, wie beim Vorliegen der Enolform zu erwarten, in **2** weitgehend planar; die mittleren Abweichungen von der „besten“ Ebene betragen 1,4 bzw. 6,3 pm. Vanadium liegt 94,3 pm außerhalb der Ebene durch die sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff- und Stickstoff-

atome des Chelatsechsrings. Die drei genannten Ebenen bilden Diederwinkel von 121 (Fünfringe), 152 bzw. 148° (Fünfringe gegen Sechsring) miteinander.

Der ausgedehnte, zentrosymmetrische dimere Komplex **3** enthält Oxo-Vanadium(IV)-Gruppen, die von jeweils vier Donoratomen des achtzähligen verbrückenden Liganden  $tbh^{4-}$  unter Ausbildung von insgesamt vier N,O-Chelatringen koordiniert sind. Vanadium ist quadratisch pyramidal koordiniert. Der Abstand V–O(1) (159,2(3) pm) liegt im üblichen Bereich. Das Vanadiumatom ist um 66 pm aus der Ebene der äquatorialen Liganden in Richtung O(1) herausgerückt. Die V–N (Azomethin)-Abstände betragen im Mittel 206,4 pm und sind damit um 7 pm länger als in **2**. Die Hydrazidfunktionen liegen wie bei **2** in der Enolform vor; die negativ geladenen Sauerstoffatome O(2) und O(3) besitzen mit 194,6(3) bzw. 195,5(2) pm relativ kurze Bindungen zum Zentralatom. Sie sind aber länger als in der Non-Oxo-Verbindung **2**. Die Chelatringe sind fast planar. Die vom zentralen vierbindigen Kohlenstoffatom C(17) ausgehenden C–C-Bindungen variieren von 150,7(5) bis 158,5(7) pm. Der VN<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-Chelatring besitzt eine ungewöhnliche Konformation mit einem C–C–C-Winkel von 116,7(3)°.

Abschließend ist festzustellen, daß die Umsetzung der eingangs genannten Non-Oxo-Verbindungen zu teilweise überraschenden Ergebnissen führte. Verantwortlich für die Bildung der neuen Ligandentypen PhC(O)NHNHC(O)Ph, H<sub>3</sub>dbh und H<sub>4</sub>tbh ist der katalytische Einfluß des Übergangsmetalls und seine Redoxaktivität in homogener Lösung.

### 3. Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden in einer trockenen und inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Toluol wurde über Natrium und Acetonitril über CaH<sub>2</sub> getrocknet. Methanol wurde über Molekularsieb aufbewahrt.

#### Synthesen

VCl<sub>2</sub>(acpn) und VCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> wurden nach Literaturvorschriften dargestellt [16, 17].



Eine Mischung aus 160 mg (0,5 mmol) VCl<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> und 272 mg (2 mmol) Benzoylhydra-

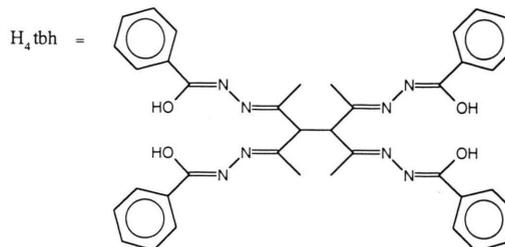
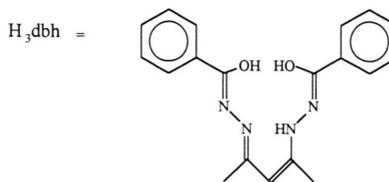
zin wird in 40 ml Toluol suspendiert. Unter mäßiger Gasentwicklung ( $N_2$ ) verfärbt sich die Lösung von tiefblau nach braun. Gleichzeitig bildet sich ein braungrünes Kristallpulver. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur wird es abfiltriert, an Luft getrocknet und in Acetonitril gelöst. Nach einem Tag verfärbt sich die Lösung von grün nach rotbraun und es entstehen dunkelrote plättchenförmige Kristalle. Sie geben an der Luft rasch Lösungsmittel ab. Ausbeute: 126 mg (55%).

IR ( $cm^{-1}$ ): 3289 m, 3157 s, 3038 s, 1640 m, 1606 s, 1570 s, 1528 vs, 1482 vs, 1444 m, 1385 vs, 1298 m, 1198 m, 1073 w, 1026 w, 991 vs ( $\nu V=O$ ), 933 w, 783 m, 713 vs, 701 vs, 691 vs, 631 s, 359 vs ( $\nu V-Cl$ ).

$[(\mu-PhCONNCOPh)\{V(dbh)\}_2] \cdot 2 CH_3CN$  (**2**)

160 mg (0,5 mmol)  $VCl_2(acac)_2$  und 272 mg (2 mmol) Benzoylhydrazin werden unter Rühren in 45 ml Acetonitril suspendiert. Unter mäßiger Gasentwicklung ( $N_2$ ) verfärbt sich die Reaktionslösung innerhalb von 8 h von tiefblau nach rotbraun. Nach 4–6 Wochen bilden sich hexagonale, purpurrote plättchenförmige Kristalle, die an Luft langsam Lösungsmittel abgeben. Ausbeute: 166 mg (61%).

IR ( $cm^{-1}$ ): 3438 s, br, 3057 w, 2924 m, 2854 m, 1649 m, sh, 1633 m, 1582 w, 1520 vs, 1480 vs, 1441 s, 1366 vs, 1317 m, 1293 m, 1170 w, 1139 m, 1069 w, 1026 w, 786 m, 700 vs, 644 m, 592 m.



$[\{VO\}_2(tbh)]$  (**3**)

Zu einer Lösung von 179 mg (0,5 mmol)  $VCl_2(acpn)$  in 20 ml Methanol wird eine Lösung von 136 mg (1 mmol) Benzoylhydrazin in 7 ml Methanol getropft, wobei sich  $N_2$  entwickelt. Unter Rühren (1 h) verfärbt sich die Lösung von grün nach rotbraun. Im offenen Gefäß kristallisieren nach einer Woche bronzefarbene Rauten von **3** aus. Ausbeute: 94 mg (47%).

IR ( $cm^{-1}$ ): 3436 s, br, 3058 m, 2956 w, 2912 w, 1631 s, 1588 m, 1517 vs, 1441 s, 1357 vs, 1302 w,

Tab. IV. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.

	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Formel	$[C_{28}Cl_2H_{24}N_6O_6V_2] \cdot 5 CH_3CN$	$C_{52}H_{44}N_{10}O_6V_2 \cdot 2 CH_3CN$	$C_{38}H_{34}N_8O_6V_2$
Raumgruppe	C2/c	P1	P2 <sub>1</sub> /n
a (pm)	2653,8(5)	999,5(4)	1252,2(3)
b (pm)	1420,5(3)	1109,3(5)	1150,1(2)
c (pm)	1230,4(2)	1298,3(6)	1322,8(3)
$\alpha$ (°)	90	87,24(4)	90
$\beta$ (°)	111,90(3)	82,26(4)	103,36(3)
$\gamma$ (°)	90	67,74(3)	90
V ( $10^6 \cdot pm^3$ )	4303,6(14)	1279,1(10)	1853,5(7)
Z	4	1	2
$D_c$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	1,418	1,414	1,435
Absorptionskoeffizient $\mu$ ( $mm^{-1}$ )	0,616	0,430	0,562
Absorptionskorrektur	nein	$\psi$ -scan	nein
Kristallgröße ( $mm^3$ )	0,07×0,12×0,14	0,34×0,32×0,15	0,08×0,08×0,03
Meßtemperatur (K)	170	150	293
Diffraktometer-Typ	Siemens P3	Syntex-P2 <sub>1</sub>	Siemens P3
Meßbereich in $2\theta$ (°)	4–48	4–52	4–44
gemessene Reflexe	3410	5427	2414
unabhängige Reflexe	3331	5055	2290
davon mit $I \geq 2\sigma(I)$	2009	3536	1378
Anzahl der Parameter	268	443	312
R-Werte	$R1 = 0,084/wR2 = 0,251$	$R1 = 0,044/wR2 = 0,109$	$R1 = 0,037/wR2 = 0,063$

$$R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|, F_o \geq 4\sigma(F_o); wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2)^{1/2}, \text{ alle Reflexe.}$$

1256 m, 1227 m, 1198 w, 1175 m, 1137 m, 1064 m, 1021 m, sh, 999 vs ( $\nu$ V=O), 928 w, 798 w, 710 vs, 690 vs, 598 s.

Analysen	C [%]		H [%]		N [%]	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
<b>1<sup>a</sup></b>	46,16	47,19	3,70	3,40	11,41	11,80
<b>2</b>	59,12	61,75	5,96	4,03	15,09	15,44
<b>3</b>	56,83	57,00	4,54	4,28	13,55	14,00

<sup>a</sup> lösungsmittelfrei.

### Strukturuntersuchungen\*

In Tab. IV sind die kristallographischen Daten, die Angaben zu den Meßbedingungen und zur Strukturverfeinerung zusammengefaßt. Die Lö-

sung der Strukturen erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL-PLUS [18]. Die Lagen aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome der Verbindung **1**, die berechnet wurden, konnten lokalisiert werden. Alle Nicht-Wasserstoffatome (außer zwei Atomen des eingeschlossenen Lösungsmittels in **1**) wurden mit dem Programm SHELXL 93 [19] anisotrop verfeinert.

### Infrarotspektren

Die IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit dem FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 113 V registriert.

### Dank

Wir danken der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung im Rahmen des Graduiertenkollegs „Hochreaktive Mehrfachbindungssysteme“.

\* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58957, angefordert werden.

- [1] D. Rehder, *Angew. Chemie* **103**, 152 (1991).  
 [2] N.D. Chasteen (Herausgb.): *Vanadium in Biological Systems*, Kluwer, Dordrecht (1990).  
 [3] V. Vergopoulos, S. Jantzen, N. Julien, E. Rose, D. Rehder, *Z. Naturforsch.* **49b**, 1127–1136 (1994).  
 [4] A. Sundheim, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **48b**, 125–132 (1993).  
 [5] A. Sundheim, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **48b**, 1848–1850 (1993).  
 [6] A. Sundheim, Ch. Theers, R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **49b**, 176–185 (1994).  
 [7] J. F. Alcock, R. J. Baker, A. A. Diamantis, *Aust. J. Chem.* **25**, 289–302 (1972).  
 [8] M. I. Khan, Y. Chang, Q. Chen, J. Salta, Y. Lee, C. J. O’Conor, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **33**, 6340–6350 (1994).  
 [9] R. Mattes, U. Mikloweit, *Inorg. Chim. Acta* **122**, L19–L20 (1986).  
 [10] U. Auerbach, B. S. P. C. Della Vedova, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1004–1006.  
 [11] A. Neves, A. S. Ceccato, I. Vencato, Y. P. Mascarenhas, C. Erasmus-Buhr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 652–654.  
 [12] A. A. Diamantis, M. Manikas, M. A. Salam, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Aust. J. Chem.* **41**, 453–468 (1988).  
 [13] T. A. Kabanos, A. J. P. White, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 17–18.  
 [14] W. Banske, E. Ludwig, E. Uhlemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **613**, 36–44 (1992).  
 [15] T. A. Kabanos, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, J. D. Woollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 1423–1427.  
 [16] J. G. Reynolds, E. L. Jones, J. C. Huffman, G. Christou, *Polyhedron* **12**, 407–414 (1993).  
 [17] L. J. Boucher, E. C. Tynan, T. F. Yen, *Inorg. Chem.* **7**, 731–736 (1968).  
 [18] G. M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS™, Version 4.21, Siemens Analytical X-ray Instruments 1990.  
 [19] G. M. Sheldrick, *Dokumentation zum Programm SHELXL 93*, Göttingen (1993).