tert-Butylimidovanadium(IV)/(V)-Komplexe
- Substitutions- und Additionsverhalten -

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

Dissertation

(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Frank Tabellion

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. F. Preuss
Tag der wissenschaftlichen Aussprache:

Kaiserslautern 1999

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.05.1999

Promotionskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. M. Regitz
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. F. Preuss
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. P. Binger

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen Oktober 1995 und April 1999 im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. F. Preuss danke ich herzlich für die interessante Themenstellung, den mir gewährten Freiraum bei der wissenschaftlichen Gestaltung dieser Arbeit sowie für seine wohlwollende Unterstützung und unermüdliche Förderung während meiner gesamten Promotionszeit. Mein Dank gilt ebenfalls Herrn Prof. Dr. M. Regitz für seine stete Diskussionsbereitschaft und die ausgezeichnete Zusammenarbeit.

Meinen Eltern gewidmet

Vorwort

Metall-Ligand-Mehrfachbindungssysteme üben von jeher eine große Anziehungskraft auf den Chemiker aus. Selbst zwei Jahrhunderte nach der Entdeckung der ersten Eisen-Sauerstoff-Mehrfachbindung im Na_2FeO_4 ist die Faszination an dieser sich dynamisch entwickelnden Richtung der metallorganischen Chemie ungebrochen [1]. So vielfältig wie die verwendeten Metalle und Liganden - bis zum heutigen Tage kennt man Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und den meisten Elementen der 4., 5. und 6. Hauptgruppe - so beeindruckend ist auch die Fülle von Übersichtsartikeln und unterschiedlichsten Publikationen zu diesem Forschungsgebiet [2].

Einen wesentlichen Impuls für das stetig wachsende Interesse stellt die große Zahl von wichtigen industriellen Prozessen dar, in denen Komplexe mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen eine entscheidende Rolle spielen. Exemplarisch sind zu nennen die Haber-Ammoniak-Synthese, die Reduktion von Nitrilen und das SOHIO-Verfahren zur Umwandlung von Propylen in Acylonnitril [3-5]. Desweiteren werden jährlich ca. 14 Millionen Tonnen chemischer Stoffe durch Oxidationsprozesse hergestellt [6]. Wer würde ernsthaft behaupten, die Mechanismen metallkatalysierter Prozesse wirklich zu kennen? Allein diese wenigen Beispiele zeigen auf, wie wichtig das Verständnis für Struktur und Bindungsverhältnisse sowie das Reaktionsverhalten rein anorganischer und metallorganischer Verbindungen ist und welcher großen Herausforderung sich die Grundlagenforschung in den nächsten Jahren zu stellen hat, ungeachtet der Verdienste, die sie bis dato erzielte.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG 1

1.1 Historische Entwicklung 1

1.2 Reaktionen der Imidovanadium(V)verbindungen 3

1.2.1 Substitutionsreaktionen unter Erhalt der terminalen Imidofunktion 3

1.2.2 Substitutionsreaktionen der terminalen Imidofunktion 5

1.2.3 Additionsreaktionen unter Erhalt der terminalen Imidofunktion 5

1.2.4 Additionsreaktionen unter Einbeziehung der terminalen Imidofunktion 7

1.2.5 Reduktionsreaktionen 8

2 PROBLEMSTELLUNG 12

3 EIGENE ERGEBNISSE 13

3.1 Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Komplexe 13

3.2 Dimethoxyethan-dibromo-*tert*-butylimidovanadium(IV) 18

3.3 Tetrakis(alkoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe 19

3.4 Tetrakis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) und Tris(aryloxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe 21

3.5 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) 24

3.6 Dichloro-bis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) 29

3.7 Bis(amido)-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe 31

3.8 Bis(amido)-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) 37

3.9 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V) 38

3.10 Tris(phosphanido)-*tert*-butylimidovanadium(V) 44

3.11 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl- *tert*-butylimidovanadium(III) 50

3.12 ^{51}V-NMR-Spektroskopie 52

3.13 Cycloadditionen der Imido-Metall-Mehrfachbindung **56**

3.14 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene **59**

3.15 1,4,2-Azachroma(VI)phosphacycylobuten **65**

3.16 Grenzen der [2+2]-Cycloaddition **67**

3.17 Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen zu 1,3,5-Triphosphabenzolen **68**

3.18 Darstellung von verschiedenartig substituierten 1,3,5-Triphosphabenzolen **74**

3.19 1,2-Azaphosphole **76**

3.20 Reaktionen von Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (6a) mit dem Phosphaalken 111 **82**

3.21 Azatetraphosphaquadricyclane **85**

3.22 Mechanistische Interpretation der Azatetraphosphaquadricyclanbildung **89**

3.23 Resümee der Umsetzung der freien und komplexierten Trichloroimidovanadium(V)-Komplexe 6 und 40 mit Phosphaalkinen 89 **96**

3.24 Ligandverhalten des Azatetraphosphaquadricyclans 90a gegenüber 6a **97**

3.25 1,2,4-Thiadiphosphol **100**

3.26 Reaktionsverhalten von Trichlorothiotantal(V) (124) gegenüber Acetylenen **101**

4 ZUSAMMENFASSUNG 104

4.1 Dihalogeno-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Komplexe **105**

4.2 Tetrakis(alkoxo)- und Tetrakis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe **106**

4.3 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) **107**

4.4 Tetrachloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) **109**

4.5 Dichloro-bis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) **110**

4.6 Bis(amido)-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe **110**

4.7 Bis(amido)-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) **111**

4.8 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V) **112**

4.9 Tris(phosphanido)-*tert*-butylimidovanadium(V) **113**

4.10 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(III) **113**

4.11 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene **114**

4.12 1,4,2-Azachroma(VI)phosphacyclobuten **115**

4.13 Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen zu 1,3,5-Triphosphabenzolen **116**

4.14 Darstellung von verschiedenartig substituierten 1,3,5-Triphosphabenzolen **117**

4.15 1,2-Azaphosphole **118**

4.16 Reaktionen von Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (6a) mit dem Phosphaalken 111 **119**

4.17 Azatetraphosphaquadricyclane **120**

4.18 Mechanistische Interpretation der Azatetraphosphaquadricyclanbildung **121**

4.19 Resümee der Umsetzung der freien und komplexierten Trichloroimidovanadium(V)-Komplexe 6 und 40 mit Phosphaalkinen 89 **124**

4.20 Ligandverhalten des Azatetraphosphaquadricyclans 90a gegenüber 6a **125**

4.21 1,2,4-Thiadiphosphol **125**

4.22 Reaktionsverhalten von Trichlorothiotantal(V) (124) gegenüber Acetylenen **126**

5 EXPERIMENTELLER TEIL 127

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte **127**

5.2 Ausgangsverbindungen **129**

5.3 Dimethoxyethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (43a) **130**

5.4 Bis(1,4-dioxan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (44) **130**

5.5 Bis(tetrahydrofuran)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (45) **131**

5.6 Bis(trimethylphosphan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (47a) **132**

5.7 Bis(triethylphosphan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (47b) **133**

5.8 Dimethoxyethan-dibromo-*tert*-butylimidovanadium(IV) (43b) **134**

5.9 Dimethoxyethan-tribromo-*tert*-butylimidovanadium(V) (40f) **135**

5.10 Tetrakis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53a) **136**

5.11 Tetrakis(ethoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53b) **137**

5.12 Tetrakis(trimethylsiloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53c) **138**

5.13 Tetrakis(phenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55a) **140**

5.14 Tetrakis(2,6-dimetyhlphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55b) **141**

5.15 Tetrakis(2,4,6-trimetyhlphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55c) **142**

5.16 Tris(phenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56a) **143**

5.17 Tris(2,6-dimethylphenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56b) **145**

5.18 Tris(2,6-di-*iso*-propylphenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56d) **146**

5.19 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (57) **147**

5.20 Bis(pyridin)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (58a) **148**

5.21 Tetrachloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (59) **149**

5.22 Dichloro-bis(phenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60a) **150**

5.23 Dichloro-bis(2,6-dimethylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60b) **151**

5.24 Dichloro-bis(2,4,6-dimethylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60c) **152**

5.25 Dichloro-bis(2,6-di-*iso*-propylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60d) **153**

5.26 Dichloro-bis(2,6-di-*tert*-butylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60e) **154**

5.27 Dichloro-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60f) **155**

5.28 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (62a) **156**

5.29 Bis[N-*tert*-butyl,N-(trimethylsilyl)amido]-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (62b) **158**

5.30 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (64a) **159**

5.31 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-(*sec*-butyl)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (64b) **160**

5.32 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V) (66) **161**

5.33 Tris[bis(trimethylsilyl)phosphanido]-*tert*-butylimidovanadium(V) (73a) **162**

5.34 Tris[P-mesityl,P-(trimethylsilyl)phosphanido]-*tert*-butylimidovanadium(V) (73c) **164**

5.35 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(III) (83) **164**

5.36 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (91a) **166**

5.37 1-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (91b) **168**

5.38 3-t*ert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-*iso*-propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (91c) **169**

5.39 3,5-Di-*tert*-butyl-1-*iso*-propyl-1,2,4-azadiphosphol (92c) **170**

5.40 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dichloro-4-*tert*-butylimido-1,4,2-azachroma(VI)phosphacyclobuten (96) **172**

5.41 4,4,4,-Tribromo-1,3-di-*tert*-butyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (97) **173**

5.42 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (98a) **174**

5.43 2,4,6-Tris(1-adamantyl)-1,3,5-triphosphabenzol (98b) **176**

5.44 2,4-Di(1-adamantyl)-6-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (104a) **176**

5.45 6-(1-Adamantyl)-2,4-di-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (104b) **177**

5.46 1,3-Di-*ter*t-butyl-5-phenyl-1,2-azaphosphol (106a) **178**

5.47 1-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butyl-5-phenyl-1,2-azaphosphol (106b) **180**

5.48 3-*tert*-Butyl-5-phenyl-1-*iso*-propyl-1,2-azaphosphol (106c) **181**

5.49 1,3-Di-*ter*t-butyl-4,5-diphenyl-1,2-azaphosphol (106d) **182**

5.50 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethyl-1,2-azaphosphol (106e) **184**

5.51 1,2-Bis(2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden)diphosphan (112) **185**

5.52 Chlor[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan (113) **186**

5.53 Dichloro-tetramethylethylendiamin -*tert*-butylimidovanadium(IV) (58b) **187**

5.54 3,5,7-Tri-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra-cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90a) **188**

5.55 5,7-Di(1-adamantyl)-3-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra-cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90b) **190**

5.56 3-(1-Adamantyl)-5,7-di-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra-cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90f) 191

5.57 1,3-Di-*tert* -butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)- (dimethoxyethan)cyclobuten (117a) 193

5.58 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2,5-azadiphosphol (118a) 194

5.59 3,5,7-Tri-*tert*-butyl-4,6-dichlor-3-aza-1,4,6-triphosphatricyclo[3,2,0,0^{2,7}]heptan (123) 195

5.60 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol (125) 196

5.61 1,2,4-/1,3,5-Triphenylbenzol (126a/126b) 198

5.62 Hexamethylbenzol (126c) 198

6 KRISTALLSTRUKTURDATEN 200

6.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung 47b 200

6.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung 62b 202

6.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 66 203

6.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 106a 206

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 208

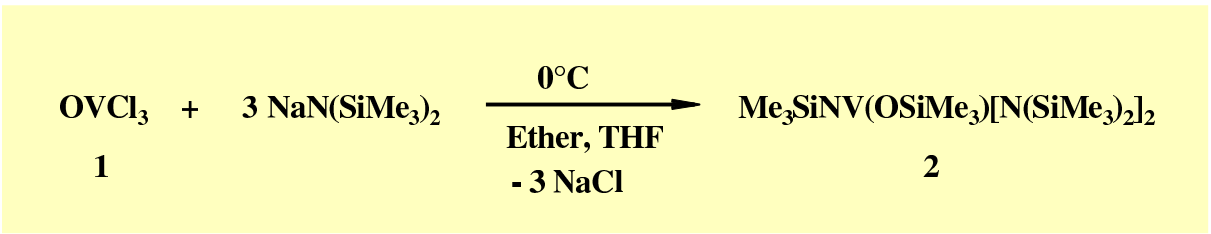
8 LITERATURVERZEICHNIS 209

1 Einleitung

1.1 Historische Entwicklung

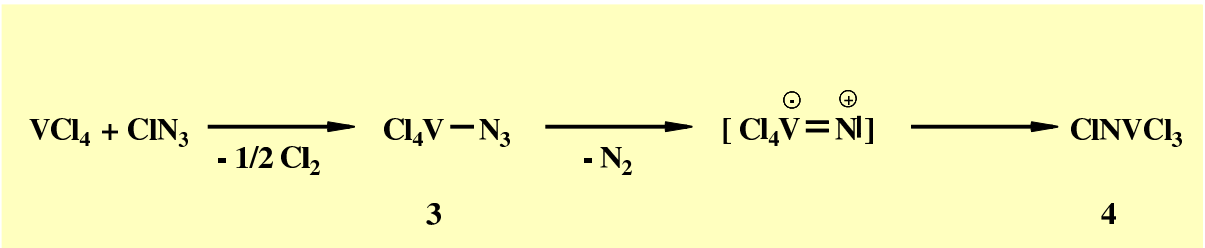
Das Spektrum der Vanadiumkomplexe, in denen das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt blieb lange Jahre auf Verbindungen mit Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindungen beschränkt.

Erst durch die Entdeckung der Vanadium-Stickstoff-Mehrfachbindung erlangte die Vanadium(V)chemie neuen Auftrieb. So konnte *Wannagat et al.* 1964 [7] den ersten Vertreter (**2**) dieser neuen Verbindungsklasse bei seinen Untersuchungen zu kovalent gebundenen Vanadium-Stickstoff-Bindungen darstellen.

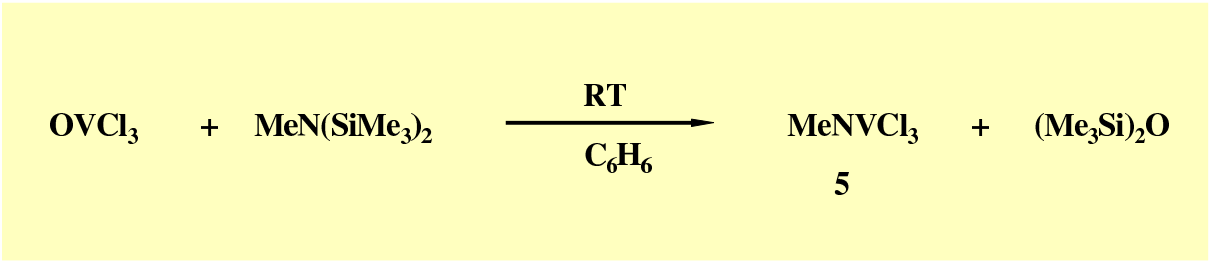


Nachdem die Existenz eines solchen Bindungssystems gesichert schien, begann eine beharrliche Suche nach geeigneten Schlüsselverbindungen, die einen gezielten Einstieg in die Chemie der Imidovanadium(V)-Verbindungen erlaubte.

Bereits ein Jahr später berichtete *Dehnicke* über das N-Chlorimidovanadium(V)trichlorid **4** [8].

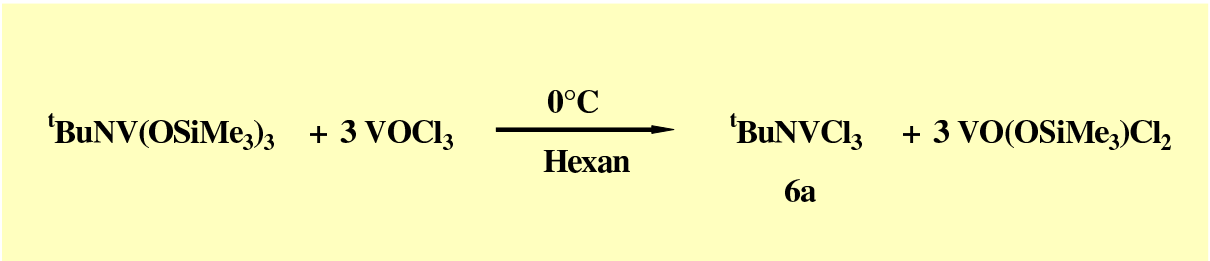


Zeitgleich stellte *Slawisch* das nur wenig stabile Methylimidovanadium(V)trichlorid (**5**) her [9].

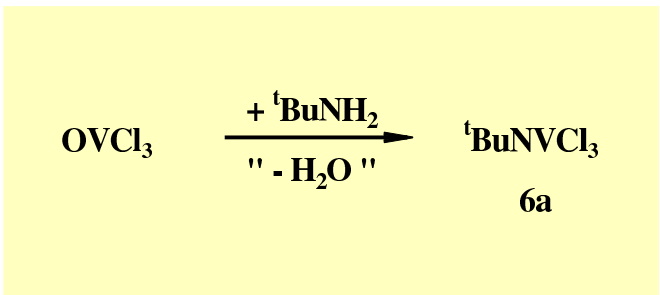


Beide Komplexe konnten jedoch die in sie gesetzte Erwartung nicht erfüllen. Bedingt durch die thermische Instabilität bzw. durch die schlechte synthetische Zugänglichkeit über ein hochexplosives Vanadiumchlorazid (**3**) besitzen sie für den präparativ arbeitenden Chemiker nur untergeordnete Bedeutung.

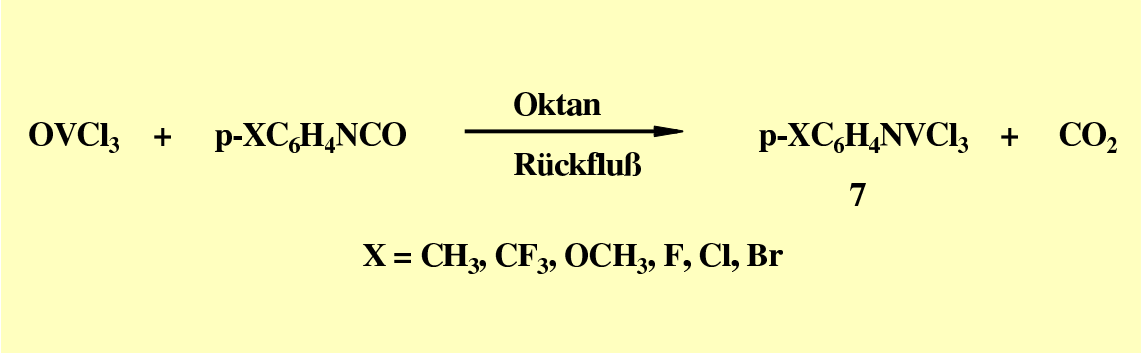
Trotz dieser schnellen Anfangserfolge vergingen noch 16 Jahre, ehe der entscheidende Durchbruch glückte. Unter Beachtung des Prinzips der kinetischen Stabilisierung durch raumbeanspruchende Substituenten konnte *Preuss et al.* 1981 das bei Raumtemperatur stabile *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorid (**6a**) problemlos durch Ligandaustauschreaktion darstellen [10].



Ein Meilenstein in dieser Entwicklung war die short-cut-Synthese von **6a**, die nun einen problemlose Zugang in die Chemie der Imidovanadium(V)-Komplexe ermöglichte [11].



Im Zuge der systematischen Untersuchungen zu dieser Thematik erweiterte *Maatta* 1987 die Palette der organischen Reste um eine Reihe von Arylliganden [12].



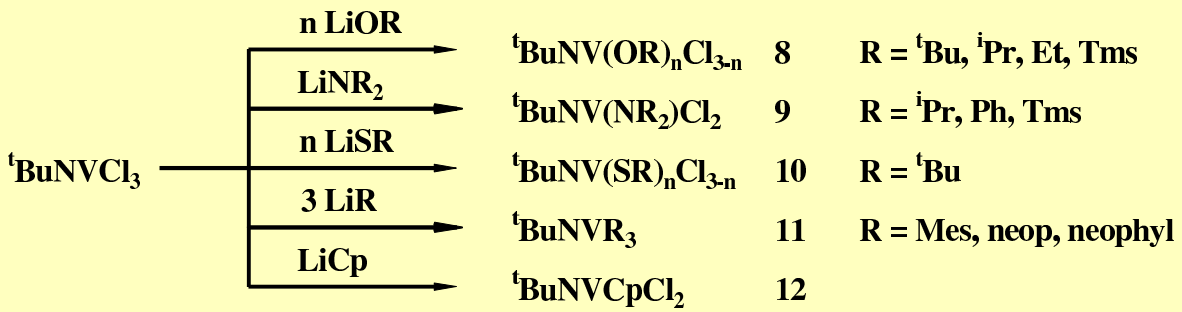
Preuss und *Maatta* schufen mit diesen neuen, synthetisch leicht zugänglichen, präparativ problemlos handhabbaren Organoimidovanadium(V)trichloriden die Grundlagen für die darauf einsetzende zügige Entwicklung auf dem Gebiet der Vanadium(V)chemie.

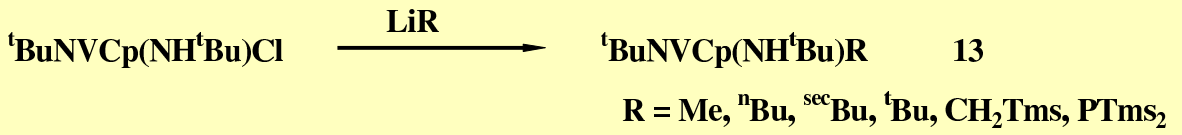
1.2 Reaktionen der Imidovanadium(V)verbindungen

Das folgende Kapitel soll einen Einblick in die mannigfaltige Chemie der Organoimidovanadium(V)-Komplexe geben. Die von mir getroffene Auswahl der vorgestellten Reaktionen erhebt jedoch keinen Anspruch auf absolute Vollständigkeit, vielmehr soll ein grundlegender Überblick über bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben werden.

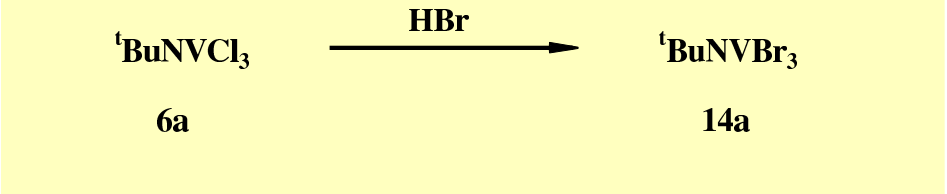
1.2.1 Substitutionsreaktionen unter Erhalt der terminalen Imidofunktion

Die dominierende und meist untersuchte Reaktion in der Chemie der Imidovanadium(V)-Verbindungen stellt die Substitution dar. Der sukzessive Austausch der Chloroliganden in **6a** durch Nukleophile eröffnete ein breites Spektrum an Metallkomplexen mit O- (**8**), N- (**9**), S- (**10**) und C-Vanadium-Element-Bindungen (**11**, **12**) [13-16]. Mit stetig wachsendem Wissen über Bindungsverhältnisse, Reaktionsverhalten und Struktur zeigte sich jedoch, daß in vielen Fällen eine Redoxstabilisierung durch den Imido-Liganden alleine nicht ausreichte. Durch die Einführung von Amido- und η^5-Cylopentadienylliganden, die sowohl als starke Donor-Liganden als auch durch ihre sterische Abschirmung die Redoxstabilität des Metallzentrums erhöhen, ließen sich kovalente Bindungen zu allen Elementen der vierten Hauptgruppe (**13**) sowie zu den Elementen O, S, N, P realisieren [17-20].



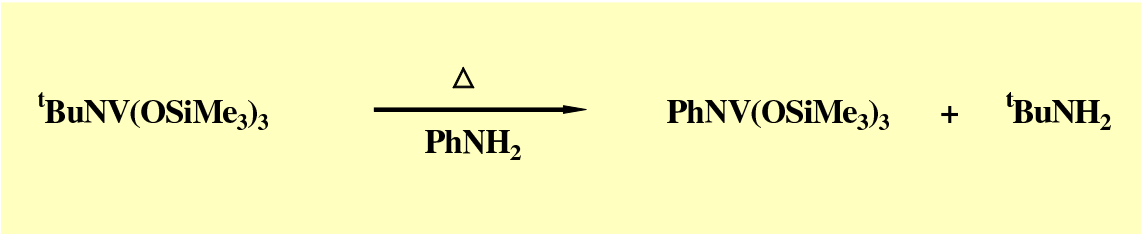


Über elektrophile Substitutionen ist, bedingt durch die Vanadium-Stickstoff-Dreifachbindung, die eine geringe Basizität des Stickstoffs sowie eine erhöhte Elektronendichte am Metallzentrum bewirkt, nur wenig bekannt. So reagiert **6a** mit Bromwasserstoff unter Halogenaustausch zum entsprechenden Tribromid (**14a**) [21].

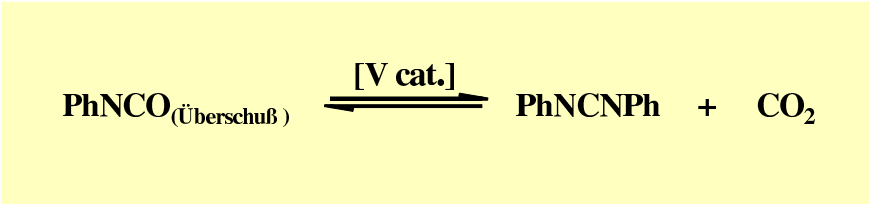


1.2.2 Substitutionsreaktionen der terminalen Imidofunktion

Aufgrund der hohen Stabilität der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung existieren wohl bislang nur wenige Beispiele für diesen Reaktionstyp. So berichtete *Preuss* über die Transaminierung mit überschüssigem Anilin [10].



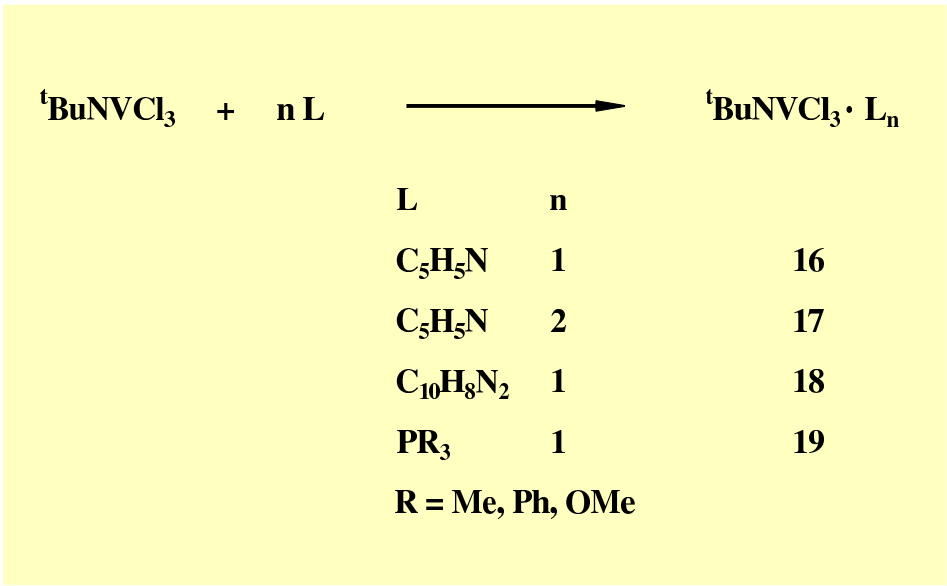
Bislang beispiellos ist die Übertragung eines Imidoliganden, die *Birdwhistell* 1992 bei der von Imidovanadium(V)-Komplexen katalysierten Kondensation von Arylisocyanaten zu *N,N'*-Diarylcarbo-diimiden entdeckte [22].



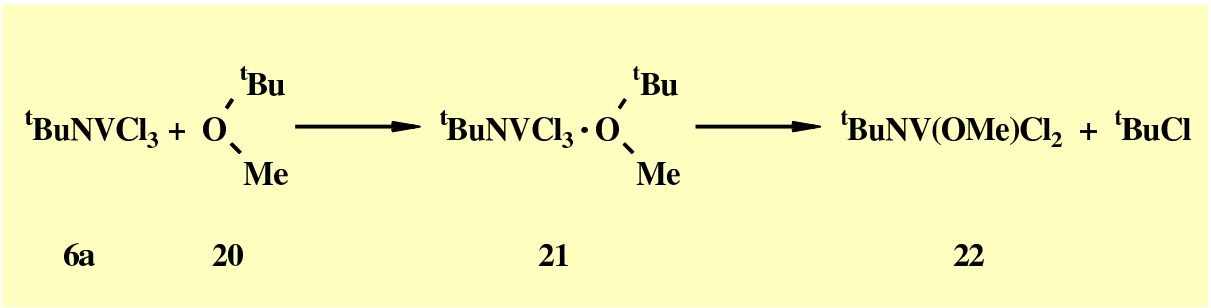
Der Nachweis der Gruppenübertragung konnte eindeutig durch ein Kreuzungsexperiment belegt werden. So erhält man bei der Umsetzung von (p-toyl)NV(O^{t}Bu)$_3$ mit einem Überschuß an Phenylisocyanat 96 % *N,N'*-Diphenyl- sowie 4 % *N*-p-tolyl-*N'*-phenylcarbodiimid.

1.2.3 Additionsreaktionen unter Erhalt der terminalen Imidofunktion

Die Reaktivität der Organoimidovanadium(V)trichloride wird signifikant durch ihren ausgeprägten Lewissäurecharakter bestimmt. So sind Additionsverbindungen mit O, S, N und P-Basen bekannt [10, 12, 20, 23]. Im Gegensatz zum Oxovanadium(V)trichlorid, das hauptsächlich Diadduktkomplexe der Zusammensetzung $OVCl_3(L_2)$ liefert [25] und mit tertiären Phosphanen unter Reduktion zu Vanadium(III)phosphanoxid-Komplexen reagiert [26], werden stabile Komplexverbindungen mit der Koordinationszahl fünf (**16**, **19**) und sechs (**17**, **18**) gebildet.

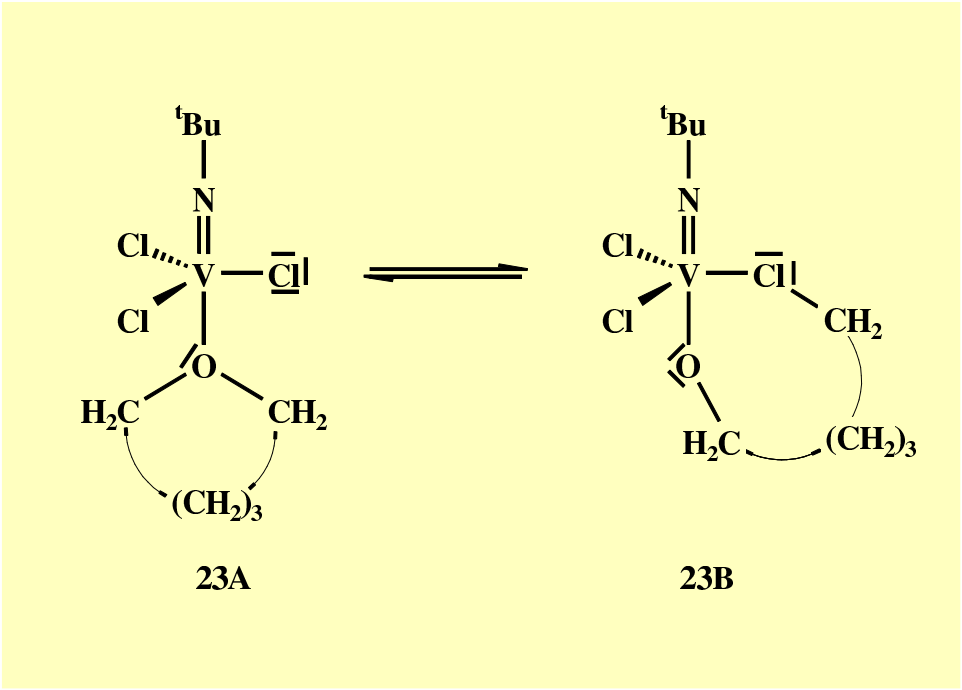


Eine Sonderstellung unter den Lewis-Basen nehmen die Ether ein. So ist eine reversible Komplexbildungsreaktion mit den symmetrischen Diethyl- und Di-*iso*-propylethern nur ^{51}V-NMR-spektroskopisch nachweisbar, während bei der Umsetzung des unsymmetrischen *tert*-Butylmethylethers (**20**) eine irreversible Etherspaltung beobachtet wird, die über ein instabiles 1:1 Addukt **21** erfolgt.



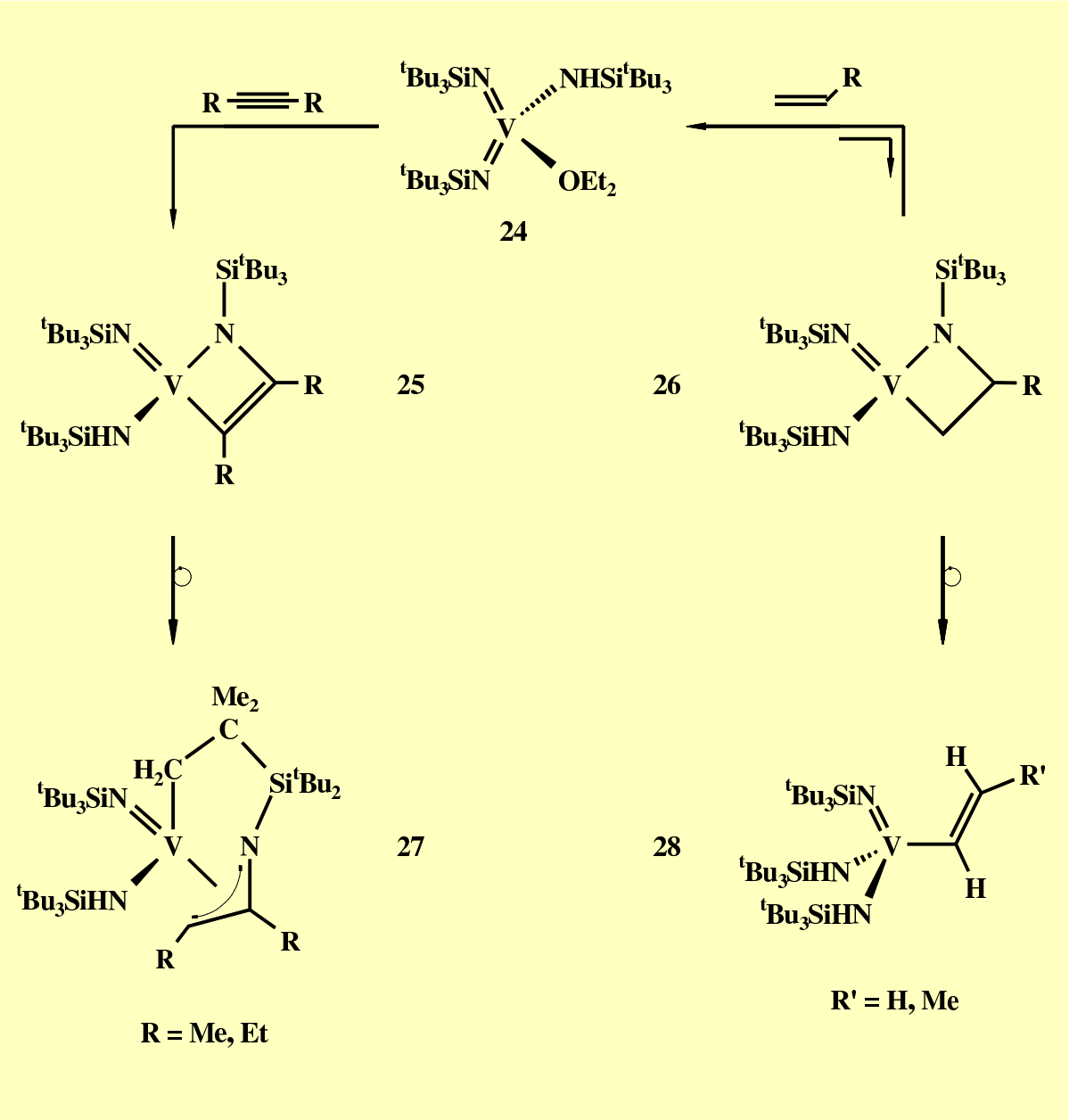
Beim Übergang zu den cyclischen Ethern der allgemeinen Zusammensetzung $(CH_2)_nO$ zeigt sich bei kleinen Ringen (n = 2, 3) ein vergleichbares Reaktionsverhalten [27, 28]. Unter Ringöffnung durch eine intramolekulare Etherspaltung eines primär gebildeten 1:1-Adduktes entstehen die entsprechenden Chloralkanolato-Komplexe. Eine analoge irreversible Ringöffung tritt bei den höheren Homologen Tetrahydrofuran und Tetrahydropyran nicht auf. Sie bilden isolierbare Monoaddukte (**23A**), die jedoch in Lösung in einem thermischen Gleichgewicht mit einer Isomerenform (**23B**) stehen. Im Falle des Tetrahydropyranadduktes konnte eindeutig nachgewiesen werden, daß es sich dabei nicht um einen offenkettigen,

einfachkoordinierten Chlorpentanolato-Liganden sondern um ein cyclisches Isomer mit zweizähniger Koordination handelt.



1.2.4 Additionsreaktionen unter Einbeziehung der terminalen Imidofunktion

Über die Reaktivtät der Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung gegenüber ungesättigten Systemen existieren bislang nur spärliche Kenntnisse. So berichtet *Horton* über die Reaktion eines insitu dargestellten Bisimidokomplexes **24** mit Alkenen und Alkinen. Im primären Reaktionsschritt bilden sich Azametallacyclen (**25**, **26**), die in Abhänigkeit ihres Substitutionsmusters bei tiefen Temperaturen eine leidliche Stabilität erkennen lassen. Bei Temperaturerhöhung tritt eine irreversible Umlagerung zu stabilen η^3-1-Azaallyl- (**27**) bzw. Ethenylkomplexen (**28**) ein [29].

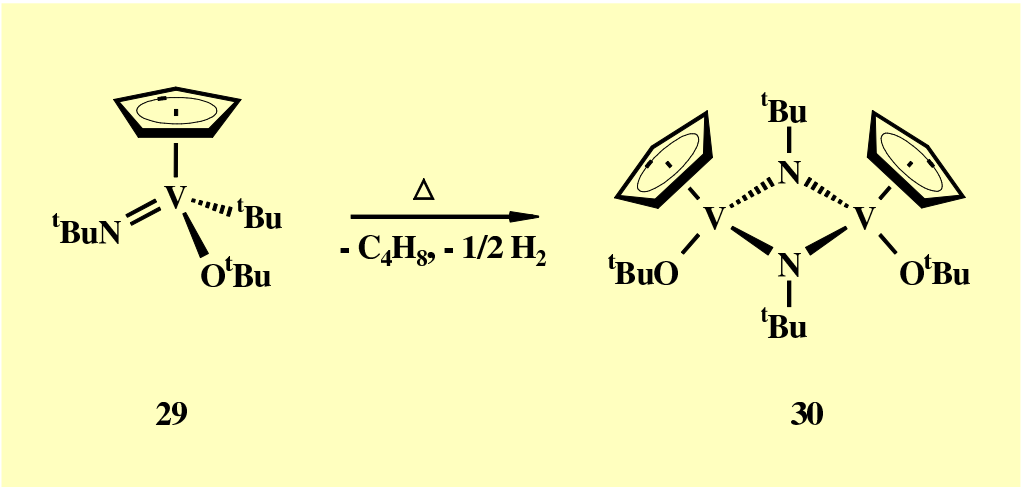


1.2.5 Reduktionsreaktionen

Trotz der Einführung redoxstabilisierender Substituenten treten Reduktionen häufig als unerwünschte Folgereaktion bei der Synthese von alkylsubstituierten Vanadium(V)-Komplexen auf und ermöglichen in einigen Ausnahmefällen den Einstieg in die Chemie der Imidovanadium(IV)-Verbindungen.

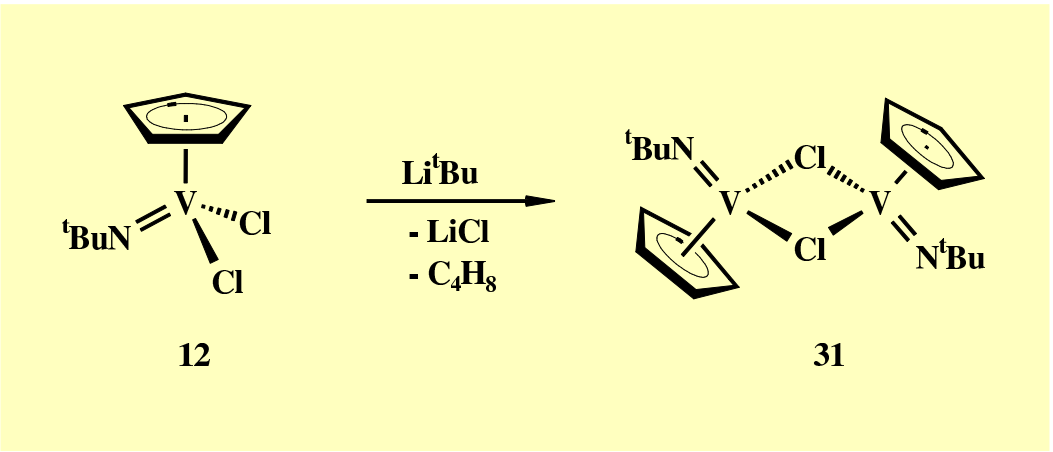
1987 berichtet *Preuss* bei seinen Untersuchungen zur Stabilität von Cyclopentadienyl-σ-organovanadium(V)-Verbindungen über den ersten zweikernigen Vanadium(IV)-Komplex mit verbrückender Imidostruktur. Der bei tiefen Temperaturen stabile σ-Organylkomplex **29**

zersetzt sich beim Erwärmen durch β-Eliminierung von Isobuten und reduktiver Wasserstoffabspaltung unter Bildung des diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexes **30** [30].



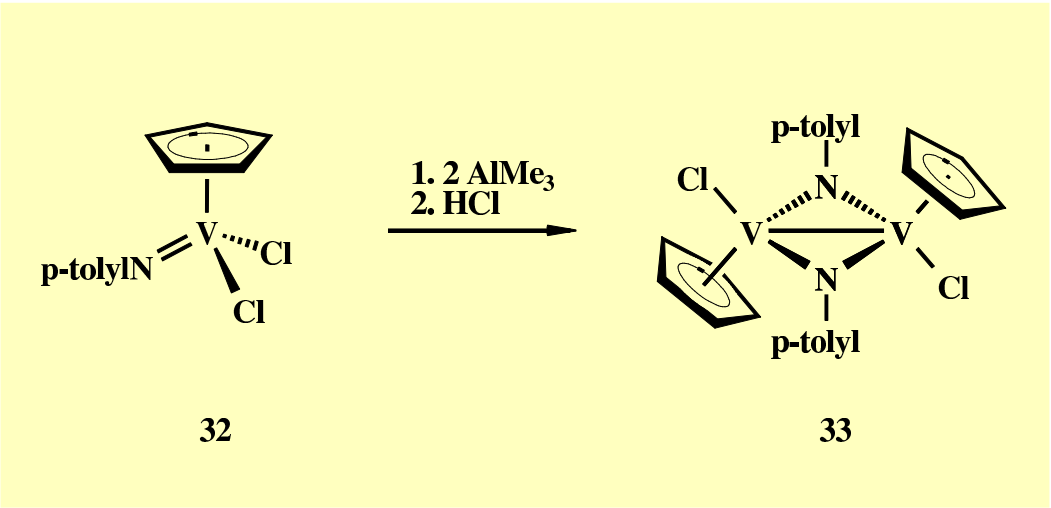
29 **30**

Die Alkylierung des sterisch weniger belasteten Cyclopentadienyl-Komplexes **12** führte jedoch zur Bildung des paramagnetischen Zweikern-Komplexes **31** mit einem planaren V_2Cl_2-Strukturinkrement und terminalen Imido-Liganden [30].



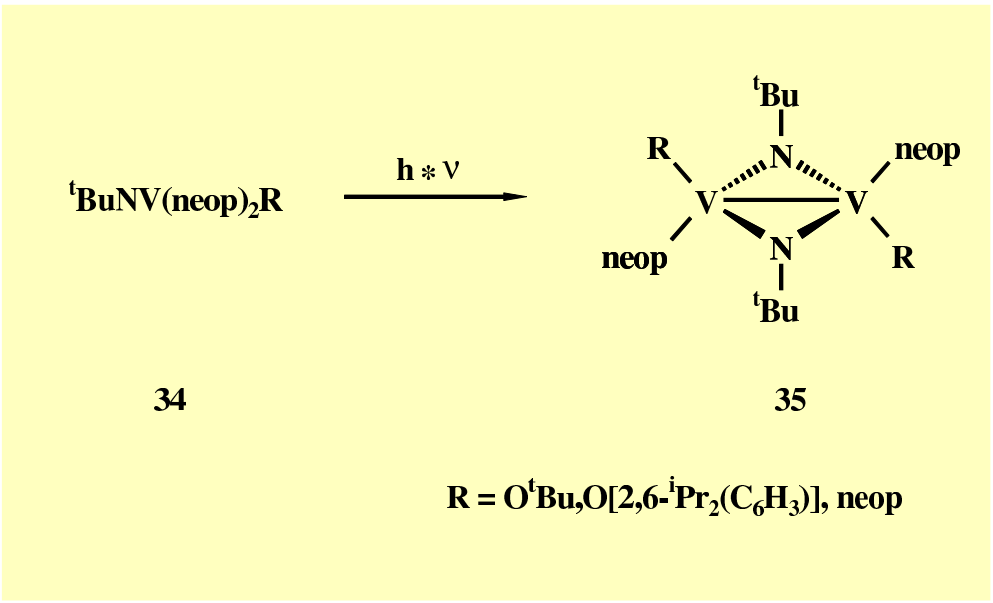
12 **31**

Ein völlig unerwartetes Ergebnis erhielt *Teuben* bei der Alkylierung des p-Tolyl-Derivates **32** mit Trimethylaluminium. Es wird zwar ebenfalls ein dimerer Vanadium(IV)-Komplex **33** gebildet, jedoch wird hier eine *trans*-Anordnung der Substituenten sowie eine Imidoverbrückung bevorzugt [31].



32 **33**

Eine gezielte Reduktion erlaubt die Photodealkylierung. Ausgehend von den Bis(neopentyl)vanadium(V)-Verbindungen **34** erhält man durch Bestrahlung die zu **33** isostrukturellen Neopentylvanadium(IV)-Komplexe **35.**



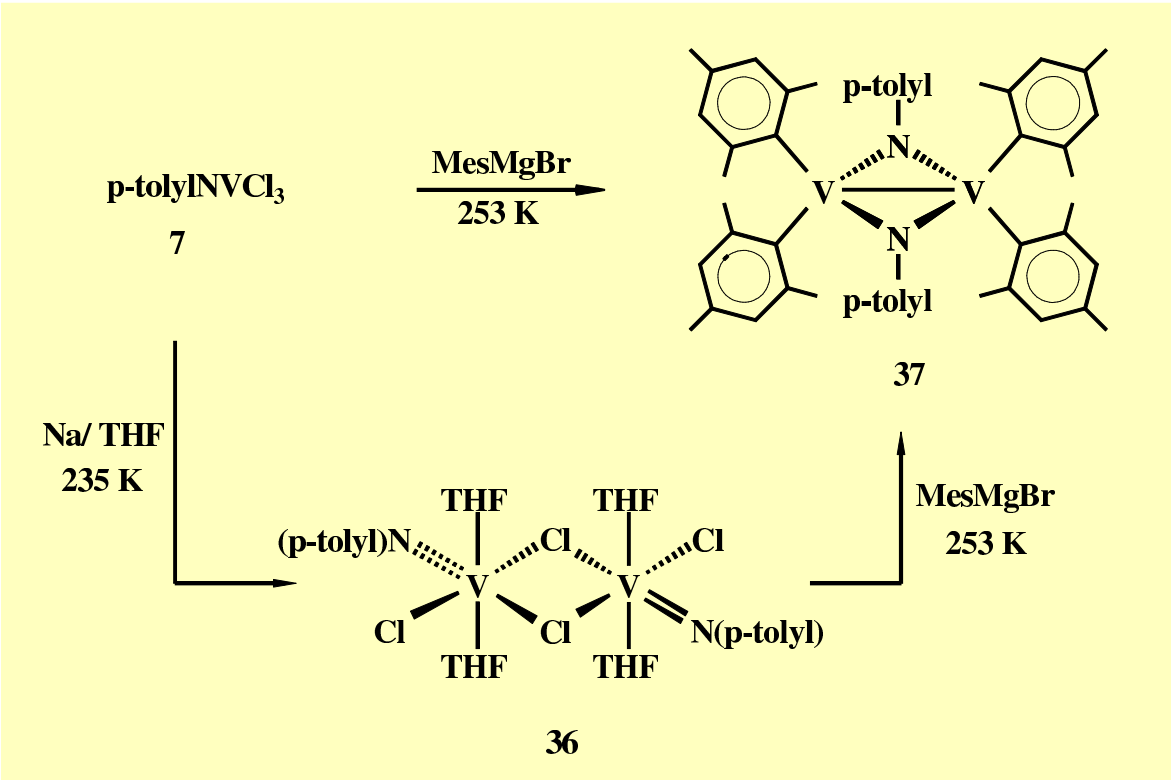
34 **35**

R = O^{t}Bu,O[2,6-^{i}Pr$_2$(C$_6$H$_3$)], neop

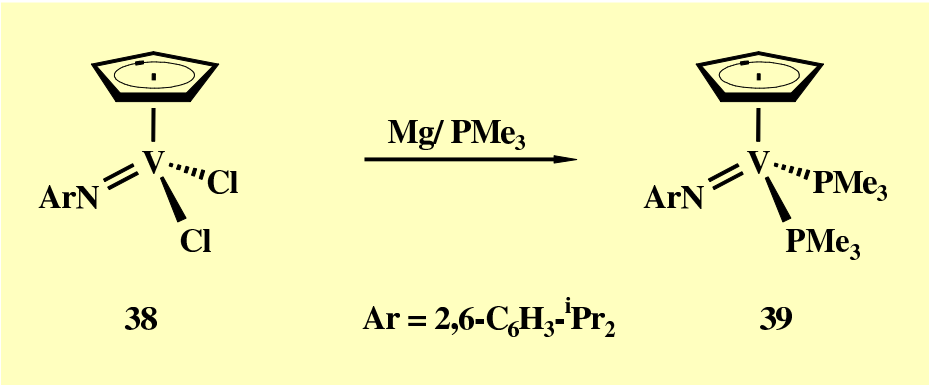
Mechanistisch läßt sich die Bildung von **35** sowohl mit einer homolytischen Spaltung einer M-C-σ-Bindung und nachfolgender Dimerisierung, als auch mit einer intramolekularen α-H-Eliminierung von Neopentan unter Bildung eines Alkylidenkomplexes mit nachfolgender reduktiver Wasserstoffaufnahme und abschließender Dimerisierung in Einklang bringen [32].

Floriani übertrug das Syntheseprinzip der reduktiven Alkylierung auf Aryl-Grignard-Reagenzien. Die reduktive Arylierung von **7** kann auf direktem Wege mit MesMgBr sowie über eine schrittweise Reduktion unter Bildung der paramagnetischen Spezies **36** und

anschließender Arylierung mit MesMgBr erfolgen. Trotz der Analogie zu den Imidovanadium(V)trichloriden existieren bisher keine Informationen über dessen Synthesepotential. Über strukturelle Aspekte schweigt sich der Autor weitgehend aus [33].



Teuben ermöglichte durch die Reduktion mit Magnesium den Zugang zu den bislang unbekannten Imidovanadium(III)-Komplexen [34]. Durch vollständige reduktive Dehalogenierung von **38** erhält man das Diphosphanaddukt **39**.



Mit Kohlenmonoxid, Diphenylacetylen und Ethylen reagiert **39** bereitwillig unter Austausch eines Phosphan-Liganden.

2 Problemstellung

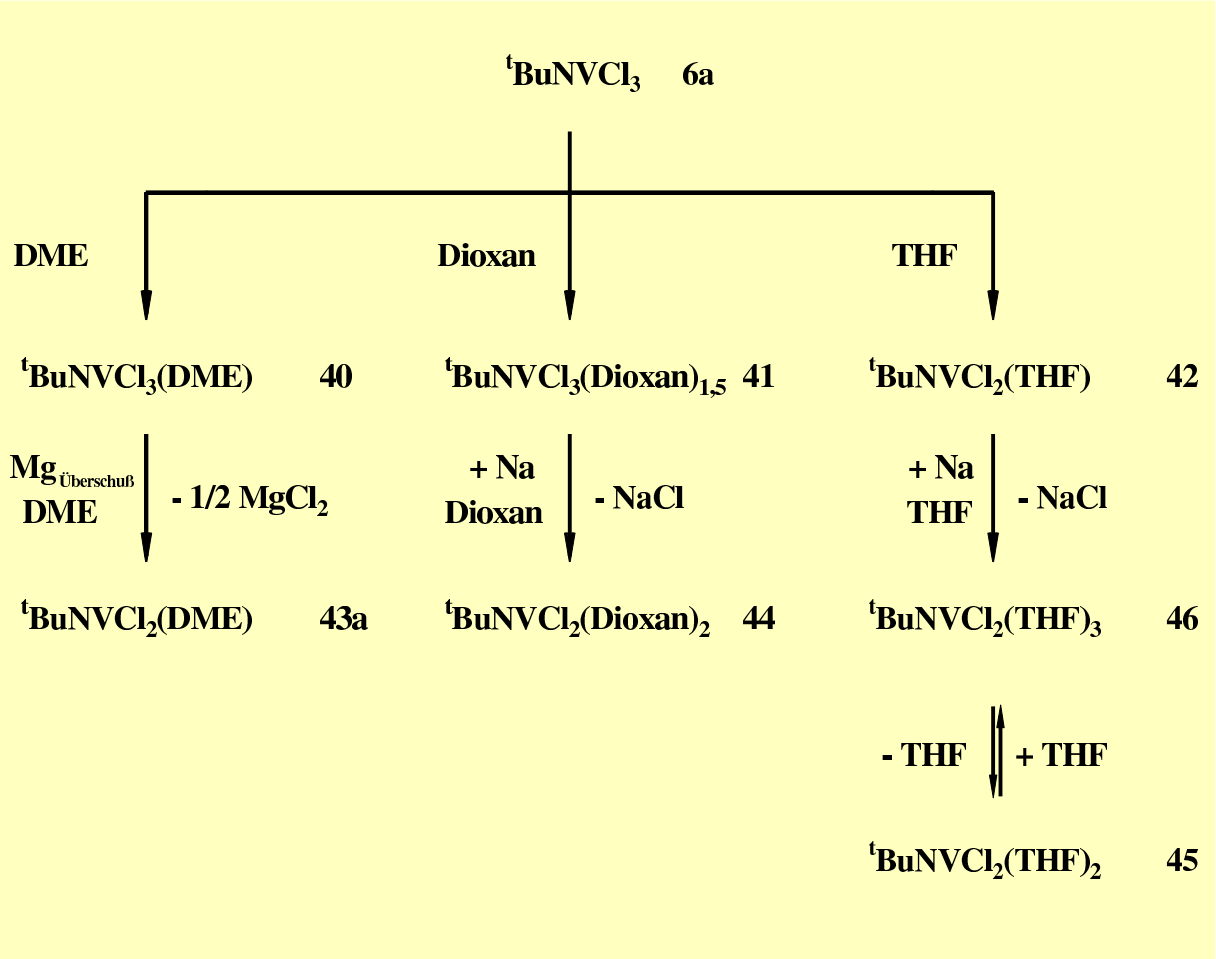
Wie in der Einleitung dargelegt, ist die Palette der *tert*-Butylimidovanadium(IV)-Komplexe, bedingt durch das Fehlen einer zum $^{t}BuNVCl_3$ (**6a**) analogen Schlüsselverbindung, bisher sehr limitiert. Primäres Ziel dieser Arbeit ist, diesen Mangel zu beheben und das Synthesepotential dieser neuen Ausgangsverbindung zu untersuchen.

Den zweiten Schwerpunkt dieser Arbeit bildet das bisher nur wenig untersuchte Cycloadditionspotential der Stickstoff-Vanadium-Mehrfachbindung. Im Vordergrung steht hierbei das Reaktionsverhalten der hochreaktiven Phosphaalkine **89** gegenüber Imidovanadium(IV)/(V)-halogeno-Komplexen.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Komplexe

Setzt man das Trichlorid **6a** mit den Reduktionsmitteln Magnesium bzw. Natrium in Gegenwart der Lewisbasen DME, THF oder Dioxan um, so werden unter reduktiver Dehalogenierung der primär gebildeten Etherate [23, 27] **40**, **41** und **42** die entsprechenden analysenreinen Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Addukte **43a**, **44** und **45** gebildet.

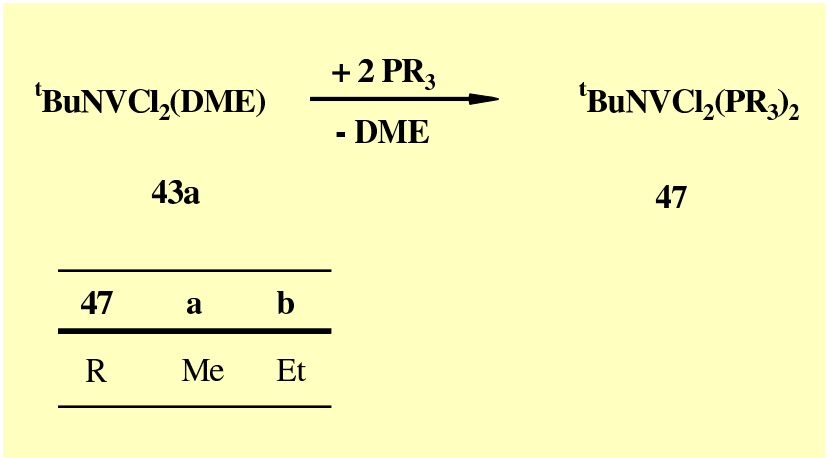


Charakteristisches Merkmal der Komplexe **43a**, **44** und **45** ist ihr Löslichkeitsverhalten. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln Pentan, Toluol und Dioxan praktisch unlöslich, in DME mäßig und THF gut löslich. Diese Verhaltensweise verhindert eine kryoskopische Molmassenbestimmung. Im Gegensatz zu den äquimolaren Umsetzungen mit Natrium bedarf es bei Verwendung von Magnesium als Reduktionsmittel eines großen

Überschusses, der nach Beendigung der Redoxreaktion sofort aus der Reaktionslösung entfernt werden muß. Durch Variation der Reaktionstemperatur läßt sich die Reaktionszeit stark beeinflussen. Bei Raumtemperatur ist die Reaktion bereits nach ca. 20 min beendet, eine Temperaturerniedrigung auf -78°C verlängert die Reaktionszeit auf über eine Stunde. Eine Vergrößerung des Magnesiumüberschusses führt hingegen zu keiner merklichen Verkürzung der Reaktionszeit. Bei der Kristallisation von **45** aus THF konnten Einkristalle für die Kristallstrukturanalyse erhalten werden [35]. Aufgrund eines Fehlordnungsproblems in Kombination mit einem unzureichenden Datensatz liefert diese nur unbefriedigende Ergebnisse. Mit Sicherheit kann man jedoch sagen, daß sich aus **45** unter Anlagerung eines THF-Moleküls das Triaddukt **46** bildet. **46** liegt im festen Zustand monomer mit einer verzerrt oktaedrischen Struktur vor. Aussagen über Bindungsabstände und Winkel sind anhand der schlechten Daten unzulässig. Beim Trocknen der erhaltenen Kristalle im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar wird das zusätzlich koordinierte THF-Molekül unter reversibler Bildung von **45** abgespalten.

Die Darstellung der analogen Pyridin- und Phosphan-Komplexe gelingt auf diesem Wege nicht; bedingt durch die schlechte Löslichkeit der Vanadium(V)-Komplexe **16,17** ist eine gezielte Reduktion nicht durchführbar. Im Fall der Phosphan-Komplexe **19** tritt ein Ligandaustausch mit dem Lösungsmittel DME unter Bildung von **40** ein.

Ausgehend von **43a** lassen sich die Phosphan-Addukte **47** in einer Ligand-Austauschreaktion mit den entsprechenden Phosphanen jedoch in excellenten Ausbeuten darstellen.



47	a	b
R	Me	Et

Im Gegensatz zu den Etheraddukten **43-45** besitzen die Phosphan-Komplexe **47** eine hohe Löslichkeit in allen gängigen Lösungsmitteln. Die kryoskopischen Molmassenbestimmungen von **47a,b** in Benzol belegen das Vorliegen einer monomeren Struktur in Lösung. Die

Absicherung des Assoziationsgrades im festen Zustand liefert die Kristallstrukturanalyse von **47b**. Geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -25°C. Komplex **47b** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$.

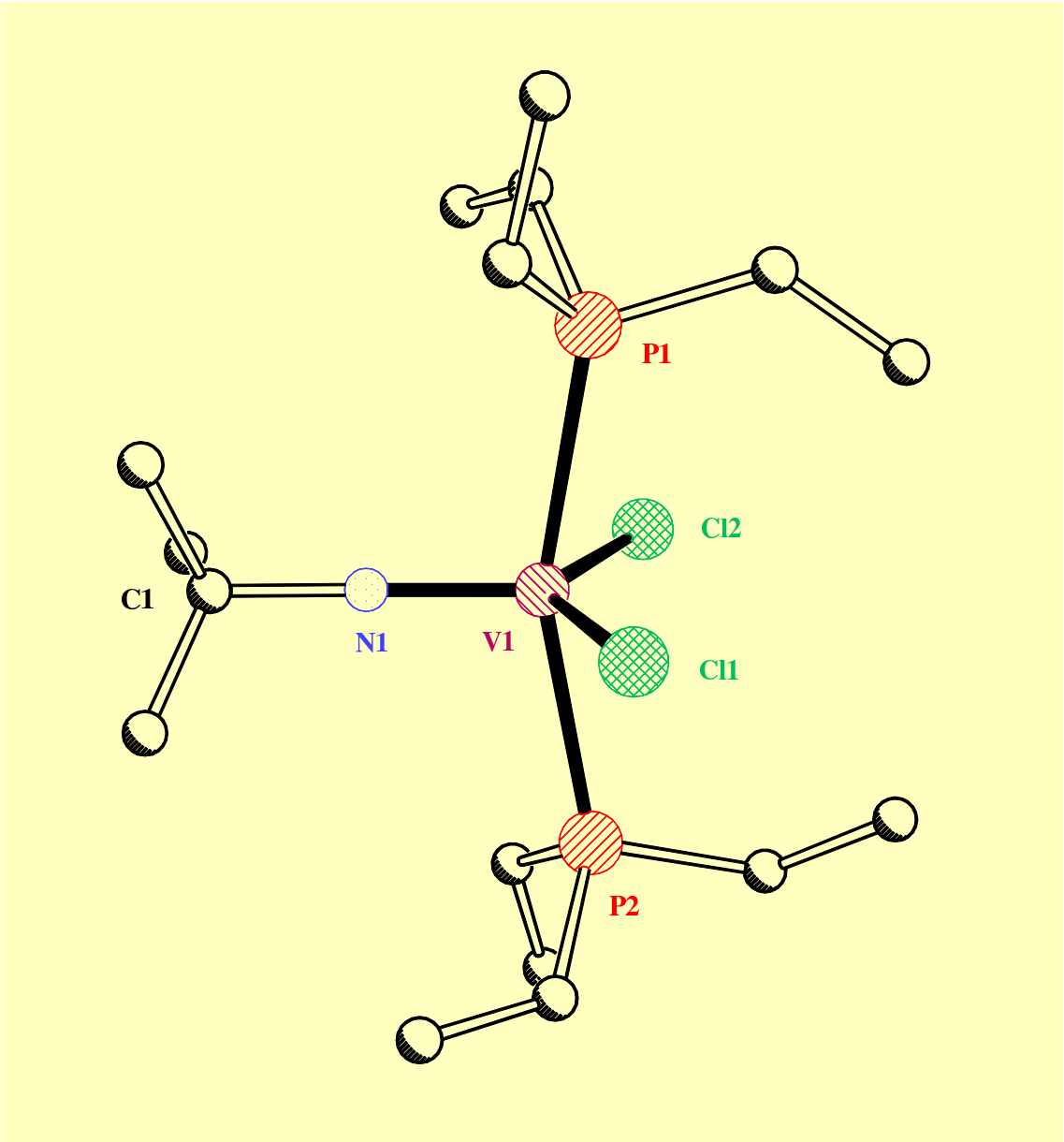


Abbildung 1 Molekülstruktur von **47b** im Kristall (XP-Plot).

Für das Vanadium(IV)-Zentrum findet man in **47b** eine verzerrt trigonale Umgebung, mit den beiden Triethylphosphan-Liganden in den axialen Positionen und einem gestauchten P1-V-P2 Bindungswinkel von 160.04°. Die V-P-Bindungslängen liegen mit 253.8 und 253.5 pm zwischen denen für $[\{VOCl_2(THF)\}_2(dppb)]$ (251 pm) [114] und $[VOCl_2\{P(SiMe_3)_3\}_2]$ (259 pm) [115] beobachteten Werten. Die Äquatorialebene wird von der zentalen $NVCl_2$-Einheit aufgespannt, wobei die beiden Chloro-Liganden (Cl1, Cl2) und das Stickstoffatom des Imido-Liganden (N1) die äquatorialen Koordinationsstellen besetzen. Sowohl der Wert der V-N-Abstandes von 163.3 pm, als auch die geringe Abweichung des C1-N-V-Bindungswinkels (179.1°) von der Linearität sprechen für eine Vanadium-Imidostickstoff-Dreifachbindung. Die V-Cl-Bindungsabstände liegen mit 232.49 und 233.07 pm im üblichen Bereich vergleichbarer Vanadium(IV)-Komplexe [114,115].

Das wohl wichtigste Ergebnis dieser Krsitallstrukturanalyse ist jedoch der Nachweis, daß **47b,** im Gegensatz zur dimeren Arylimidoverbindung **36** auch im festen Zustand aus monomeren Einheiten aufgebaut ist.

Tabelle 1 Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **47b** (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungsabstände [pm]			
V1-N1	163.3(5)	**N1-C1**	145.9(8)
V1-Cl2	232.49(18)	**V1-P1**	253.5(2)
V1-Cl1	233.07(18)	**V1-P2**	253.8(2)

Bindungswinkel [°]			
N1-V1-Cl2	113.24(19)	**P1-V1-P2**	160.04(8)
N1-V1-Cl1	111.81(19)	**C1-N1-V1**	179.1(5)
Cl2-V1-Cl1	134.94(8)		

Die ^{51}V-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß es sich bei den Addukten **43a-47** um paramagnetische Vanadium(IV)-Verbindungen handelt; folglich wird im Bereich zwischen +3000 bis -3000 ppm keine Resonanz detektiert.

Den zweifelsfreien Nachweis erbringt die ESR-Spektroskopie. Abbildung 2 zeigt das typische Achtlinien-ESR-Spektrum des Vanadium(IV)-Komplexes **43a.** Das Aufspaltungsmuster rührt von der dipolaren Wechselwirkung des freien d^1-Elektrons des Vanadium(IV) mit dem Kernspin des ^{51}V-Kerns [I = 7/2, (2I+1) = 8] her [36]. Die Hyperfeinkopplungskonstante von 108 G liegt im Bereich bereits bekannter Vanadium(IV)-Komplexe [37].

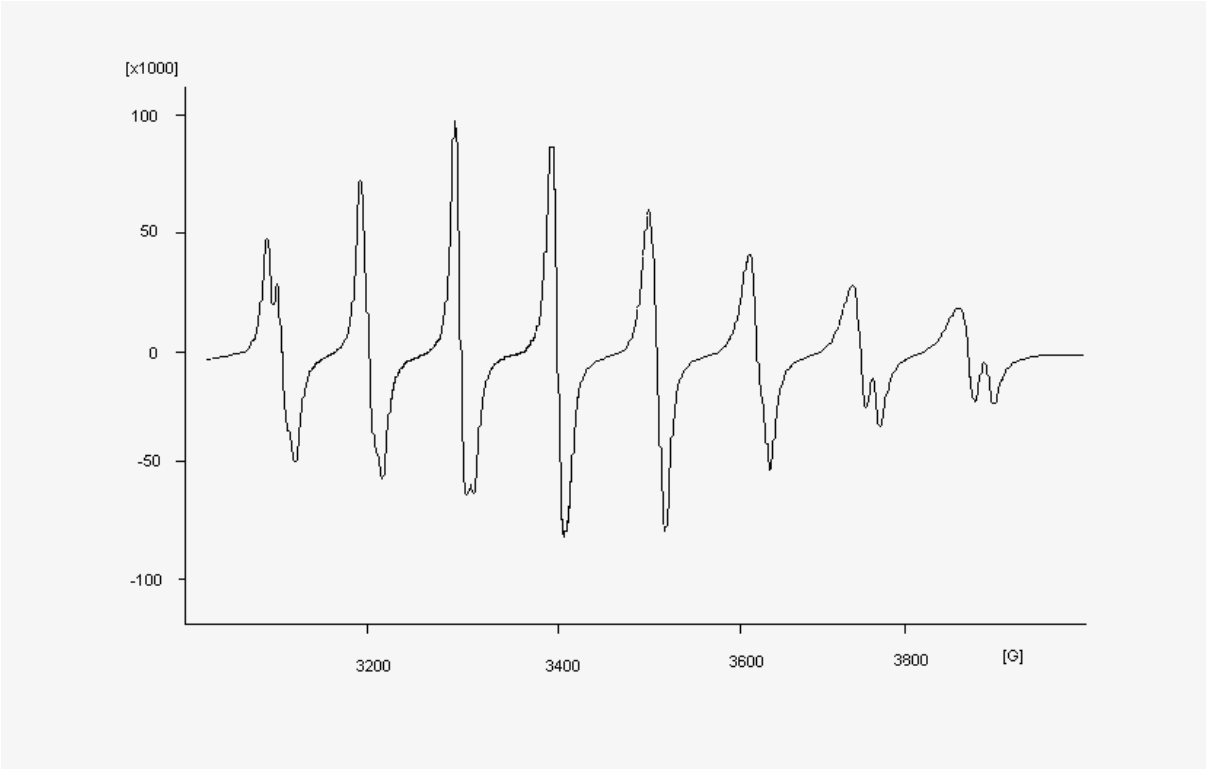
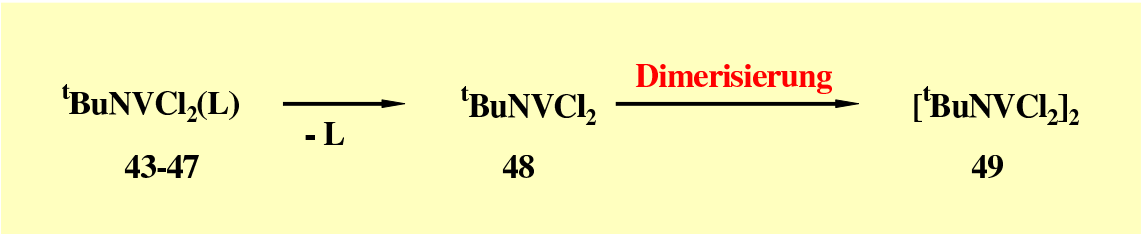


Abbildung 2 ESR-Spektrum von **43a.**

Die Verwandtschaft der Imidovanadium(IV)-Komplexe **43a-47** dokumentiert sich offenkundig in ihren identischen Fragmentierungsmustern im Massenspektrum. Den massenhöchsten Peak repräsentiert in allen Fällen die adduktfreie Verbindung $[^t$BuNVCl$_2]_2$ (**52**). Da **47b** im festen Zustand monomer vorliegt, kann davon ausgegangen werden, daß es unter den drastischen Bedingungen der massenspektrometischen Untersuchung (220°C), primär zu einer Abspaltung des Donors in **43-47**, unter Bildung eines koordinativ

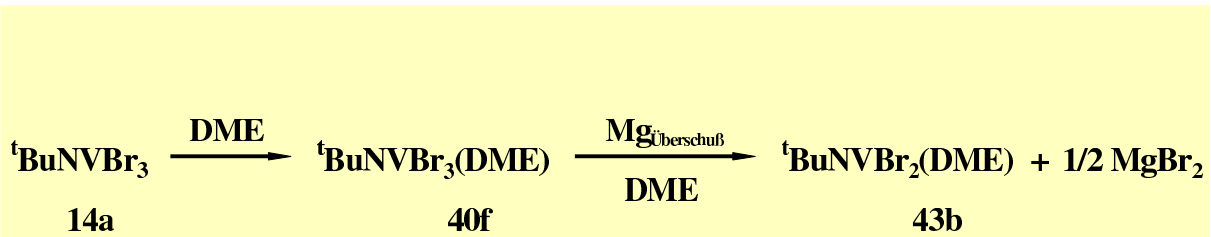
ungesättigten Fragments **48** kommt. Durch eine nachfolgende rasche Dimerisierung entsteht **49**. In den Massenspektren der Phosphan-Komplexe **47** wird auch der Molekülionenpeak des donorfreien Monomers **48** detektiert.



Dieses Verhalten erlaubt, unter Berücksichtigung der Kristallstrukturanalyse von **47b**, den Rückschluß, daß alle Dichloride **43a-47** im festen Zustand monomer vorliegen.

3.2 Dimethoxyethan-dibromo-*tert*-butylimidovanadium(IV)

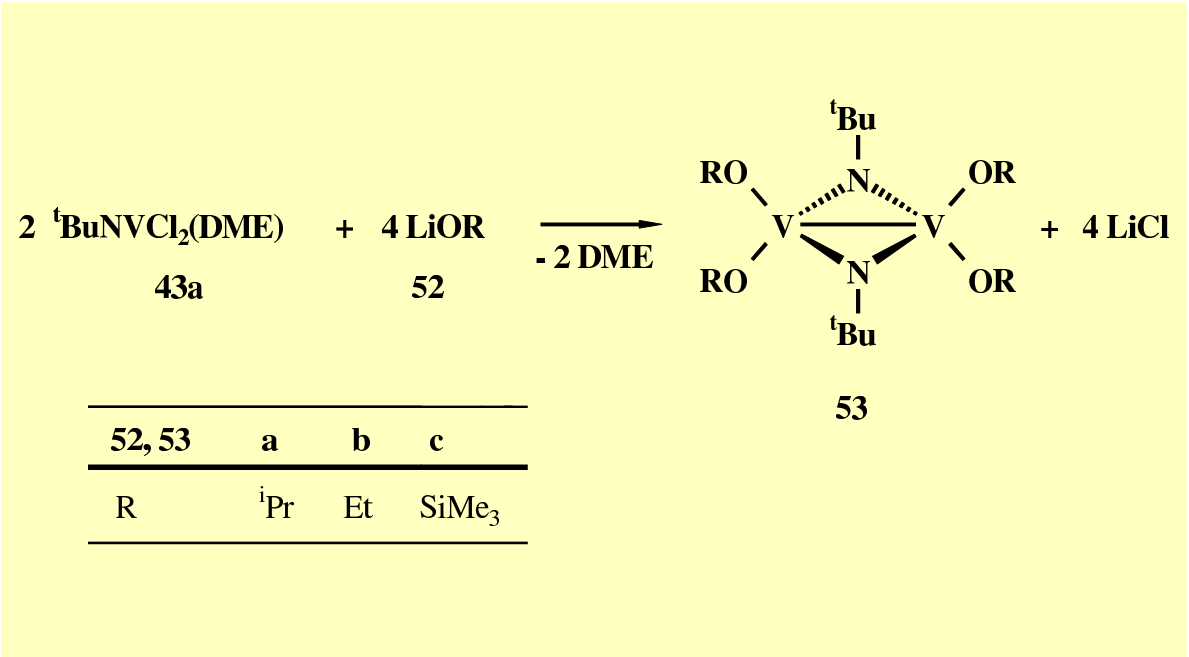
Das Syntheseprinzip der reduktiven Dehalogenierung mit Magnesium läßt sich ebenfalls auf das Tribromid **14a** anwenden [21, 39]. In einer völlig analogen Reaktionssequenz wird im ersten Reaktionsschritt das Vanadium(V)-DME-Addukt **40f** gebildet. Durch die nachfolgende Reduktion unter Magnesiumbromidabspaltung entsteht das Dibromid **43b**.



Der Komplex **43b** besitzt alle charakteristischen Eigenschaften des verwandten paramagnetischen Dichlorides **43a,** weshalb hier nicht näher darauf eingegangen wird.

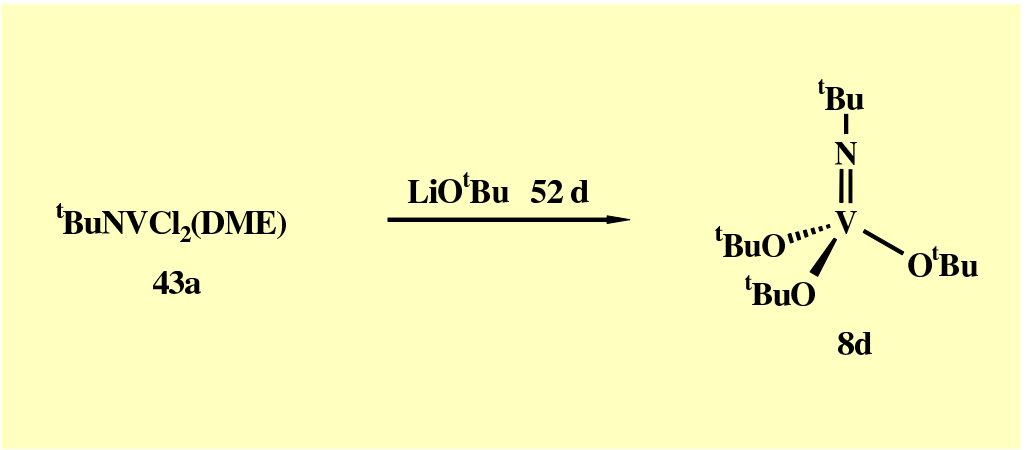
3.3 Tetrakis(alkoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe

Setzt man bei tiefen Temperaturen (-78°C) eine Suspension des Dichlorids **43a** mit den Lithiumverbindungen **52a,b,c** im Verhältnis 1 : 2 um, so bilden sich unter vollständiger Substitution die diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexe **53a,b,c**.



52, 53	a	b	c
R	^{i}Pr	Et	$SiMe_3$

Führt man die Substitution unter völlig analogen Bedingungen mit Lithium-*tert*-butoxid (**52d**) durch, so läßt sich als einziges Reaktionsprodukt der bereits bekannte Tris(*tert*-butoxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplex (**8d**) durch Sublimation isolieren [40].



Die Tetrakis(alkoxo)-Verbindungen **53a**,**b** erhält man in guten Ausbeuten durch Umkristallisation der vom Lithiumchlorid befreiten und eingeengten Reaktionslösung. Demgegenüber gelingt die elementaranalysenreine Darstellung des bereits bekannten **53c** nur durch säulenchromatographische Aufarbeitung [41]. Die rotbraunen bis grünbraunen Metallkomplexe sind unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, an Luft erfolgt jedoch rasche Zersetzung. Aufgrund ihrer sehr guten Löslichkeit in polaren sowie unpolaren Lösungsmitteln gelingt eine kryoskopische Molmassenbestimmung von **53a** in Benzol. Sie belegt eindeutig, daß **53a** in Lösung als dinuklearer Komplex vorliegt. NMR-spektroskopische Untersuchungen der Reaktionslösungen ergaben, daß neben den Vanadium(IV)-Komplexen **53a-c** die bekannten Tris(alkoxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Verbindungen (**8a-c**) gebildet werden [40].
Aufgrund der Abwesenheit von Oxidationsmitteln stellt eine Disproportionierungsreaktion die sinnvollste Erklärung für das Auftreten der Vanadium(V)-Verbindungen dar, obwohl es in keinem Fall gelingt den entsprechenden Vanadium(III)-Komplex "^{t}BuNVOR" nachzuweisen. Eine Disproportionierung der dimeren Komplexe **53a-c** kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da diese sowohl in siedendem Toluol als auch beim Lösen in der starken Lewis-Base Pyridin keine Zersetzungserscheinungen zeigen.

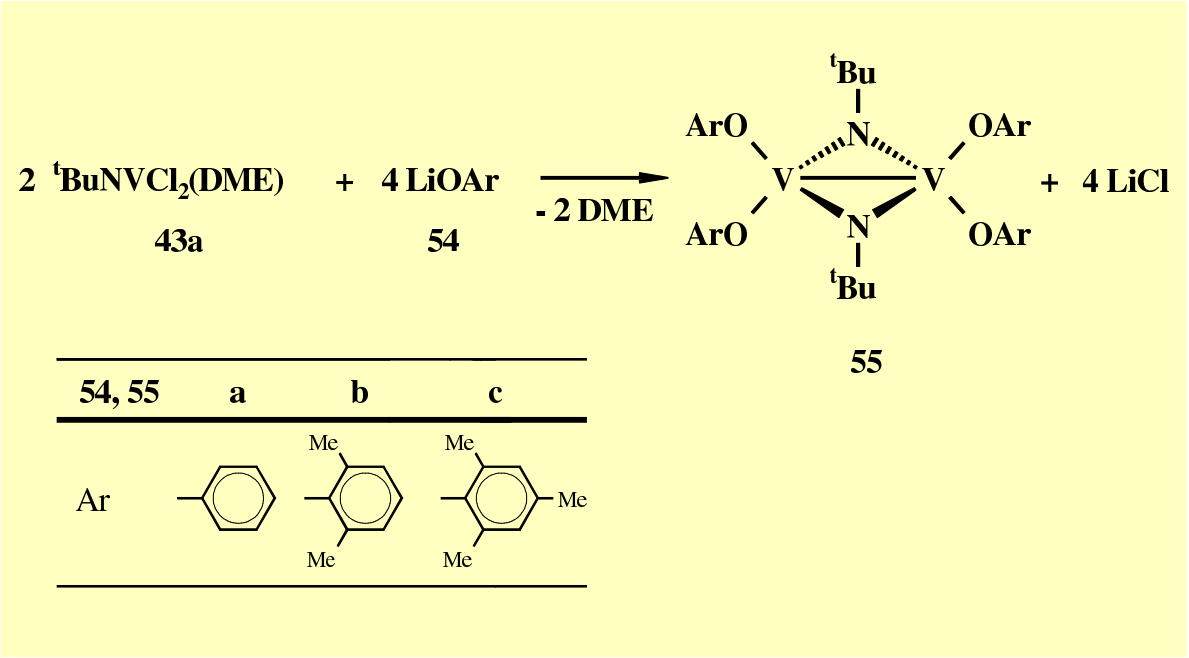
Die Konstitution der dimeren Komplexe **53a-b** kann aufgrund ihrer spektroskopischen Daten eindeutig belegt werden. Obwohl es sich formal um Vanadium(IV)-Verbindungen handelt, besitzen sie zweifelsfrei diamagnetisches Verhalten. Die an **53a** exemplarisch durchgeführte ESR-spektrokopische Untersuchung zeigt eindrucksvoll die Abwesenheit von ungepaarten Elektronen. Diese doch eher ungewöhnliche Eigenschaft von Vanadium(IV)-Verbindungen (d^1) kann sowohl durch eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung, als auch durch einen Superaustausch der zwei ungepaarten Elektronen über die verbrückenden Imido-Liganden unter Spinpaarung erfolgen [30, 32].
Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **53a-c** zeigen jeweils zwei Guppen von Signalen, die sich aufgrund ihres charakteristischen Aufspaltungsmusters und ihrer chemischen Verschiebung den *tert*-Butyl- bzw. den Alkoxo/Siloxo-Liganden zuordnen lassen. Die vollständige Substitution der Chloro-Liganden in **43a** geht direkt aus den Integrationsverhältnissen hervor. Da sowohl für den *tert*-Butyl als auch für die OR-Liganden jeweils nur ein Signalsatz erhalten wird, ist eine imidoverbrückte Struktur zwingend. Die ^{13}C-NMR-Spektren bestätigen nachdrücklich diesen Befund.

In den ^{51}V-NMR-Spektren wird jeweils ein Signal für die Vanadiumkerne der spiegelsymmetrischen Komplexe **53a-c** detektiert. Diese nur geringfügig differierenden chemischen Verschiebungen im Bereich zwischen 164-136 ppm demonstrieren eindeutig die strukturelle Verwandtschaft dieser Verbindungen.

Die hohe termische Stabilität der Komplexe dokumentiert sich nachdrücklich in ihren Massenspektren. Es wird jeweils als massenhöchstes Signal der Molekülionenpeak mit hoher Intensität detekiert. Im Fall von **53c** handelt es sich dabei sogar um den 100% Peak. Die Bildung eines Molekülfragments mit halber molekularer Masse ist nicht nachzuweisen. Somit liegen **53a-c** sowohl in Lösung, als auch im festen Zustand als Dimere vor.

3.4 Tetrakis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) und Tris(aryloxo)-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe

Bringt man den Imidovanadium(IV)-Komplex **43a** mit den Lithiumaryloxiden **54a-c** bei tiefen Temperaturen zur Reaktion, so erhält man nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile und anschließender Kristallisation die imidoverbrückten Vanadium(IV)-Komplexe **55a-c.**

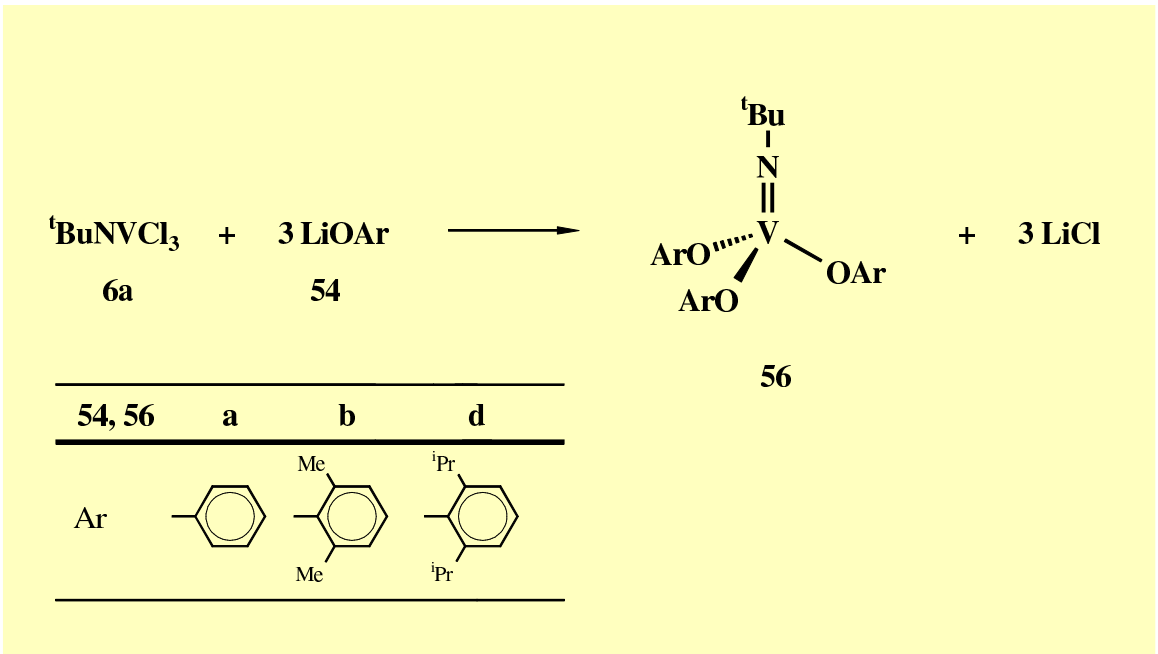


Mit zunehmender Methylsubstitution des aromatischen Rings geht eine Farbaufhellung von rotbraun nach orangerot, parallel mit einer Löslichkeitserhöhung einher. So ist **55a** nur in aromatischen Löungsmitteln löslich, wohingegen **55b,c** sich bereits in *n*-Pentan hervorragend

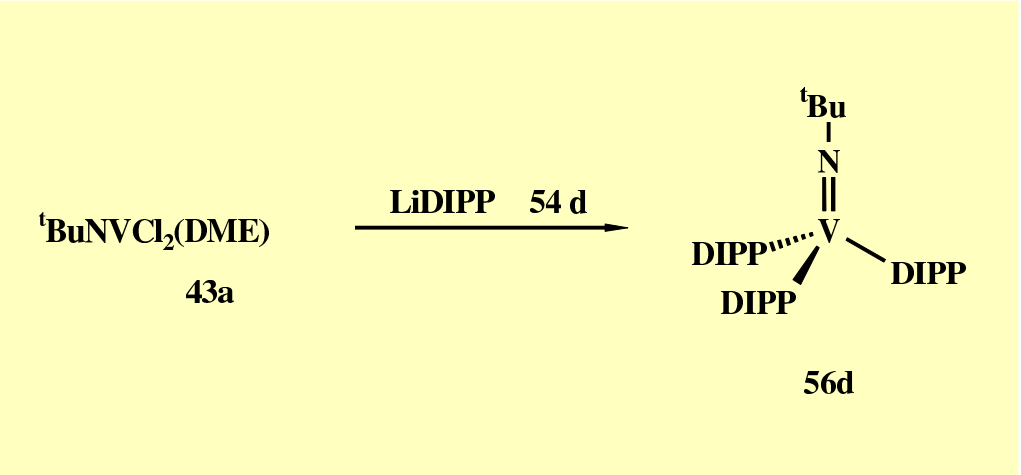
lösen. In Übereinstimmung mit ihren homologen Alkoxo-Komplexen **53** sind sie unter Argonatmosphäre unbegrenzt haltbar, zersetzen sich jedoch an Luft kurzerhand.

Der Aufbau aus zwei verbrückenden *tert*-Butylimido- und vier endständigen Aryloxo-Liganden geht eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten hervor. Die ^{1}H-NMR-Experimente der Komplexe **55a,b** und **c** zeigen scharfe Resonanzen in den für die Substituenten typischen Bereichen. In Abhängigkeit vom Substitutionsmuster der Aryl-Liganden werden charakteristische Aufspaltungsmuster für die aromatischen Protonen erhalten. Ihr Diamagnetismus dokumentiert sich ebenfalls in ihren ^{51}V-NMR-Spektren. Symmetriebedingt wird nur ein Signal im Bereich zwischen 270-327 ppm erhalten. Massenspektrometrisch zeigen die Komplexe **55a,b** und **c** erwartungsgemäß den Molekülionenpeak der dimeren Einheit als massenhöchstes Signal. Somit liegen **55a-c** sowohl in Lösung als auch im festen Zustand als Dimere vor.

Bereits die ^{51}V-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigt, daß in Analogie zur Darstellung der Alkoxo-Derivate **53a-c** ebenfalls *tert*-Buytlimidovanadium(V)-Verbindungen gebildet werden. Aufgrund des geringen Kenntnisstandes im Bereich der Aryloxovanadium(V)-Komplexe war es unabdingbar, die zu erwartenden Trisaryloxo-Derivate **56a,b** alternativ durch nukleophile Substitution des Grundkörpers **6a** mit den entsprechenden Lithiumverbindungen **55a,b** darzustellen. Der Vergleich der so erhaltenen ^{51}V-NMR-Daten zeigte explizit, daß es sich bei den unbekannten Vanadium(V)-Spezies um die Trisaryloxo-Derivate von **6a** handelt.



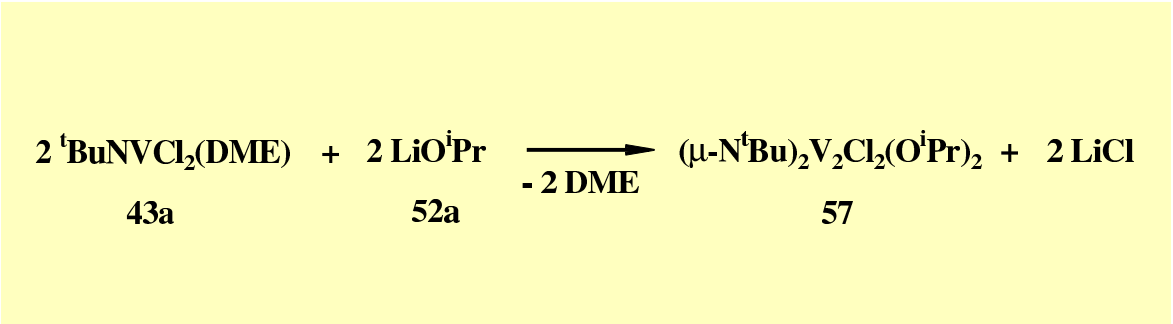
Beim Einsatz des sterisch stärker belasteten 2,6-Di-*iso*-propylphenolats **54d** läßt sich die Bildung einer Vanadium(IV)-Verbindung nicht nachweisen. Durch Kristallisation kann lediglich Komplex **56d**, der ebenfalls durch die direkte Substitution aus **6a** zugänglich ist, in schlechten Ausbeuten separiert werden.



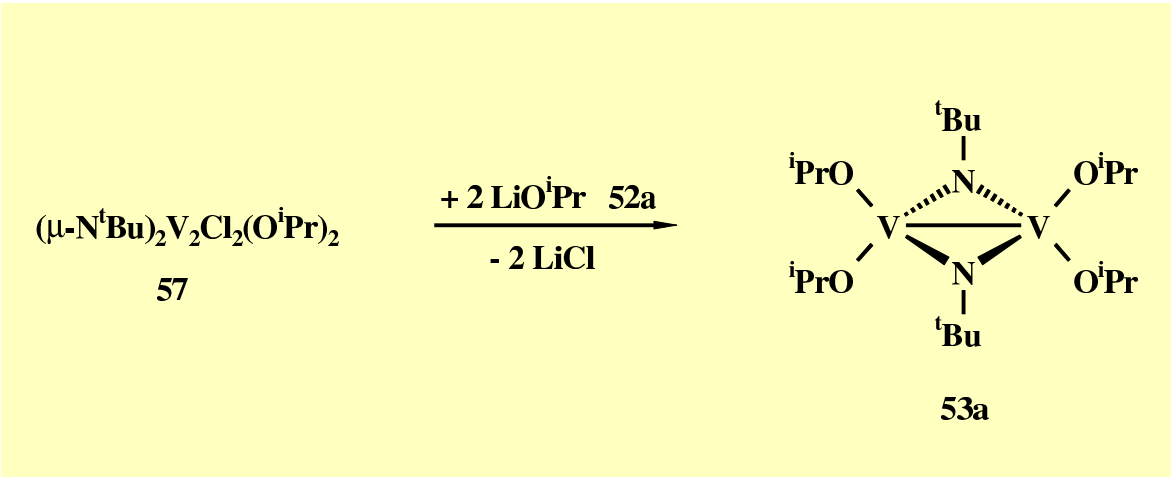
Für die Bildung der Vanadium(V)-Verbindungen muß auf Grund von fehlenden Oxidationsmitteln wiederum die in 3.3 diskutierte Disproportionierungsreaktion verantwortlich sein. Da nur bei den sterisch aufwendigsten Alkoxo-/ Aryloxo-Liganden vollständige Disproportionierung eintritt, scheinen sterische Faktoren eine entscheidende Rolle zu spielen, besonders im Hinblick darauf, daß drei Methyl-Gruppen einen nahezu identischen induktiven Effekt am aromatischen System hervorrufen wie zwei *iso*-Propyl-Liganden.

3.5 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

Die Reaktion des Dichlorids **43a** liefert bei der äquimolaren Umsetzung mit LiO^iPr (**52a**) ein komplexes Produktgemisch. Nach Entfernen des gebildeten LiCl und Kristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C läßt sich ein schwarz-braunes Pulver isolieren. Die Werte der CHN-Analyse in Kombination mit der Massenspektrometrie zeigen, daß es sich um den dimeren Komplex **57** handelt.

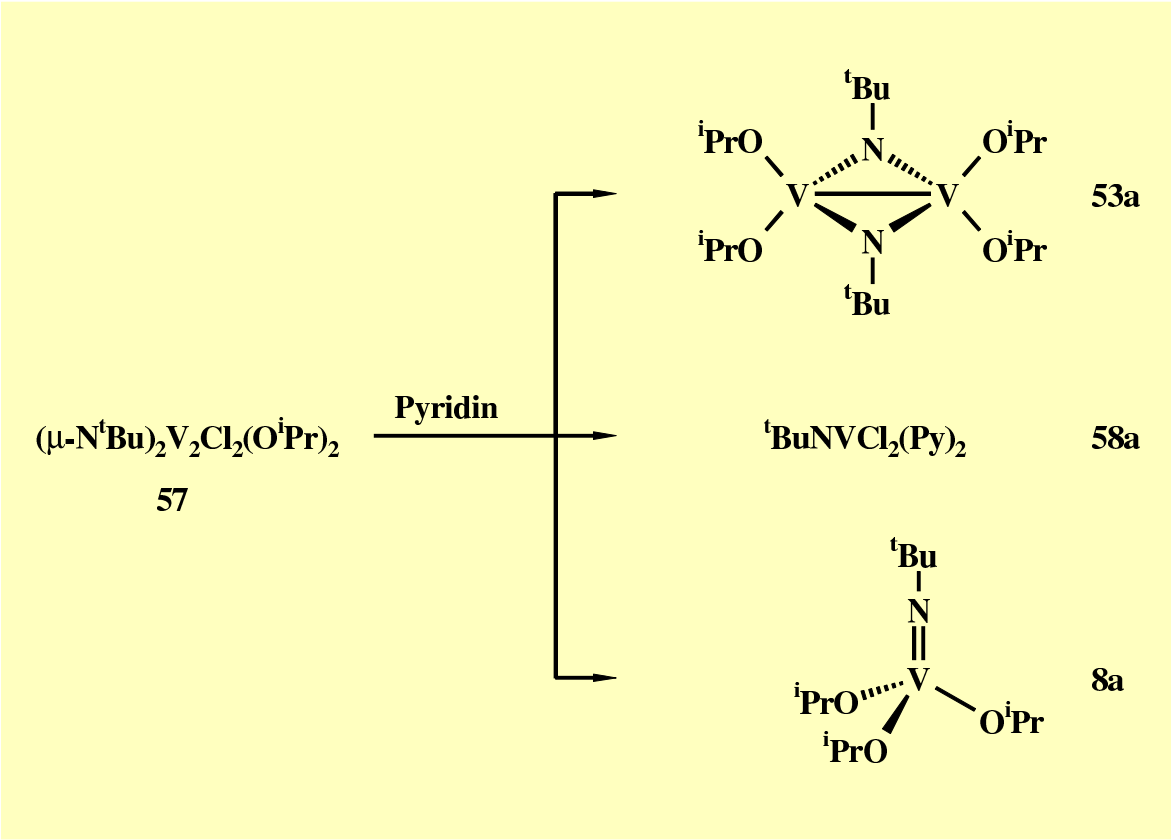


Daß **57** eine direkte Vorstufe des Tetra(*iso*-propoxo)-Komplexes **53a** verkörpert, läßt sich überzeugend darstellen. Setzt man **57** bei tiefen Temperaturen mit zwei Äquivalenten Lithium-*iso*-propanolat um, so wird **53a** in nahezu quantitativer Ausbeute (85%) erhalten.



57 besitzt im Unterschied zu den bisher dargestellten Vanadium(IV)-Komplexen **53** und **55** noch Lewis-Säure-Charakter. Beim Lösen in Pyridin werden durch Kommutations- und Disproportionierungsreaktionen neben dem Bis(pyridin)-Addukt **58a** auch die bereits

bekannten Verbindungen **53a** und **8a** erhalten. Der Nachweis einer Vanadium(III)-Spezies "^{t}BuNVCl" gelingt nicht.

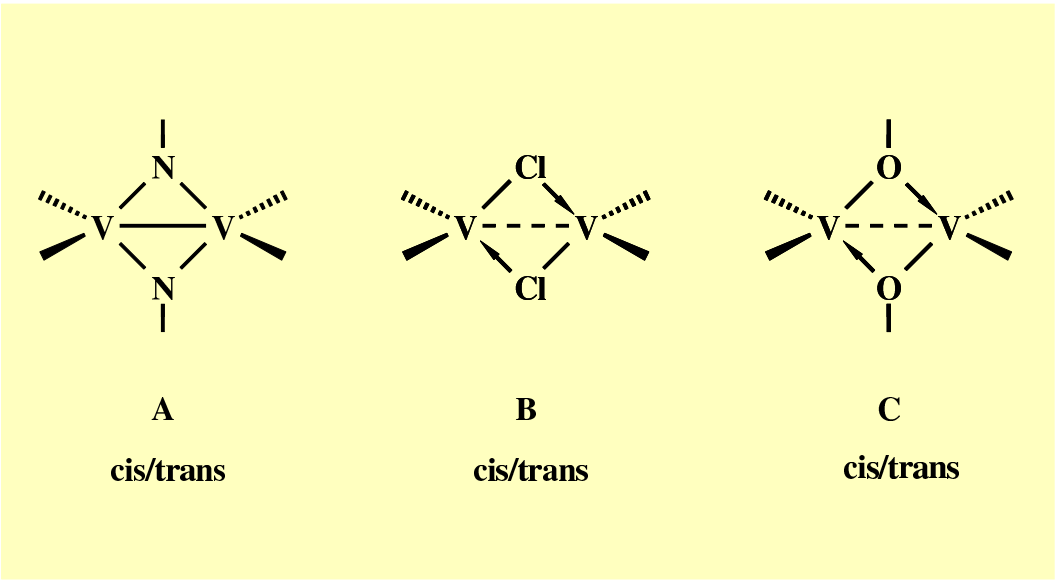


Das olivgrüne Pyridin-Addukt **58a** zeigt alle charakteristischen Eigenschaften seiner verwandten Ether-Addukte **43a-45**. Es ist lediglich in THF und Pyridin löslich, zeigt als paramagnetischer Vanadium(IV)-Komplex kein ^{51}V-NMR-Signal und im Massenspektrum wird als massenhöchster Peak das dimere pyridinfreie Kation [^{t}BuNVCl$_2$]$_2^+$ detektiert.

Das ^{51}V-NMR-Spektrum von **57** bei 293 K liefert zwei Signale im Integrationsverhältnis 6:1 mit den δ-Werten 487 und 255 ppm. Komplex **57** liegt somit als Gemisch zweier Isomere vor. Daß es sich um Rotamere, wie im Falle der von *Overhoff* synthetisierten Verbindung [(μ-N^{t}Bu)$_2$V$_2$(O^{t}Bu)$_2$(CH$_2$^{t}Bu)$_2$] **35** [32] handelt, ist auszuschließen. Im Temperaturbereich von 223 - 373 K wird keine Veränderung des Integrationsverhältnisses beobachtet. Ebenfalls führt ein solcher Effekt nur zu geringen Unterschieden in den δ-Werten.

Das Auftreten dieser Isomere wird auch im ^{1}H-NMR-Spektrum von **57** sichtbar. Im gesamten Temperaturbereich zwischen 223 und 373K wird stets ein doppelter Signalsatz sowohl für die Protonen der *tert*-Butylgruppe als auch des *iso*-Propyl-Liganden registriert. In Analogie zum ^{51}V-NMR-Befund stehen die Signalsätze in einem relativen Integrationsverhältnis von 6:1.

In **57** lassen sich prinzipiell alle drei Arten der Verbrückung realisieren, über den Imido-Liganden sowie durch dative Bindungen über die Chloro- bzw. Alkoxo-Liganden. Durch Kombination dieser drei Möglichkeiten ergeben sich für **57** theoretisch 6 Konstitutionsisomere. Die drei unsymmetrisch verbrückten Varianten, mit verschiedenartigen Brücken-Liganden, scheiden bedingt durch ihre fehlende Symmetrie aus. Unter Berücksichtigung der Konfiguration am Metallzentrum ergibt sich somit zu jeder möglichen Verbrückungsarten (**A-C**) jeweils ein *cis/trans*-Isomerenpaar, welches mit den experimentellen Daten von **57** in Einklang steht.



A **cis/trans**

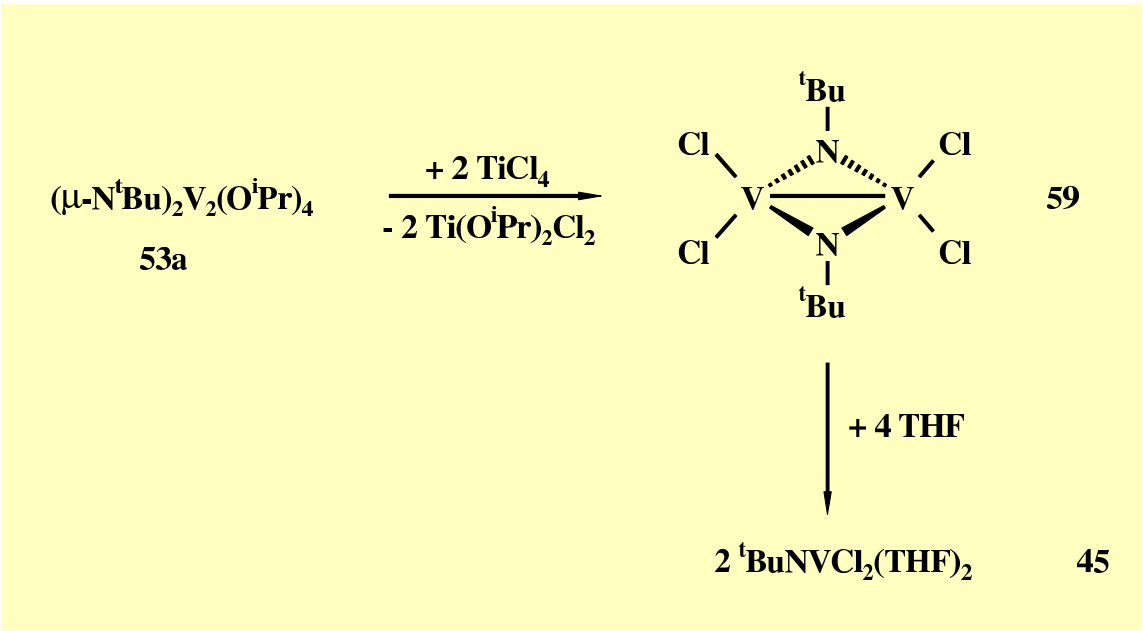
B **cis/trans**

C **cis/trans**

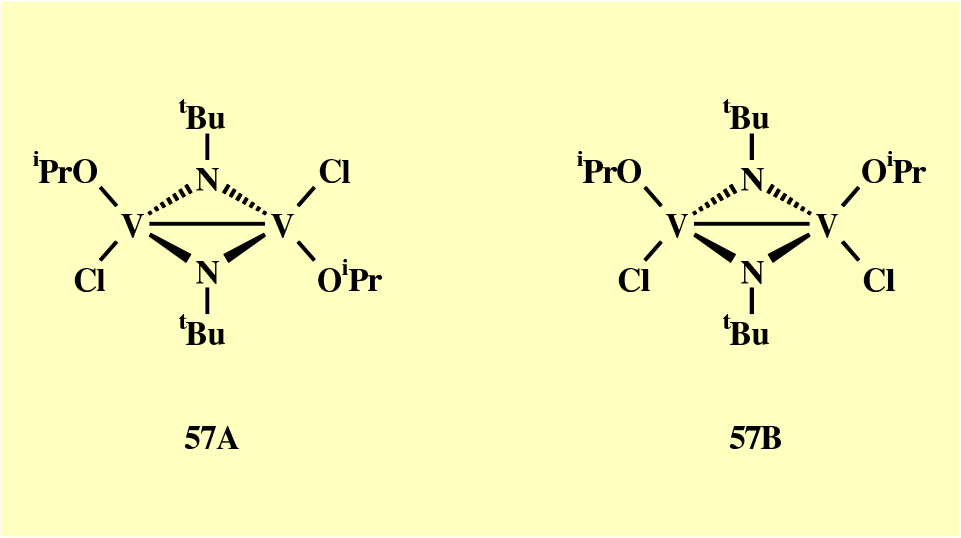
Während es für den Typ **C** keinen strukturell charakterisierten Vertreter gibt, existieren für die beiden Verbrückungsarten **A** und **B** entsprechende literaturbekannte Beispiele [30-33]. Deren Untersuchungen belegen, daß ausschließlich die Bildung eines Vanadium-Stickstoff-Vierrings zur Spin-Kopplung der beiden d^1-Metallzentren führt und somit diamagnetisches Verhalten bedingt. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Komplexe mit chloroverbrückter Strukur durch ihren Paramagnetismus aus, womit eine Beteiligung eines Isomers des Typs **B** eher unwahrscheinlich erscheint. Eine Aussage um welche Isomere es sich bei **57** handelt ist anhand der spektroskopischen Daten jedoch nicht möglich.

Die zweifelsfreie Klärung dieses Sachverhaltes lieferte überraschenderweise die Umsetzung von **53a** mit Titantetrachlorid. In einer Ligandaustauschreaktion bildet sich selektiv der diamagnetischen Tetrachloro-Komplexes **59,** der in Lösung nur eine geringe Stabilität besitzt, jedoch ^{51}V-NMR-spektroskopisch eindeutig identifiziert werden kann (δ = 1003 ppm). Bei

Zugabe von zwei Äquivalenten Tetrahydofuran pro Vanadium bildet sich der bereits bekannte paramagnetische Komplex **45**. Dies belegt nachdrücklich den vollständigen Austausch aller *iso*-Propoxo- durch Chloro-Liganden in **59.**



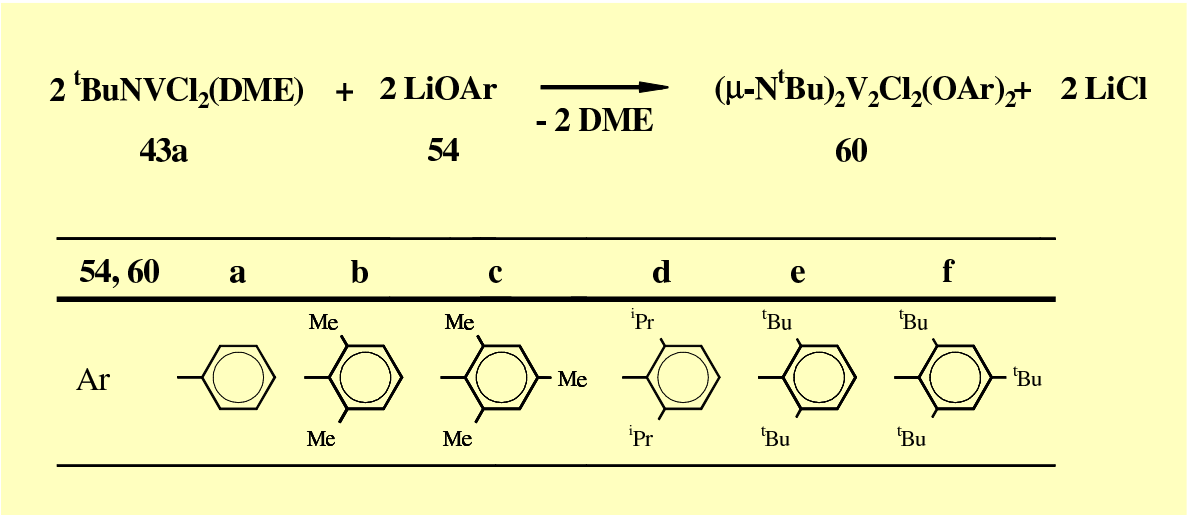
Führt man die Reaktion stufenweise durch, d.h. aufeinanderfolgende Zugabe je eines Äquivalentes $TiCl_4$, so lassen sich intermediär die Dichloro-Komplexe **57A/B** ^{51}V- NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen. Da in einer reinen Ligandaustauschreaktion von **53a** zu **59** eine Bindungsumorientierung nicht stattfinden sollte, muß es sich bei den Isomeren um die imidoverbrückten *cis*/*trans*-Isomere **57A** und **B** handeln.



Eine *cis*/*trans*-Isomerisierung sollte jedoch keine bzw. eine geringe Auswirkung auf die ^{51}V-chemische Verschiebung von **57A,B** haben, da jeder V-Kern in beiden Isomeren die gleiche chemische Umgebung besitzt. Bedingt durch die doch großen Unterschiede der δ-^{51}V-Werte muß parallel dazu eine Änderung der geometrischen Verhältnisse eintreten. So zeigt der bislang einzige μ-Imidovanadium(IV)-Komplex mit *cis*-ständiger Ligandanordnung $(\mu\text{-}^{t}BuN)_2VCp_2(OtBu)_2$ (**30**) einen vergleichsweise langen V-V-Abstand von 297.0 pm, der knapp außerhalb des Bereiches einer Metall-Metall-Einfachbindung liegt sowie eine für diamagnetische Vanadium(IV)-Verbindungen atypische Hochfeldverschiebung im ^{51}V-NMR-Spektrum [30]. Sämtliche strukturell charakterisierten Komplexe mit einer *trans*-Anordnung zeigen dagegen verkürzte V-V-Abstände, die im typischen Bereich einer Vanadium-Vanadium-Einfachbindung liegen, und eine entsprechende Tieffeldverschiebung im ^{51}V-NMR-Spektrum [31-33]. Dies läßt vermuten, daß es im Falle von **57A,B** ebenfalls durch die *cis*-/*trans*-Anordnung der Liganden zu einer Änderung der V-V-Bindungsabstände kommt und sich somit die elektronischen Verhältnissen an den Vanadiumkernen unterscheiden. Aus diesem Grund wird dem stärker entschirmten Signal bei δ = 487 ppm das *trans*-Isomere **57A** und dem Signal bei höherem Feld das *cis*-Isomere **57B** zugeordnet. In diesem Zusammenhang wird auf den noch später vorgestellten Zweikern-Komplex **62b** verwiesen, der eine *trans*-Anordnung der Chloro-Liganden besitzt und ebenfalls imidoverbrückt vorliegt.

3.6 Dichloro-bis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

Läßt man in Analogie zu 3.5 eine Suspension von **43a** in Toluol mit einem Äquivalent der Lithiumsalze **54a-f** reagieren, so gewinnt man nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile und anschließender Kristallisation die bisaryloxosubstituierten Vanadium(IV)-Komplexe **60a-f**.



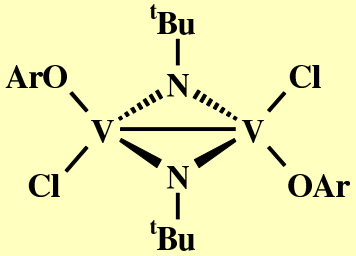
Mit Ausnahme des Grundkörpers **60a** lassen sich die Verbindungen in reiner Form darstellen. Alle Versuche das rote, ölige Rohprodukt durch Kristallisation aus *n*-Pentan, Toluol, Dichlormethan oder verschiedenen Gemischen dieser Lösungsmittel zu isolieren waren erfolglos. Die im reinen Zustand kristallinen Komplexe **60b-f** besitzen eine gute Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln. Mit zunehmendem Alkylanteil der substituierten Aryloxo-Liganden kommt es zu einer Farbvertiefung von rot nach dunkelviolett. In Übereinstimmung zu den bisherigen Beobachtungen wird erneut die Bildung von Vanadium(V)-Komplexen während der Reaktion beobachtet. Im Falle der Umsetzungen mit den Lithiumverbindungen **54a-d** handelt es sich dabei um die Trisaryloxo-*tert*-butylimidovanadium(V)-Komplexe **56a-d.** Im Gegensatz dazu werden mit den sterisch am stärksten belasteten *tert*-Butyl-substituierten Lithiumphenolaten **54e,f** lediglich die Bisphenolatovanadium(V)-Verbindungen ^{t}BuNV(OAr)$_2$Cl gebildet. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen von *Overhoff* an dem System ^{t}BuNVCl$_3$/ **54f**, wobei eine vollständige Chlorsubstitution nicht realisierbar ist [42].

Die allgemeine Zusammensetzung von **60a-f** geht zweifellos aus den massenspektrometrischen Daten hervor. Es wird jeweils als massenhöchster Peak der Molekülionenpeak mit einem durch die zwei Chloratome hervorgerufenen charakteristischen Isotopenmuster detektiert.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der Komplexe **60a-f** erscheinen die Signale der *tert*-Butylimido- und Aryloxoliganden in den typischen Bereichen. Eine Rotationsbehinderung des Aryloxorestes wird lediglich im Fall der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen beobachtet. So erhält man bei Raumtemperatur für die Protonen der *ortho*-ständigen *tert*-Butylgruppen in **60e,f** zwei Signale. Aus temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Messungen ergibt sich bei **60e,f** für die Rotationsbehinderung eine Energiebarriere von 75 kJ/mol. Da die Einführung einer zusätzlichen *tert*-Butylgruppe am Arylliganden, wie sie beim Übergang von **60e** nach **60f** erfolgt, keinen Einfluß auf die Größe der Rotationsbarriere besitzt, müssen weitgehend sterische Faktoren für diesen Effekt maßgebend sein.

Die starke sterische Belastung durch die raumbeanspruchenden *tert*-butylsubstituierten Aryloxo-Liganden in **60e,f** dokumentiert sich in ihren ^{51}V-NMR-Spektren. Gegenüber den Komplexen **60a-d**, die im Bereich von 528-574 ppm in Resonanz treten, kommt es bei **60e,f** zu einer Tieffeldverschiebung von ca. 140 ppm.

Berücksichtigt man das diamagnetische Verhalten der Komplexe **60a-f** und die Tieffeldverschiebung gegenüber dem *trans*-substituierten Komplex **57A**, die in der Größenordnung liegt wie sie an vergleichbaren fünfwertigen Verbindungen gefunden wurde [42], kann davon ausgegangen werden, daß **60a-f** ebenfalls als imidoverbrückte Vanadium(IV)-Komplexe mit *trans*-ständiger Ligandanordnung vorliegen.

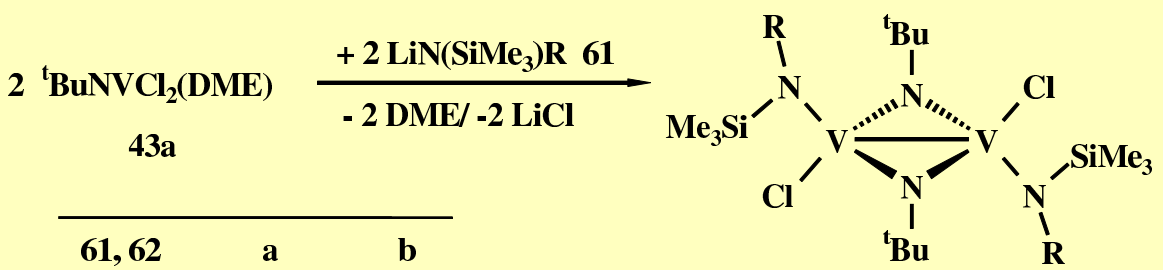


60a-f

3.7 Bis(amido)-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe

Nachdem sich **43a** als excellentes Syntheseäquivalent zur Darstellung von alkoxo- und aryloxosubstituierten diamagnetischen Vanadium(IV)-Verbindungen erwiesen hat, sollte sein Reaktionsverhalten gegenüber den sterisch anspruchsvollen silylsubstituierten Lithiumamiden untersucht werden.

Die Umsetzung des DME-Addukts **43a** mit äquimolaren Mengen der Lithiumamide **61a,b** bei tiefen Temperaturen führt zur Bildung der dimeren, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexe **62a,b**. Diese können nach Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids und anschließender Kristallisation aus *n*-Pentan in hohen Ausbeuten in Form weinroter Kristalle isoliert werden.



61, 62	a	b
R	$SiMe_3$	^tBu

62

Aus den massenspektrometrischen und elementaranalytischen Daten läßt sich die Summenformel und damit die Zusammensetzung von **62a,b** ableiten. Aus diesen Ergebnissen geht hervor, daß sich **62a,b** formal durch Substitution eines Chloro-Liganden und nachfolgender Dimerisierung unter Freisetzung der Lewis-Base DME aus **43a** bilden. Die Produkte sind für kurze Zeit an Luft handhabbar, unter Argonatmosphäre lassen sie sich bei Raumtemperatur ohne Zersetzung aufbewahren. Die Bisamide sind in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich. In Übereinstimmung mit den massenspektrometrischen Ergebnissen belegt die kryoskopische Molmassenbestimmung von **62a**, daß sowohl im festen Zustand als auch in Lösung Dimere vorliegen. **62a,b** besitzen keine Lewis-Säure-Eigenschaften, so tritt beim Lösen in Pyridin, im Unterschied zum dialkoxosubstituierten Komplex **57**, keine Reaktion ein. Die vollständige Substitution der beiden verbliebenen Chloro-Liganden, wie sie

an **57** realisierbar ist, läßt sich auch unter drastischen Reaktionsbedinungen (Rückfluß) mit einen Überschuß der Lithiumamide **61a,b** nicht erzwingen. Dieses Verhalten liegt vermutlich im Raumbedarf der voluminösen Silyl- und *tert*-Butyl-Gruppen begründet, die einen nukleophilen Angriff am Metallzentrum aus sterischen Gründen verhindern. Die Bildung von Disproportionierungsprodukten, wie sie im Falle der Darstellung der Alkoxo-/Aryloxo-Komplexe **53** und **55** stets beobachtet werden, ist nicht nachzuweisen.

Da in **62a,b** prinzipiell wiederum alle drei Ligandtypen zur Verbrückung befähigt sind, die NMR-spektroskopischen Daten jedoch keine exakten Rückschlüsse erlauben, konnte eine Kristallstrukturanalyse von **62b** zur zweifelsfreien Aufklärung der Konstitution und Konformation angefertigt werden. Geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C. Der dimere Komplex **62b** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ (siehe Abbildung 3). Die vorliegende Kristallstrukturanalyse stellt meines Wissens den ersten röntgenographisch charakterisierten imidoverbrückten Vanadium(IV)-Komplex, mit Chloro- und Amido-Liganden dar.

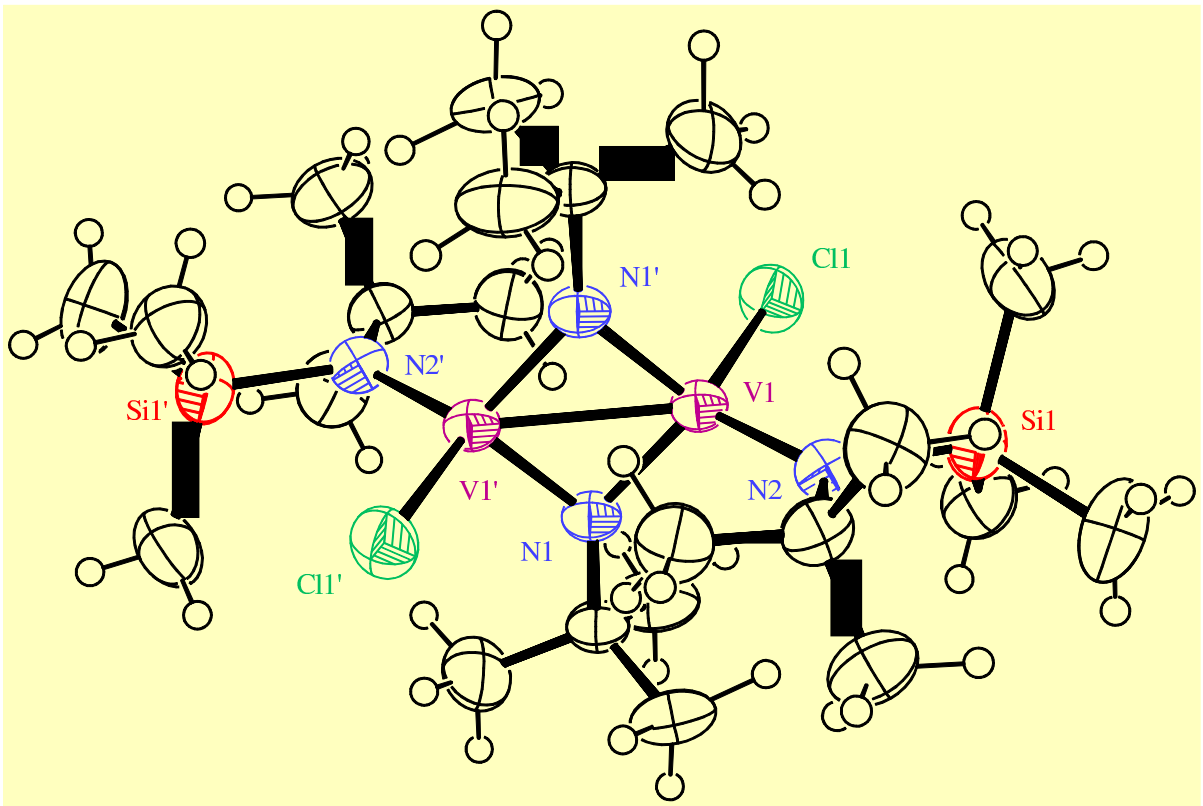


Abbildung 3 Molekülstruktur von **62b** im Kristall (XP-Plot).

Tabelle 2 Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **62b** (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen [pm]			
V1-V1'	253.04 (9)	**V1-Cl1**	222.18 (8)
V1-N1	184.4 (2)	**N1-C1**	184.4 (2)
V1-N1'	186.91 (19)	**N2-C2**	152.2 (3)
V1-N2	189.4 (2)	**N2-Si2**	180.7 (2)

Bindungswinkel [°]			
N1-V1-N1'	94.08 (8)	**C1-N1-V1**	136.53 (16)
N1-V1-N2	116.79 (9)	**C1-N1-V1'**	137.37 (17)
N1'-V1-N2	116.30 (9)	**V1-N1-V1'**	85.92 (8)
N1-V1-Cl1	105.99 (6)	**C2-N2-Si1**	117.29 (17)
N1'-V1-Cl1	110.37 (6)	**C2-N2-V1**	128.62 (17)
N2-V1-Cl1	111.74 (7)	**Si1-N2-V1**	113.87 (11)

Der zentrosymmetrische Komplex **62b** zeigt als hervorstechendes Strukturelement den planaren V1-N1-V1'-N1'- Vierring mit zwei nur leicht differierenden V1-N1 und V1-N1'-Abständen (184.4 und 186.9 pm), das tertiäre Kohlenstoffatom C1 der Imidofunktion liegt mit einer Abweichung von 0.8 pm nur geringfügig außerhalb dieser Ebene. Die trigonal-planare Koordinationssphäre an N1 (Winkelsumme 359.82° (41)) spricht dafür, daß das freie Elektronenpaar am Imidostickstoff in das Bindungssystem des Vanadium-Stickstoff-Vierringes einbezogen ist. Dies impliziert Mehrfachbindungsanteile für die V-N-Bindungen und wird durch die verkürtzten V1-N1- bzw.V1-N1'-Bindungsabstände gegenüber dem von *Pauling* [43] abgeschätzten Wert (196.0 pm) für eine V-N-Einfachbindung gestützt . Der V1-N1-V1'-Bindungswinkel beträgt 85.92° (8) und hat zur Folge, daß sich die beiden Vanadiumatome bis auf einen Abstand von 253.04 pm nähern. Dieser Wert liegt im typischen Bereich einer Vanadium -Vanadium-Einfachbindung (220.0-273.3 pm) [44-47].

Systematische Untersuchungen an stickstoffverbrückten Übergangsmetallkomplexen belegen, daß bei einer starken Metall-Metall-Wechselwirkung (M-M-Bindung) der Bindungswinkel M-N-M in einem Bereich von 78° - 87° liegt (Typ A), wohingegen bei Komplexen ohne direkte Metall-Metall-Wechselwirkung sich dieser Winkel auf über 94° aufweitet (Typ B) [2a].

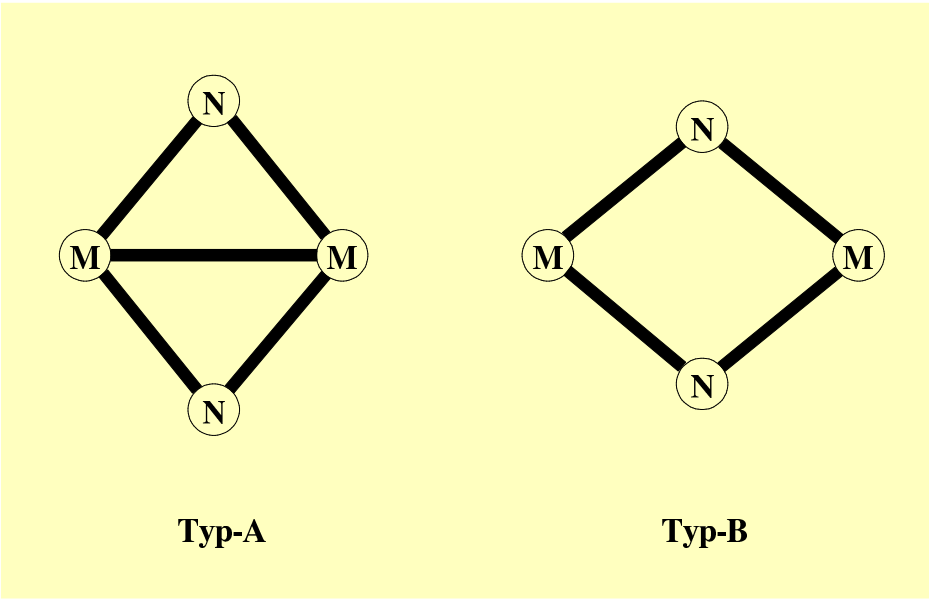


Abbildung 4 Schematische Darstellung der M_2N_2-Einheit imidoverbrückter Übergangsmetallkomplexe.

Tabelle 3 Bindungswinkel und Abstände ausgesuchter imidoverbrückter Übergangsmetallkomplexe (Standardabweichungen in Klammern).

Komplex	M-M [pm]	M-N-M [°]	Typ	Lit.
$Cp_2V(\mu\text{-N-p-tolyl})Cl_2$ (33)	253.14 (9)	86.33 (10)	A	[31]
$(N^tBuTms)_2V(\mu\text{-}N^tBu)_2Cl_2$ (62b)	253.04 (9)	85.92 (8)	A	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(O^tBu)_2(CH_2{}^tBu)_2$ (35)	247.2 (3)	85.0 (2)	A	[32]
$Mes_4V_2(\mu\text{-N-p-tolyl})_2$ (37)	248.7 (1)	84.1(0)	A	[42]
$Cp_2V(\mu\text{-}N^tBu)_2O^tBu_2$ (30)	290.7 (3)	97.6 (1)	B	[30]
$(NMe_2)_4Zr(\mu\text{-}N^tBu)_2$	309.2 (1)	96.90 (5)	B	[48]

In **62b** liegt der V1-N1-V1' - Winkel mit 85.92° innerhalb dieses typischen Bereichs und deutet somit ebenfalls auf eine starke Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Die räumliche Anordnung der Liganden an den zentralen Vanadiumatomen kann als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden. Bezüglich der V_2N_2-Ebene sind die Chloro- bzw. Amido-Liganden *trans*-ständig angeordnet.

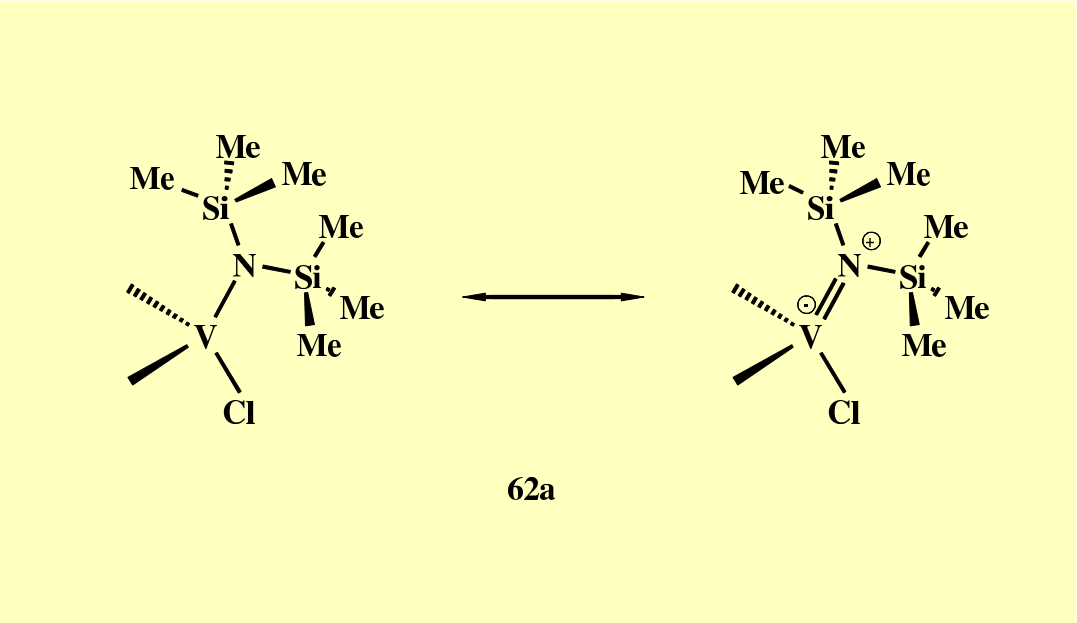
Der Abstand zwischen dem Amidostickstoffatom N2 und dem Vanadiumatom V1 ist mit 189.4 pm ebenfalls gegenüber dem von *Pauling* [43] abgeschätzten Wert einer V-N-Einfachbindung verkürzt, was wiederum π-Anteile an der V1-N2-Bindung vermuten läßt. Hierauf weist auch die sp^2-Hybridisierung (Winkelsumme 359.78°) an N2 hin. Die durch die Atome Si1, N2, C2 definierte Ebene ist lediglich mit 6.04° aus der Orthogonalen zur V_2N_2-Ebene ausgelenkt.
Der V1-Cl1-Bindungabstand liegt mit 222.18 pm in einem Bereich (220 - 245 pm), der an vergleichbaren Vanadium(V)-Komplexen nachgewiesen wird und weicht nur minimal vom Erwartungswert [43] (221 pm) einer kovalenten V-Cl-Einfachbindung ab.

Aus der Strukturanalyse erhält man drei elementare Erkenntnisse, die eine sinnvolle Interpretation der NMR-Daten von **62a,b** ermöglichen:

1) Der *tert*-Butylimdo-Ligand liegt verbrückend vor und bildet mit den beiden Metallzentren einen planaren V_2N_2-Vierring.
2) Die Amido- bzw. Chloro-Liganden sind *trans*-ständig bezüglich des V_2N_2-Vierrings angeordnet.
3) Die Trimetylsilylgruppe des Amido-Liganden steht *cis* zum Chlorliganden.

Da der formale Austausch zweier Silyl- durch zwei *tert*-Butylgruppen beim Übergang von **62a** zu **62b** nur zu einer minimalen Änderung der ^{51}V-NMR-Resonanzen (δ = 955 → 965 ppm) führt, kann davon ausgegangen werden, daß **62a** ebenfalls eine imidoverbrückte Struktur mit *trans*-ständiger Ligandanordnung besitzt.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum der Verbindung **62a** zeigt bereits bei Raumtemperatur, neben dem Signal für die *tert*-Butylimido-Liganden (δ = 1.92 ppm), zwei Resonanzen für die chemisch nicht äquivalente Silylgruppen (δ = 0.03, 0.81 ppm). (Diese beiden chemischen Verschiebungen für den Amido-Liganden sind eher ungewöhnlich und müssen auf Anisotropie-Effekte der Chloro-Liganden und des V_2N_2-Vierrings zurückgeführt werden.) Das Signalmuster kann nur durch eine Behinderung der freien Rotation des Amido-Liganden um die Vanadium-Ligand-Bindung hervorgerufen werden und belegt somit eine vergleichbare räumliche Anordung von **62a** in Lösung und **62b** im Kristall. Bei der Betrachtung der Ursachen für die Rotationsbehinderung müssen sowohl sterische Faktoren (voluminöse Silyl- und *tert*-Butyl-Gruppen), als auch ein partieller Doppelbindungsanteil der Vanadium-

Amidostickstoff-Bindung diskutiert werden, wie sie die mesomere Form von **62a** unter Einbeziehung des freien Elektronenpaars am Stickstoff wiedergibt (Abbildung 5).



62a

Abbildung 5 Mesomere Grenzstrukturen von **62a** an einem Metallzentrum.

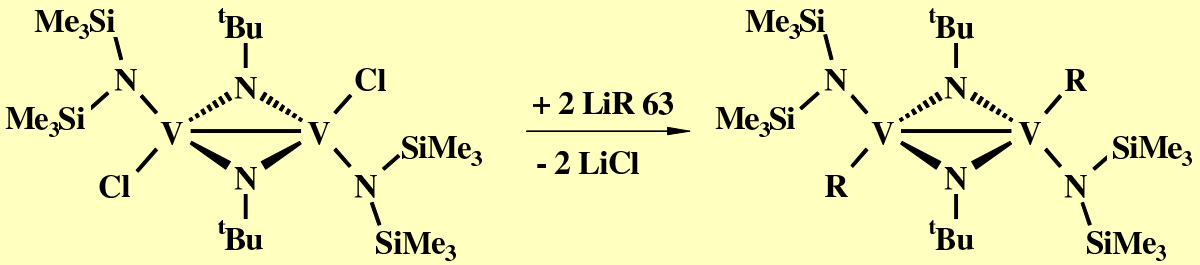
Hochtemperaturmessungen sollten einen Aufschluß über die Höhe der Aktivierungsenergie bringen. Mit steigender Temperatur wandern beide Signale aufeinander zu, parallel hierzu tritt eine Linienverbreiterung sowie eine Intensitätsabnahme auf. Der Koaleszenzpunkt für die freie Rotation des Amido-Liganden kann jedoch, bedingt durch den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittel D_8-Toluol, nicht erreicht werden. Die Auswirkung der Rotationsbehinderung ist im ^{13}C-NMR-Spektrum ebenfalls erkennbar, da für die Methylkohlenstoffatome der Trimethylsilylgruppen erwartungsgemäß zwei Signale bei $\delta = 7.3$ und 6.8 ppm auftreten.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **62b** zeigt drei Signale im relativen Integrationsverhältnis 1:1:1 für die unterschiedlichen Methylprotonen der *tert*-Butyl- und Silylgruppen. Bei tiefstem Feld und nahezu unveränderter Verschiebung gegenüber **62a** treten die Protonen des verbrückenden *tert*-Butylimido-Liganden in Resonanz ($\delta = 2.00$ ppm). Die exakte Zuordnung der Signale der Methylprotonen des Amido-Liganden ist anhand der ähnlichen chemischen Verschiebungen ($\delta = 0.85$, 0.86 ppm) nicht möglich. Da temperaturabhängige Messungen

sowohl bei hohen als auch tiefen Temperaturen keine anomalen Effekte zeigen, jedoch eine Behinderung der freien Rotation um die Vanadium-Amidostickstoff-Bindung auf Grund der großen Verwandtschaft zu **62a** als gesichert erscheint, besitzt **62b** sowohl in Lösung als auch im Feststoff die in Abbildung 3 angegebene Struktur.

3.8 Bis(amido)-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

Nachdem eine vollständige Amidosubstitution in **62a** nicht realisierbar ist, sollte der sterische Aufwand des zusätzlich einzuführenden Liganden verkleinert werden. Setzt man das Bisamid **62a** bei -78°C mit zwei Äquivalenten Lithiumorganylen **63a,b** um, so beobachtet man unter Bildung der diamagnetischen Diorganyle **64a,b** eine spontane Farbveränderung von weinrot nach grün.



62a **64**

63, 64	**a**	**b**
R	Me	^{sec}Bu

Bei **64a** wird nach beendeter Methyllithiumzugabe das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und vom ausgefallenen Lithiumchlorid befreit. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan können rautenförmige Kristalle in nahezu quantitativer Ausbeute (95%) erhalten werden. **64a** zeichnet sich durch seine gute Löslichkeit in allen gängigen

organischen Lösungsmitteln sowie seine hohe thermische Belastbarkeit (mehrere Stunden in siedendem Toluol stabil) aus.

Im Gegensatz dazu tritt die Zersetzung von **64b** bereits bei tiefen Temperaturen (-78°C) zu nicht näher charakterisierbaren Produkten ein. Die kurzlebige Verbindung läßt sich jedoch ^{51}V-NMR-spektroskopisch in Lösung eindeutig charakterisieren. Alle Versuche **64b** bei tiefen Temperaturen in reiner Form zu isolieren waren ergebnislos. Für diese großen Stabilitätsunterschiede zwischen **64a** und **64b** muß der bei Übergangsmetall-σ-Organylen charakteristische Zersetzungsmechanismus der β-H-Eliminierung verantwortlich sein [49]. In **64a** ist dieser Zerfallsweg auf Grund der Abwesenheit von β-H-Atomen blockiert und erklärt somit die stark erhöhte thermische Stabilität. Daher zeigt der direkte Vergleich der Komplexe **64a,b** eindrucksvoll, daß die geringe Stabilität der Vanadium-Kohlenstoff-σ-Bindung in **64b** auf die kinetische Labilität des *sec*-Butyl-Liganden zurüchzuführen ist.

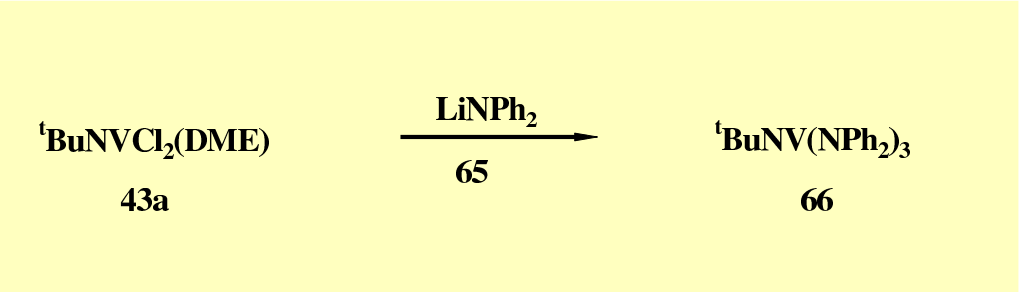
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **64a** dokumentiert nachdrücklich die große Verwandtschaft mit **61a.** Neben den Signalen der *tert*-Butylgruppe bei tiefstem Feld (δ = 1.90 ppm) und der neu eingeführten Methylgruppe (δ = 1.15 ppm) werden wiederum zwei Resonanzen für die chemisch inäquivalenten Trimethylsilylgruppen (δ = 0.23, 0.84 ppm) erhalten. Die chemische Inäquivalenz der beiden Silylgruppen am Amidostickstoff setzt eine zu **61a** vergleichbare Struktur mit einer behinderten Rotation um die Vanadium-Amidostickstoff-Bindung voraus. Mit Hilfe von Hochtemperaturmessungen konnte im Gegensatz zu **61a** der Koaleszenzpunkt für die frei Rotation (T_c = 358 K) und somit die Aktivierungsenergie ΔG = 69.6 kJmol^{-1} bestimmt werden[50].

Die ^{51}V-NMR-Signale von **64a,b** liegen mit δ = 1291 und 1377 ppm im erwarteten Bereich für alkylsubstituierte Vanadium(IV)-Verbindungen, der von den bislang bekannten Komplexen [(μ-N^{t}Bu)V$_2$(neopyl)$_4$] (δ = 1480 ppm) und [(μ-N^{t}Bu)V$_2$(O^{t}Bu)$_2$(neop)$_2$] (δ = 1012 ppm) aufgespannt wird [32,42].

3.9 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Da bei den zuvor beschriebenen Umsetzungen mit den sterisch aufwendigen Silylamiden **61a,b** eine vollständige Substitution aller Chloro-Liganden in **43a** nicht realisierbar ist, sollte das Reaktionsverhalten gegenüber dem vergleichsweise weniger belasteten Diphenylamid **65** untersucht werden. Läßt man beide Komponenten bei tiefen Temperaturen miteinander

reagieren, so isoliert man nach entsprechender Aufarbeitung und Kristallisation aus Diethylether/*n*-Pentan den Komplex **66** in Form eines roten Kristallpulvers.



Bereits die elementaranalytischen und massenspektrometrischen Untersuchungen zeigen eindeutig, daß es sich im Falle von **66** um den ersten Vertreter der bis dato unbekannten Verbindungsklasse der trisamidosubstituierten Imidovanadium(V)-Komplexe handelt. Bedingt durch den hohen Arylanteil ist **66** in aromatischen und polaren Lösungsmitteln ausgezeichnet, jedoch in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich.

Die hohe Symmetrie von **66** dokumentiert sich ebenfalls im ^{51}V-NMR-Spektrum. Bei Raumtemperatur wird für **66** ein 1:1:1 Triplett mit einer $^{1}J_{VN}$-Koppungskonstanten von 101 Hz detektiert. Der Vergleich mit bekannten alkoxosubstituierten Imidovanadium(V)-Komplexen verdeutlicht, daß dieser Wert im typischen Bereich für einen terminal gebunden Imido-Liganden liegt [17-20]. Eine weitere Aufspaltung durch die Wechselwirkung mit den Amidostickstoffen kann auch bei einer Erhöhung der Meßtemperatur nicht beobachtet werden.

Gambarotta konnte zeitgleich bei seinen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $V(NPh_2)_3(THF)$ gegenüber Silylazid und Silyldiazomethan die analogen Methyl- und Trimethylsilylimdovanadium(V)-Komplexe darstellen [51]. Verbindung **66** reiht sich mit einer ^{51}V-NMR-spektroskopischen chemischen Verschiebung von δ = - 219 ppm zwischen dem Silyl- (δ = - 156 ppm) **66b** und dem Methyl- (δ = - 250 ppm) **66c** Derivat ein.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist vier Signalgruppen in den Intgrationsverhältnissen 9:6:12:12 auf. Die *tert*-Butylgruppe wird durch den Ringstromeffekt der Phenylgruppen deutlich zu höherem Feld verschoben und liegt in **66** bei einer chemischen Verschiebung von δ = 0.82 ppm. Die Resonanzen der Phenylprotonen liegen im typischen Bereich (δ = 6.81, 6.98, 7.05 ppm) und sind zu Multipletts aufgespalten. Lediglich das Signal bei

δ = 6.81 ppm kann auf Grund der Integrationsverhältnisse eindeutig den *para*-Protonen des aromatischen Systems zugeordnet werden.

Geeignete Einkristalle von **66** konnten aus einer gesättigten *n*-Pentan/Diethylether Lösung durch zweiwöchiges kontinuierliches Abkühlen von Raumtemperatur auf - 40°C erhalten werden. Komplex **66** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem mit der Punktgruppe *Pbcn*. Es ist anzumerken, daß pro Formeleinheit des Metallkomplexes ein Molekül Diphenylamin im Kristall cokristallisiert ist. Eine Wechselwirkung zwischen Metall und eingebautem Diphenylamin liegt nicht vor, weshalb nur auf die Struktur von **66** eingegangen wird. Eine exakte Aussage über die Herkunft des Amins kann nicht getroffen werden, jedoch erscheint es auf Grund der Stöchiometrie wahrscheinlich, daß es bereits bei der Genese von **66** entsteht und mit den zur Verfügung stehenden analytischen Methoden nicht nachzuweisen ist.

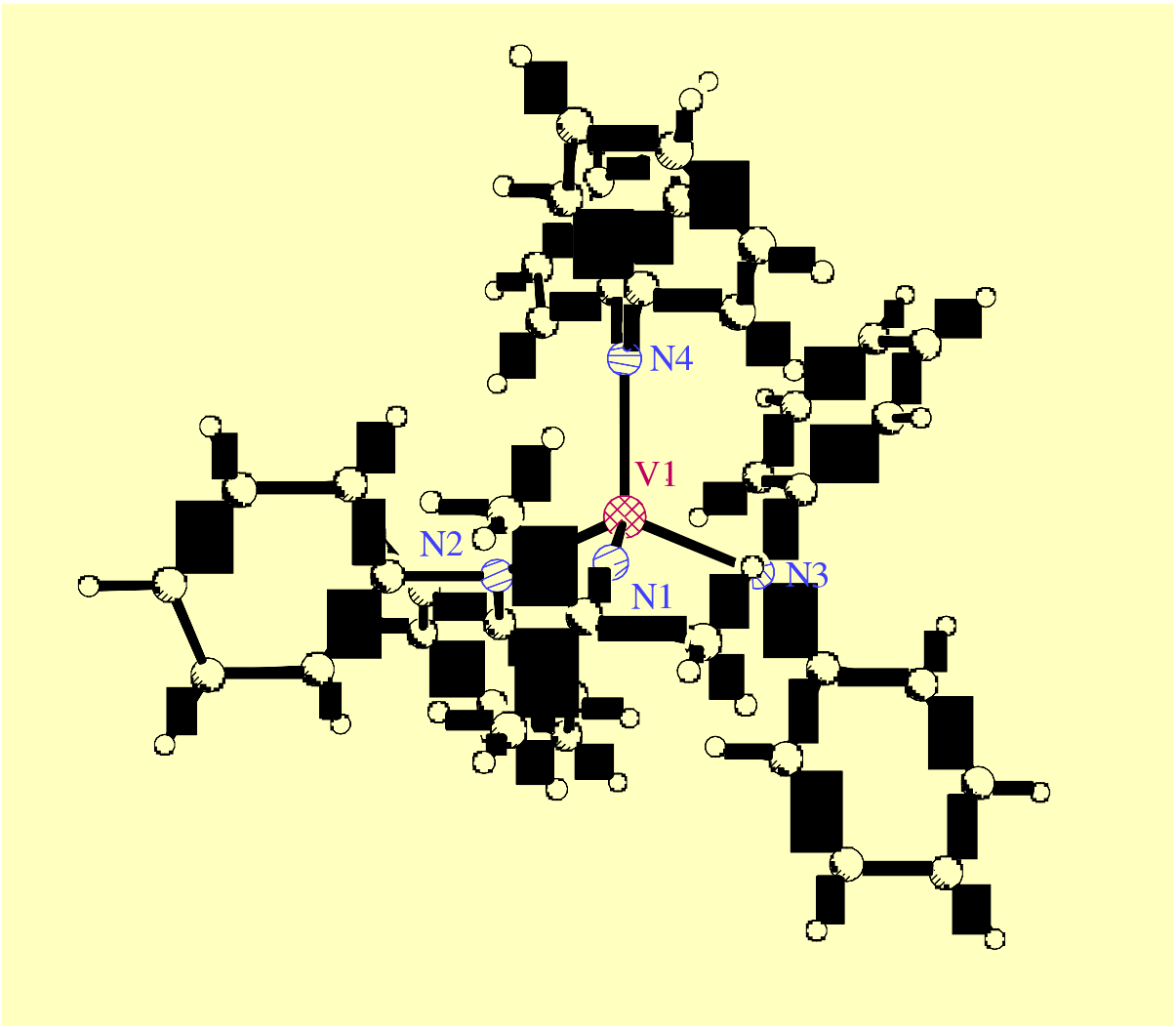


Abbildung 6 Molekülstruktur von **66** im Kristall (XP-Plot).

Tabelle 4 Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **66** (Standardabweichungen in Klammern).

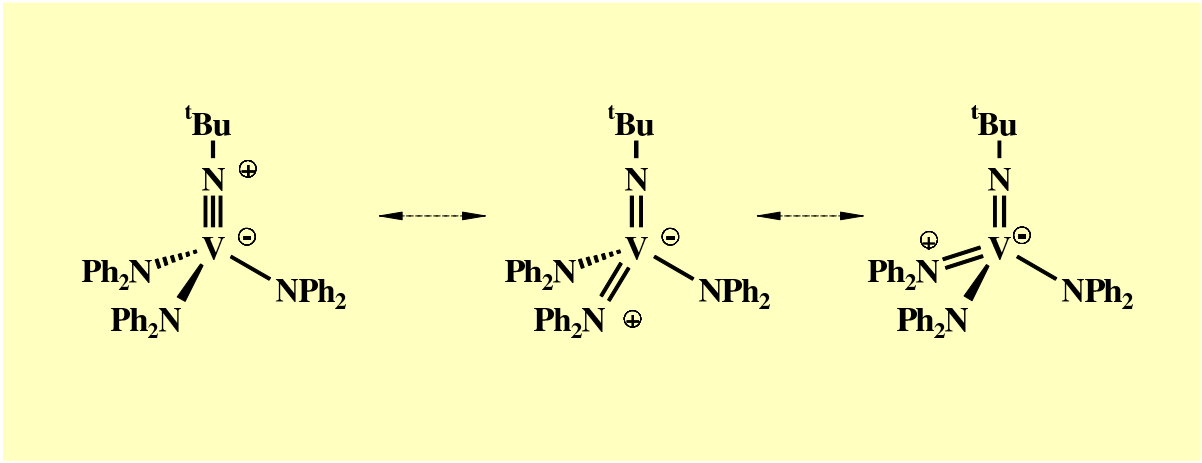
Bindungslängen [pm]			
V-N1	165.1 (3)	**N2-C18**	146.3 (4)
V-N2	193.1 (2)	**N3-C6**	139.9 (6)
V-N3	188.8 (3)	**N3-C26**	145.3 (6)
V-N4	187.2 (4)	**N4-C4**	145.0 (5)
N1-C9	146.5 (5)	**N4-C7**	143.1 (4)
N2-C5	142.4 (4)		

Bindungswinkel [°]			
N1-V-N2	104.65 (13)	**C18-N2-V**	117.8 (2)
N1-V-N3	109.82 (14)	**C5-N2-C18**	115.6 (2)
N1-V-N4	103.40 (15)	**C6-N3-V**	135.3 (3)
N2-V-N3	111.45 (12)	**C26-N3-V**	109.1 (3)
N3-V-N4	112.77 (14)	**C6-N3-C26**	115.4 (3)
N4-V-N2	114.04 (14)	**C7-N4-V**	125.8 (3)
C9-N1-V	172.4 (3)	**C4-N4-V**	123.3 (2)
C5-N2-V	126.47 (19)	**C7-N4-C4**	110.8 (3)

Das Vanadiumatom in **66** ist von den vier Stickstoff-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben. Mit 109.82° entspricht der N1-V-N3-Winkel nahezu dem idealen Tetraederwinkel von 109.5°, wohingegen die N1-V-N2/4-Bindungswinkel mit 104.63° und 103.40° leicht gestaucht sind. Bedingt dadurch kommt es zu einer leichten Aufweitung der Amido-N-V-Amido-N-Winkel auf 111.45°, 112.97 und 114,04°. Alle Winkel im Tetraeder sind konform zu dem von *Gambarotta* strukturell charakterisierten Methylderivat **66c** [51]. Der kurze V-N1-Imidobindungsabstand von 165.1 pm unterscheidet sich nicht signifikant von bisher gefundenen Werten und dokumentiert die weitgehende Unempfindlichkeit dieses Bindungssystems gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen durch die an das zentrale Vanadiumatom gebundenen Liganden [23]. Sowohl der Bindungsabstand, der in guter Übereinstimmung mit dem von *Pauling* [43] abgeschätzten Wert von 160.0 pm steht, als auch die geringe Abweichung des Bindungswinkels V-N1-C9 (172.4°) von der Linearität sprechen für eine Vanadium-Imidostickstoff-Dreifachbindung.

Die Koordinationssphäre der drei Amidostickstoffatome N2, N3 und N4 weist eine annähernd planare Geometrie auf. Definiert man eine Least-Square-Ebene durch das zentrale

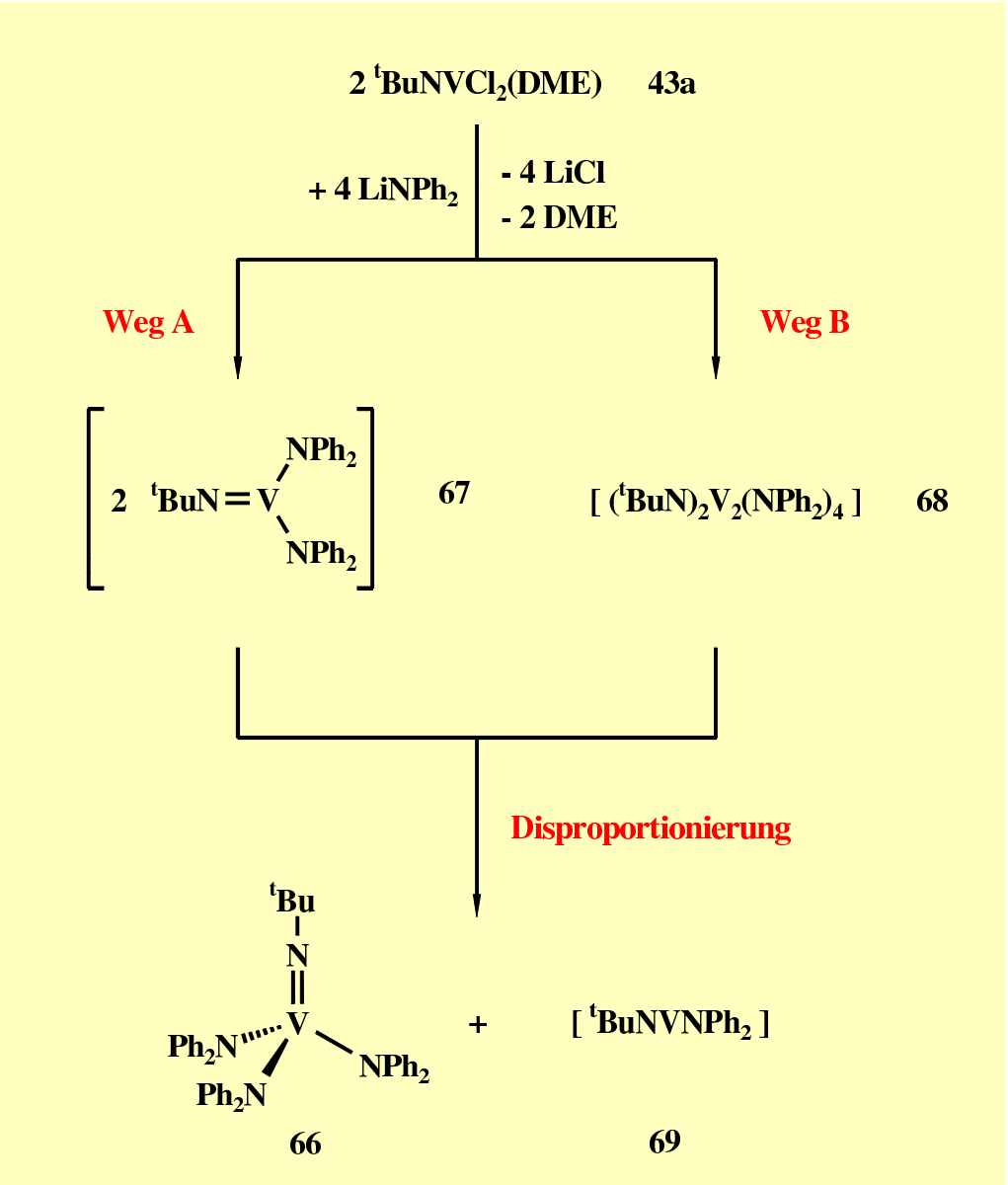
Vanadiumatom sowie durch die an den Amido-Liganden direkt gebundenen sp^2-Kohlenstoffatome, so werden für die Stickstoffatome N2, N3 und N4 nur geringe Abweichungen von 3.37, 4.14 und 2.40 pm von den entsprechenden Ebenen erhalten. **66** zeigt drei unterschiedliche V-N-Amidoabstände. Der V-N2-Abstand von 193.1 pm weist eine hohe Konformität mit dem von *Pauling* abgeschätzten Wert [43] für eine V-N-Einfachbindung (196 pm) auf, wohingegen die V-N3-/V-N4-Abstände mit 188.8 und 187.2 pm als verkürzt angesehen werden müssen. Auf Grund der sp^2-Hybridisierung und der verkürzten Bindungsabstände müssen für die V-N3 und V-N4-Bindung π-Bindungsanteile durch eine Rückbindung von besetzten p-Orbitalen des Amidostickstoffs in leere d-Orbitale des Vanadiums diskutiert werden.



Ähnliche Verhältnisse liegen auch in den Amido-Komplexen $^tBuNV(N^iPr_2)Cl_2$ und $^tBuNVCp(N^iPr_2)Cl$ mit sp^2-hybridisierten Amido-Stickstoffatomen vor, hier findet man V-N(Amido)-Bindungslängen von 179.5 und 186.4 pm [23].

Wie dem aufmerksamen Leser sicher nicht entgangen ist, kommt es beim Übergang von den Silylamiden **60a,b** zum Diphenylamid **64** zu einer dramatischen Änderung des Produktbildes. Anstelle der erwarteten dimeren Vanadium(IV)-Verbindung wird ausschließlich der fünfwertige Komplex **66** isoliert. Die ^{51}V-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung zeigt die hohe Selektivität der Reaktion, neben **66** ist keine weitere diamagnetische Vanadium(IV)/(V)-Verbindung nachweisbar. Ein solches Reaktionsverhalten wurde auch bei den Umsetzungen von **43** mit LiO^tBu (**52d**) und LiDIPP (**54d**) beobachtet. Da dem Lithiumamid **64** ebenfalls keine oxidierenden Eigenschaften zuzuschreiben sind, muß wiederum eine Disproportionierungsreaktion einer intermediär gebildeten Vanadium(IV)-Verbindung für die Bildung von **66** verantwortlich sein. Untersuchungen von

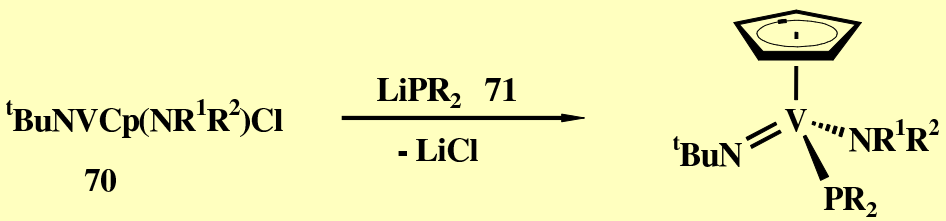
Vogel zum Reaktionsverhalten von ^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**) gegenüber LiNPh$_2$ belegen, daß an diesem fünfwertigen System lediglich ein Chloro- durch den Amido-Liganden austauschbar ist [52]. Berücksichtigt man dieses Ergebnis, so kann die Disproportionierung nur auf der Stufe einer bereits vollständig amidosubstituierten Vanadium(IV)-Spezies stattfinden. Ob es sich dabei um den monomeren, koordinativ ungesättigten Bisamidokomplex **67** (Weg A) oder um die dimere Vanadium(IV)-Verbindung **68** (Weg B) handelt, kann jedoch nicht konstatiert werden.



In Analogie zu den bisher beschriebenen Disproportionierungsreaktionen ist die Vanadium(III)-Verbindung **69** experimentell nicht nachweisbar. Obwohl der Reaktionsverlauf nicht abschließend bewiesen werden kann, ermöglichte doch die hier vorgestellte Synthese den erstmaligen Zugang zu einem Imidovanadium(V)-Komplex mit drei terminalen Amido-Liganden.

3.10 Tris(phosphanido)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Komplexe mit terminalen Phosphanido-Liganden der frühen Übergangsmetalle der vierten und sechsten Nebengruppe sind wohl bekannt und gut untersucht [53-61]. Die jedoch bislang einzigen Beispiele phosphanidosubstituierter Vanadium(V)-Komplexe **72a-c** konnte *Vogel* erst kürzlich in unserem Arbeitskreis realisieren [20]. Unter Berücksichtigung des Konzepts der sterischen und elektronischen Stabilisierung einer Vanadium-Element-Bindung gelingt die direkte Substitution der Chloro-Liganden in **70a,b** mit den sterisch aufwendigen Lithiumphosphiden **71a,b**. Alle Versuche dieses Syntheseprinzip auf niedriger substituierte Systeme (z.B. ^{t}BuNVCpCl$_2$, ^{t}BuNVCl$_3$) zu übertragen, führten jedoch zu reduzierten, nicht näher charakterisierbaren Produkten und erlauben somit keinen Zugang zu den bis- bzw. tris(phosphanido)-substituierten Vanadium-Verbindungen.



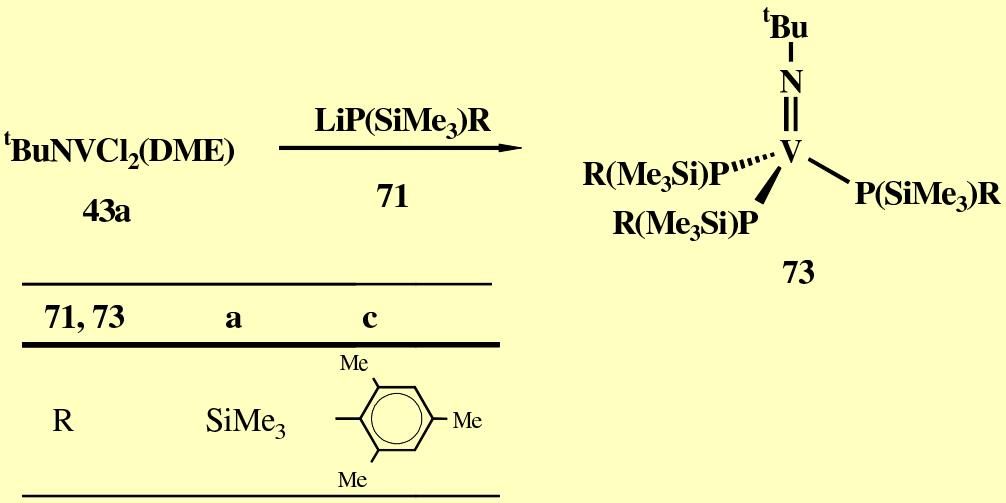
70, 72	a	b	c
R	$SiMe_3$	$SiMe_3$	Ph
R^1	^{i}Pr	^{t}Bu	^{i}Pr
R^2	^{i}Pr	H	^{i}Pr

71	a	b
R	$SiMe_3$	Ph

Aufbauend auf den Ergebnissen der Umsetzung des Imidovanadium(IV)-Komplexes **43** mit den Lithiumamiden **61** und **65** erschien sowohl die Synthese von phosphanidosubstitituierten Vanadium(IV)- als auch Vanadium(V)-Verbindungen möglich.

Setzt man das DME-Addukt **43** mit den Lithiumsilylphosphaniden **71a,c** bei tiefen Temperaturen um, so werden die Tris(phosphanido)-Komplexe **73a,c** gebildet. Sie sind auf Grund der großen Anzahl von Methylgruppen in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan gelingt es **73a** als schwarz-violettes Kristallpulver analysenrein zu isolieren. Alle Versuche **73c** in reiner Form zu

isolieren scheitern, jedoch ist seine Existenz unbestritten (^{51}V-/^{31}P-NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch aus dem Rohprodukt nachgewiesen). **73a,c** sind extrem hydrolyse- und oxidationsempfindlich und verfärben sich an Luft spontan schwarz. Im Gegensatz zu den Mono(phosphanido)-Komplexen **71a,b** sind sie bei Raumtemperatur und unter stricktem Ausschluß von Sauerstoff unbegrenzt haltbar.



Bereits die Aufspaltung der ^{51}V-NMR-Signale bei δ = 875 und 634 ppm in Quartetts, mit $^{1}J_{VP}$ = 255 und 368 Hz, in Folge der Kopplung mit den drei magnetisch äquivalenten ^{31}P-Kernen (I = ½) der Phosphanido-Liganden zeigt, daß es sich bei **73a,c** um die bislang unbekannten Tris(phosphanido)-Derivate des *tert*-Butylimidovanadium(V)trichlorids (**6a**) handelt. Die Signale zeigen bei Raumtemperatur eine starke Verbreiterung, die durch die Quadrupolrelaxation des benachbarten ^{14}N-Kerns verursacht wird. Bei erhöhter Meßtemperatur (373 K) wird die Relaxation derart verlangsamt, daß die ^{51}V-Signale durch die Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem ^{14}N-Kern (I = 1) zusätzlich in ein 1:1:1-Triplett aufspalten. Bei **73b** wird die Aufspaltung im Hochtemperaturspektrum nicht vollständig aufgelöst und ist lediglich in der Signalform angedeutet. Im Falle von **73a** ergibt sich bei 373K durch die Spin-Spin-Wechselwirkung der vier Heterokerne ein Quartett von Tripletts mit den Kopplungskonstanten $^{1}J_{VP}$ = 255 Hz und $^{1}J_{VN}$ = 83 Hz (Abbildung 7).

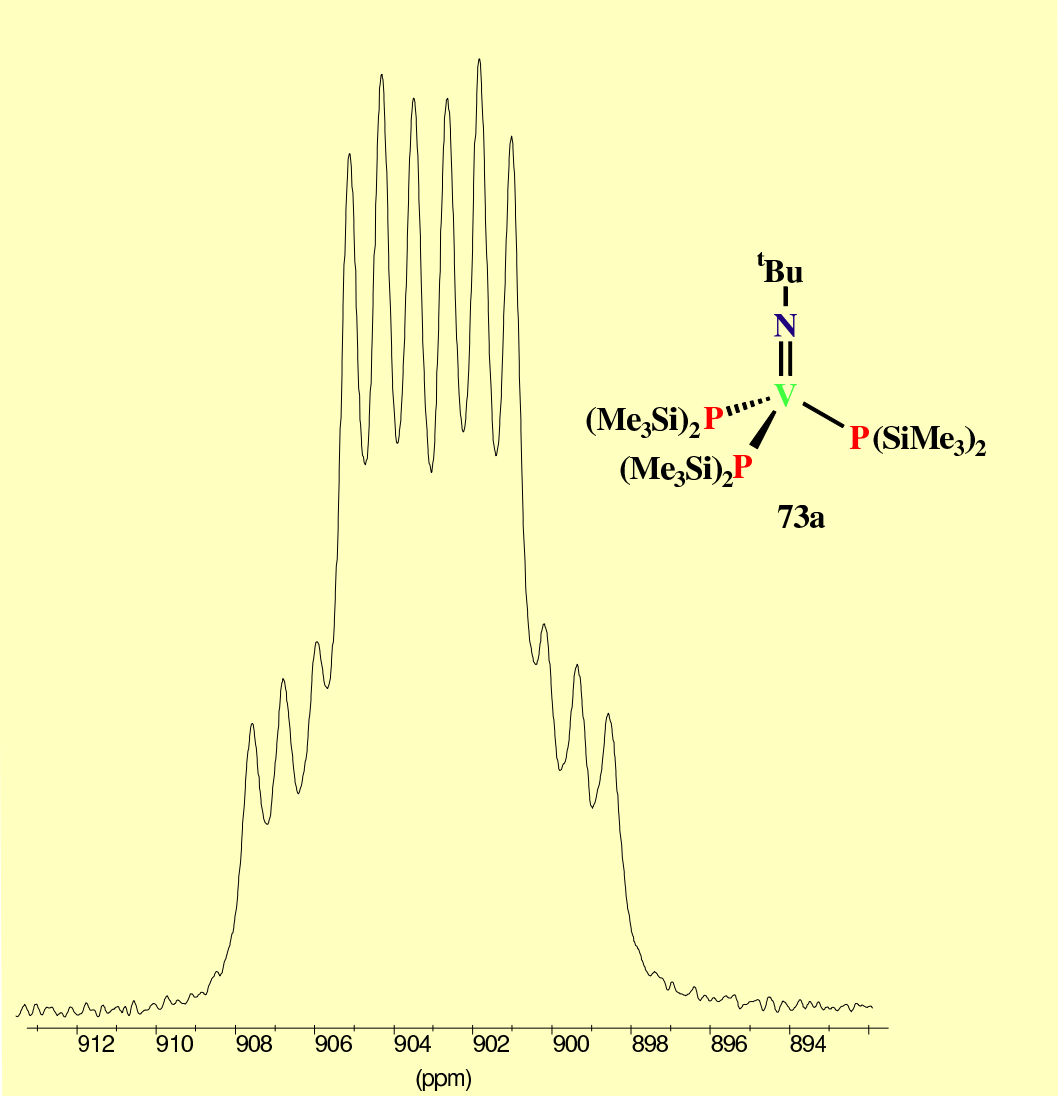


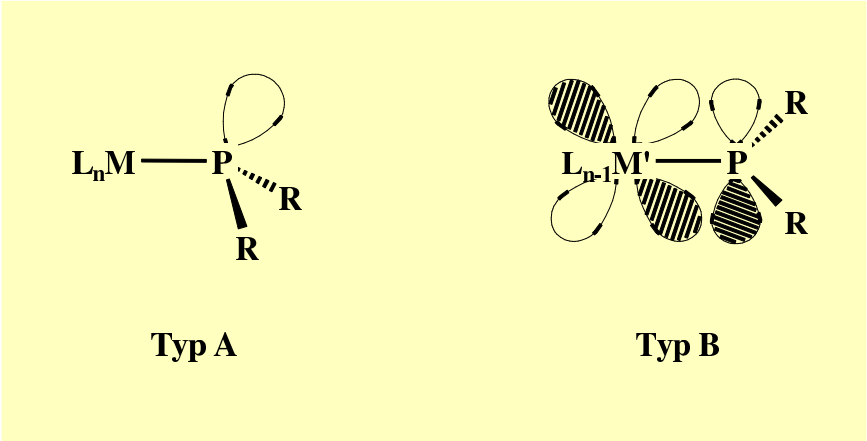
Abbildung 7 ^{51}V-NMR-Spektrum von **73a** bei 373 K.

Umgekehrt macht sich die Kopplung des ^{51}V-Kerns (I = $^{7}/_{2}$) im ^{31}P-NMR-Spektrum der Phosphanido-Komplexe **73** durch ein plateauförmiges Signal bemerkbar. Eine Aufspaltung in eine Oktett kann nicht beobachtet werden. Aus den Halbwertsbreiten lassen sich jedoch die Kopplungskonstanten abschätzen. Sie liegen mit $^{1}J_{PV} \approx 260$ und 360 Hz im erwarteten Bereich. Temperaturabhängige Messungen, sowohl zu hohen als auch zu tiefen Temperaturen führen zu keiner Verbesserung der Signalaufspaltung.

Mit ^{31}P-NMR- Verschiebungen von δ = 197.8 und 245.3 ppm zeigen die Phosphanido-Komplexe **73a,c** die bislang stärksten Tieffeldverschiebungen für diesen Typ von Liganden.

Dieser Sachverhalt bedarf einer näheren Betrachtung. Für einen terminalen Phosphanido-Liganden $\bar{P}R_2$ sind prinzipiell zwei Arten der Koordination möglich.

Gegenüber 17-Elektronenfragmenten fungiert er als Einelektronendonor (z.B. $CpFe(CO)_2$) [62, 63], **Typ A** mit einer pyramidalen Koordinationsgeometrie am Phosphor, gegenüber Übergangsmetallfragmenten mit 15 oder weniger Valenzelektronen (z.B. $CpW(CO)_2$) [60] als Dreielektronendonor, **Typ B** mit entsprechendem sp^2-hybridisierten P-Atom.



Typ A **Typ B**

Diese zwei unterschiedlichen Koordinationsarten und die sich daraus ergebende Geometrie am zentralen P-Atom der Phosphanido-Gruppe spiegeln sich in den chemischen Verschiebungen im ^{31}P-NMR-Spekrtum wieder. Beim Übergang von der sp^3- (**Typ A**) zur sp^2- Hybridisierung (**Typ B**) kommt es zu einer Tieffeldverschiebung (siehe Tabelle 5). Zum besseren Vergleich der unterschiedlichen Komplexe wird der $\Delta\delta$-Wert eingeführt, der die verschiedenartigen Substituenteneinflüsse am Phosphanido-Liganden weitgehend ausgleichen soll.

Tabelle 5 Ausgewählte ^{31}P-NMR-Verschiebungen von Phosphanido-Komplexen.

Komplex		δ	Δδ[a]	Lit.
$Cp(CO)(PPh_3)FeP(SiMe_3)_2$	**74**	- 287.1	10.6	[64]
$Cp(CO)_2FeP(SiMe_3)_2$	**75**	- 266.3	32.4	[63]
$Cp^*(CO)(NO)MnP(SiMe_3)_2$	**76**	- 202.9	94.8	[65]
$^tBuNVCp(N^iPr_2)P(SiMe_3)_2$	**71a**	- 167	130.7	[20]
$Cp_2ZrClP(SiMe_3)_2$	**77**	- 108.9	188.8	[58]
$Cp_2Hf[P(SiMe_3)_2]_2$	**78**	- 98.8	198.9	[56]
$Cp_2Hf(PCy_2)_2$	**79**	-15.3/ 270.2[b]	4.4 289.9	[66]
$Cp'_2Zr[P(SiMe_3)_2]_2$	**80**	- 71.2	226.5	[57]
$^tBuNV[P(SiMe_3)_2]_3$	**73a**	197.8	495.5	hier
$Cp_2ZrCl[P(SiMe_3)Mes^*]$	**81**	156	307.2	[59]
$^tBuNV[P(SiMe_3)Mes]_3$	**73c**	245.3	450.7	hier
$CpW(CO)_2P^tBu_2$	**82**	373.4	331.5	[60]

[a] Δδ = δ(LiPRR') - δ(Komplex-PRR')

[b] bei 147 K

Die strukturell charakterisierten Bis(phosphanido)-Komplexe **78, 80** und $Cp_2Hf(PEt_2)_2$ (**82b**)[66] zeigen im Kristall sowohl einen sp^2- als auch einen sp^3-hybridisierten Phosphanido-Liganden (im Falle von **80** ist der Unterschied in den Bindungslängen Zr-P und der Winkelsumme an beiden P-Atomen nicht so stark ausgeprägt, so daß für beide P-Atome eine annähernde sp^2 -Hybridisierung vom Autor diskutiert und eine stabile 18 VE-Konfiguration erzielt wird). Diese unterschiedlichen Bindungsmodi sind jedoch in Lösung nur an **79** bei 147 K durch die Detektion zweier ^{31}P-Resonanzen für die verschieden hybridisierten P-Kerne [δ = 270.2 (sp^2)/-15.3 ppm (sp^3)] nachweisbar. Für die Komplexe **78**, **80** und **82** wird selbst bei tiefen Temperaturen ein schneller Austausch zwischen der M-P-Einfach und Zweifachbindung beoachtet und dementsprechend ein gemitteltes Signal erhalten, das im Vergleich zum sp^2-P-Atom in **79** deutlich zu höherem Feld verschoben ist.

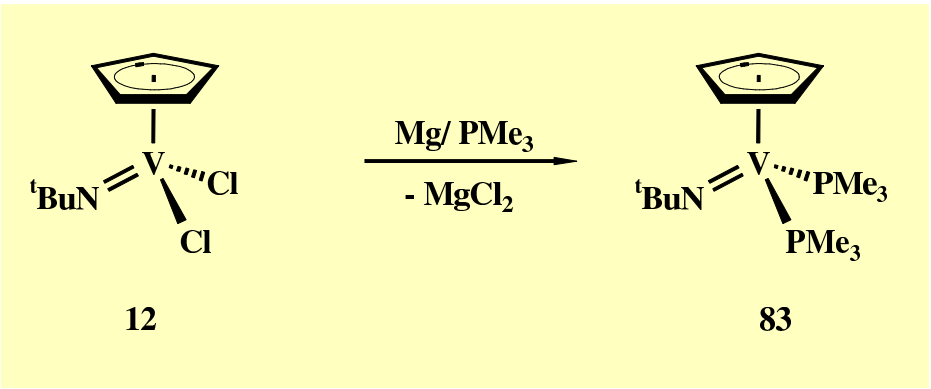
In **73** sind die drei $P(SiMe_3)R$-Liganden an ein 9-Elektronenfragment ^{t}BuNV gebunden, weshalb der Phosphanido-Ligand hier ebenfalls als Mehrelektronendonor wirken sollte.

Vergleicht man die Δδ- Werte der Komplexe mit sp^2-hybridisierten Phosphanido-Liganden, so liegen diese für **73a,c** deutlich oberhalb bislang bekannter Verbindungen. Diese hohe Entschirmung der P-Kerne kann nur durch eine sehr starke p(π)→d(π) Rückbindung hervorgerufen werden. Ebenfalls sind die Δδ- Werte mit mehr als 250 ppm für Komplexe mit einem fluktuierenden Bindungssystem **78**, **80** unverkennbar niedriger (schwächere p(π)→d(π) Rückbindung), was einen analogen Mechanismus für **73** unter Einbeziehung eines 14- bzw. 16-VE-Komplexes mit einem schnellen Austausch der V-P-Einfach/-Zweifachbindungen sehr unwahrscheinlich erscheinen läßt. Berücksichtigt man weiterhin, daß in den ^{31}P-NMR-Spektren von **73** bis zu einer Temperatur von 147 K alle Phosphanido-Liganden magnetisch äquivalent sind (nur ein ^{31}P-Signal), so muß für **73** eine Struktur mit drei äquivalenten π-gebundenen Phosphanido-Liganden und somit eine 18-VE-Konfiguration diskutiert werden. Auch die im Vergleich zu **72a,b**, in denen der Phosphanido-Ligand als σ-gebundener Einelektronendonor vorliegt, hohe Stabilität der Komplexe **73** ist nur unter Einbeziehung aller π-Wechselwirkungen und der somit stark erhöhten Stabilität der Vanadium-Phosphor-Bindung in Einklang zu bringen.

Einen endgültigen Aufschluß über die Bindungsverhältnisse in den Komplexen **73** liefern die ^{1}H- und ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren. Bei Raumtemperatur werden für die Protonen der Trimetylsilylguppen zwei dicht benachbarte Dubletts bei δ = 0.54 und 0.51 ppm beobachtet. Bei höchstem Feld δ = 1.84 ppm treten die Protonen des *tert*-Butyl-Liganden in Resonanz, eine Aufspaltung durch die ^{31}P-Kerne ist nicht zu beobachten. Die drei Signale stehen in einem Integrationsverhältnis von 9:27:27. Daraus geht eindeutig hervor, daß jeweils drei Trimethylsilylguppen der Phosphanido-Liganden magnetisch äquivalent sind. Ein solches Signalmuster steht jedoch nur mit einer 18-VE-Struktur mit drei gleichen Metall-Phosphor-Bindungen in Übereinstimmung. Das ^{13}C-NMR-Spektrum von **73a** steht damit im Einklang. Die Methylkohlenstoffatome des Phosphanido-Liganden treten bei tiefstem Feld δ = 5.0 und 4.8 ppm als Dublett in Resonanz. Für das quartäre sowie für die primären Kohlenstoffatome des *tert*-Butylimido-Liganden werden Resonanzen bei δ = 76.1 ppm und δ = 34.1 ppm detektiert. Diese liegen in den typischen Bereichen für dreifachgebundene *tert*-Butylimido-Liganden[17-20]. Auf Grund aller spektroskopischen Daten handelt es sich bei den Verbindungen **73** um tetraedrische Übergangsmetallkomplexe, die durch Ausbildung der maximalen Zahl von σ- und π-Bindungen eine stabile 18-VE-Konfiguration erlangen.

3.11 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl- *tert*-butylimidovanadium(III)

Wie in der Einleitung unter 1.2.4 bereits aufgezeigt, konnte *Teuben* bei seinen Untersuchungen zum Redoxverhalten des cyclopentadienylsubstituierten Arylimido-Komplexes **38** die bislang einzige Imidovanadium(III)-Verbindung **39** charakterisieren [34]. Nachdem bei allen Umsetzungen von **43a,** bei denen eine Disproportionierung erfolgt, es nicht gelingt den erwarteten Imidovanadium(III)-Komplex zu isolieren, stellte sich die Frage, ob *tert*-butylimidosubstituierte Vanadium(III)-Spezies überhaupt eine gewisse Stabilität besitzen, die eine Isolierung erst ermöglicht. Aus diesem Grund war es von Interesse, ob die Synthesestrategie von *Teuben* auch auf Alkylimidovanadium-Verbindungen übertragbar ist.
Setzt man **12** mit einem Überschuß von Magnesiumpulver in Anwesenheit von Trimetylphosphin um, so erfolgt eine vollständige reduktive Dehalogenierung unter Bildung des Bisphosphanadduktes **83.**



12 **83**

Nach Entfernung des gebildeten $MgCl_2$ kann der Komplex in reiner Form durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhalten werden. Die vergleichbare Reduktion von **12** bei Abwesenheit des Donor-Liganden PMe_3 führt hingegen zu nicht charakterisierbaren unlöslichen Produkten. **83** ist in allen gänigen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich, als niederwertiger Vanadium(III)-Komplex extrem hydolyse- und oxidationsempfindlich. Wie aktuelle Reaktivitätsstudien in unserem Arbeitskreis zeigen, zeichnet sich **83** durch sein hohes Synthesepotential zur Darstellung bislang unbekannter chalkogenhaltiger (S, Se, Te) Imidovanadium(V)-Komplexe aus; ebenfalls besitzt er eine hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber ungesättigten Systemen, die eine reichhaltige Folgechemie erhoffen lassen.

Die allgemeine Zusammensetzung von **83** geht bereits eindeutig aus den massenspektrometrischen Daten hervor. So wird erstmals für ein Lewis-Säure-Base-Addukt der Molekülionenpeak bei m/z = 339 detektiert.

83 zeigt für Vanadium(III)-Komplexe eher ungewöhnliches, diamagnetisches Verhalten (NMR), weshalb dieses d^2-System in der low-spin-Konfiguration vorliegen muß. Die Aufspaltung des ^{51}V-NMR-Siganls bei δ = -104 ppm in ein Triplett mit einer $^1J_{VP}$-Kopplungskonstanten von 397 Hz belegt eindeutig die Koordination zweier Phosphin-Liganden in **83**. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie im Arylimidokomplex **39** ($^1J_{VP}$ = 380 Hz)[34]. Ebenfalls tritt durch den Austausch der σ-gebundenen Chloro- durch die Neutralliganden PMe_3 eine Tieffeldverschiebung um 353 ppm ein.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum der Verbindung **83** zeigt auf Grund der Kopplung des ^{51}V-Kerns (I = 7/2) ein schlecht aufgelöstes Oktett mit einer erwarteten Kopplungskonstanten von ca. 400 Hz.

Mit einer chemischen Verschiebung von δ = 103.2 ppm ist die ^{31}P-NMR- Resonanz sowohl gegenüber dem freien Liganden (δ = - 62 ppm), als auch dem komplexierten PMe_3 im ^{t}BuNVCl$_3$(PMe_3) (δ = 17 ppm) deutlich zu tieferem Feld verschoben [20]. Das ^{1}H-NMR-Spektrum besitzt einen zu **39** vergleichbaren Habitus. Die Protonen des aromatischen Cyclopentadienylsystems treten bei tiefstem Feld δ = 4.78 ppm in Resonanz. Die Signale bei δ = 1.37 und 1.09 ppm lassen sich auf Grund ihrer Integrationsverhältnisse eindeutig der *tert*-Butylgruppe sowie den Methylgruppen der Phosphan-Liganden zuordnen.

Zwar zeigt die Isolierung von **83**, daß eine Imidovandium(III)-Verbindung unter gewissen Voraussetzungen, wie sterische Abschirmung durch den Cp-Liganden und die voluminösen Phosphan-Liganden, stabil ist, jedoch kommt es bei Abwesenheit der stabilisierenden Donor-Liganden zur Bildung eines polymeren Rückstandes. Ebenfalls läßt sich die vollständige Dehalogenierung in Anwesenheit von PMe_3 unter Bildung zu **83** vergleichbaren Komplexen nicht auf die Systeme ^{t}BuNVCl$_2$R (R = O^{t}Bu, NPh_2) übertragen. In allen Fällen wird eine unlöslicher, im Rahmen dieser Arbeit nicht charakterisierbarer Rückstand erhalten.

3.12 ^{51}V-NMR-Spektroskopie

Im Falle von diamagnetischen Vanadium-Komplexen kann die ^{51}V-NMR-Spektroskopie als diagnostisches Werkzeug zur Untersuchung der elektronischen Umgebung des Vanadium-Kerns genutzt werden. In zahlreichen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die ^{51}V-chemischen Verschiebungen in d^0-Komplexen der sogenannten "inversen Abhängigkeit von der Elekronegativität der Liganden" folgen, d.h. Zunahme der Entschirmung des ^{51}V-Kerns bei Abnahme der Elektronegativität der an das Vanadium gebundenen Donor-Atome[13-15, 18-20]. Entsprechende gezielte Untersuchungen an zweikernigen diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexen fehlen bisher. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen können sowohl die Kenntnisse im Bereich der d^0-Systeme ergänzt, als auch der Grundstein für eine systematische Untersuchung an d^1-Komplexen gelegt werden.

Tabelle 6 ^{51}V-NMR-spektroskopische Daten der *tert*-Butylimido-vanadium(V)-Verbindungen.

Verbindung		δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ bzw. $^1J_{VX}$ [Hz]	LM	Lit
^{t}BuNVCl$_3$	**6a**	8	315	C_6D_6	[10]
^{t}BuNV(O^{t}Bu)$_3$	**8**	-751	275	C_6D_6	[21]
^{t}BuNV(S^{t}Bu)$_3$	**10**	467	228	C_6D_6	[15]
^{t}BuNV(OPh)$_3$	**56a**	- 479	1157	C_6D_6	hier
^{t}BuNV[O(2,6-Me$_2$C$_6$H$_3$)]$_3$	**56b**	-546	$^1J_{VN}$ = 96	C_6D_6	hier
^{t}BuNV[O(2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$)]$_3$	**56c**	- 535	500	C_6D_6	hier
^{t}BuNV(NPh$_2$)$_3$	**66**	-219	$^1J_{VN}$ = 101	C_6D_6	hier
^{t}BuNV[P(SiMe$_3$)$_2$]$_3$	**73a**	875	$^1J_{VP}$ = 255 $^1J_{VN}$ = 96	C_7D_8	hier
^{t}BuNV[PMes(SiMe$_3$)]$_3$	**73b**	634	$^1J_{VP}$ = 368	C_7D_8	hier

Aus den Daten in Tabelle 6 lassen sich folgende Erkenntnisse gewinnen.

1. Der Austausch der Chloro-Liganden in **6** durch Aryloxo-Liganden führt zu einer erwarteten Abschirmung des ^{51}V-Kerns und damit zu einer Hochfeldverschiebung im ^{51}V-NMR-Spektrum. Diese fällt im Vergleich zu den alkoxosubstituierten Vertretern (z.B. **8)** auf Grund des -I - und -M-Effekt des Aromaten gegenüber dem +I-Effekt der Alkygruppe deutlich geringer aus.
2. Sustituenteneffekte am Aromaten, wie sie beim Übergang von **56a** zu **b**,**c** zu verzeichnen sind, spielen eine untergeordnete Rolle und führen nur zu einer geringfügigen Hochfeldverschiebung (max. 67 ppm).
3. Der Austausch der Chloro-Liganden in **6** durch den Diphenylamido-Liganden führt ebenfalls zu einer Hochfeldverschiebung. Im Sinne der inversen Abhängigkeit von der Elektronegativität der Liganden ist diese jedoch im Vergleich zu den elektronegativeren Alkoxo- bzw. Aryloxo-Liganden deutlich schwächer.
4. Eine drastische Entschirmung des Vanadiumkerns und somit eine Tieffeldverschiebung im ^{51}V-Spektrum ist beim Übergang zu den homologen Trisphosphinido-Komplexen (**73a, b**) zu verzeichnen. Ein vergleichbarer Effekt wird auch in der sechsten Hauptgruppe beim Übergang von den Alkoxo- (**8**) zu den Thiolato-Liganden (**10**) beobachtet.

Tabelle 7 ^{51}V-NMR-spektroskopische Daten der μ-(*tert*-Butylimido)-verbrückten Vanadium(IV)-Verbindungen.

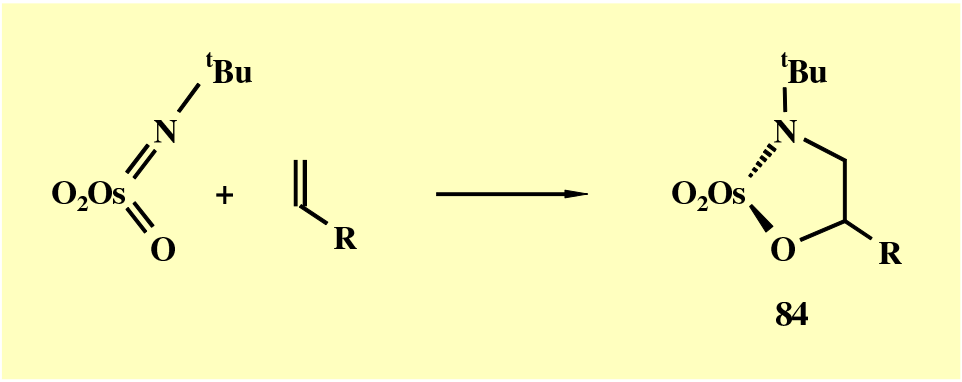
Verbindung		δ [ppm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]	LM	Lit
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(O^iPr)_4$	**53a**	136	296	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(OEt)_4$	**53b**	164	252	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(OSiMe_3)_4$	**53b**	163	375	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(OPh)_4$	**55a**	270	622	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2[O(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]_4$	**55b**	327	2235	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2[O(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)]_4$	**55c**	319	1866	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2(O^iPr)_2$	**57A**	487	303	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2(O^iPr)_2$	**57B**	255	442	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2(OPh)_2$	**60a**	528	875	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[O(2,6\text{-}Me_2C_6H_3)]_2$	**60b**	574	533	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[O(2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)]_2$	**60c**	574	812	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[O(2,6\text{-}^iPr_2C_6H_3)]_2$	**60d**	549	1035	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[O(2,6\text{-}^tBu_2C_6H_3)]_2$	**60e**	701	1635	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[O(2,4,6\text{-}^tBu_3C_6H_2)]_2$	**60e**	695	1764	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[N(SiMe_3)_2]_2$	**62a**	955	589	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_2[N(SiMe_3)^tBu]_2$	**62b**	965	515	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Cl_4$	**59**	1003	589	C_7H_8/C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2Me_2[N(SiMe_3)_2]_2$	**64a**	1291	643	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2{}^{sec}Bu_2[N(SiMe_3)_2]_2$	**64b**	1377	688	C_6D_6	hier
$(\mu\text{-}N^tBu)_2V_2(O^tBu)_2(neop)_2$	**35a**	1012/ 982	560 413	C_7D_8	[32]
$(\mu\text{-}^tBuN)_2V_2(neop)_2$	**35b**	1474	156	C_7D_8	[32]

Vergleich man die ^{51}V-Verschiebungen der Vanadium(IV)-Komplexe sowohl untereinander als auch mit denen der Vanadium(V)-Komplexe, so können folgende essentielle Erkenntnisse erhalten werden:

1. Sämtliche ^{51}V-NMR-Verschiebungen der dimeren Vanadium(IV)-Komplexe sind gegenüber ihren fünfwertigen Analoga deutlich zu tieferem Feld verschoben. Diese Entschirmung liegt bei den Komplexen **53a**, **55a** und **55b** in einer Größenordnung von ca. 800 ppm. Die großen Entschirmungspotentiale sind nach Untersuchungen an Vanadium(V)-Verbindungen nicht mit der Ligandsphäre und dem daraus resultierenden Entschirmungspotential in Einklang zu bringen. *Teuben* führt diese drastische Entschirmung des ^{51}V-Kerns auf die direkte Metall-Metall-Bindung in den dimeren Vanadium(IV)-Komplexen zurück, in der jeder Vanadium-Kern als starker σ-Donor fungiert. Auf Grund dieser Überlegung stellt somit der Komplex **59** einen Standard für die *tert*-Butylimido-verbrückten Vanadium(IV)-Komplexe dar und sollte den Vergleich unterschiedlicher Substituenteneinflüsse an diesem System erlauben.
2. Die imidoverbrückten d^1-Systeme zeigen in Analogie zu den d^0-Sytemen ebenfalls eine inverse Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Elektronegativität der Liganden bezüglich **59**. So führt der Austausch der Chloro-Liganden in **59** durch Alkoxo-, Aryloxo und Amido-Liganden immer zu einer Abschirmung des ^{51}V-Kerns und somit zu einer Hochfeldverschiebung. In Anlogie zu den Vanadium(V)-Verbindungen steigt das Abschirmungspotential der Liganden in der Reihenfolge Amido < Aryloxo < Alkoxo.
3. Der Austausch der Chloro-Liganden in **61a** bzw. **59** durch σ-gebundenen Alkyl-Liganden bewirkt eine Entschirmung des ^{51}V-Kerns und damit eine Tieffeldverschiebung.

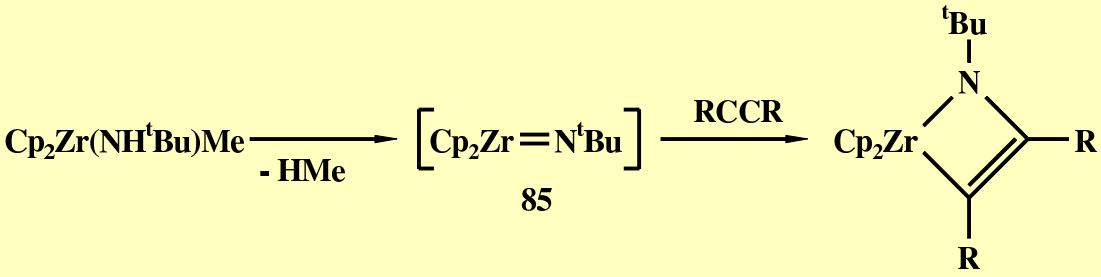
3.13 Cycloadditionen der Imido-Metall-Mehrfachbindung

Die Fähigkeit des Imido-Liganden Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren, spiegelt sich in der großen Zahl seiner Komplexverbindungen wieder. Trotz seiner weiten Verbreitung - bis zum heutigen Tage kennt man Imidoverbindungen fast aller Übergangsmetalle - sind nur eine geringe Zahl von Reaktionen der Imido-Metall-Mehrfachbindung mit ungesättigten Systemen bekannt. Das älteste und populärste Beispiel stellt die formale [3+2]-Cycloaddition eines Alkens an Imidooxoosmium-Komplexe unter Bildung der Osmatester **84** dar. Durch Freisetzung der cyclischen Liganden sind die entsprechenden Aminoalkohole zugänglich[67].



84

Bergman berichtete erstmals über die Addition eines Alkins an die Imido-Zirkonium-Mehrfachbindung in **85** unter Bildung des stabilen Azametallacyclobutens **86** [68].

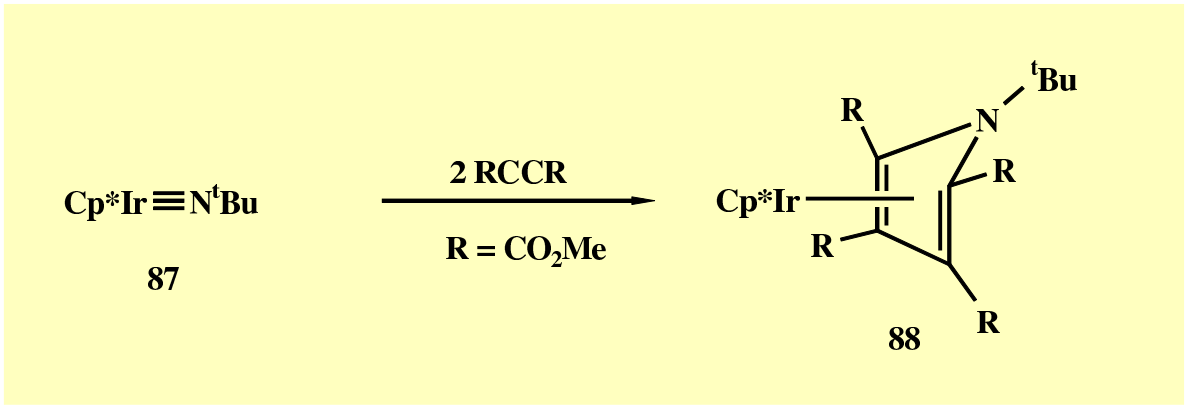


85

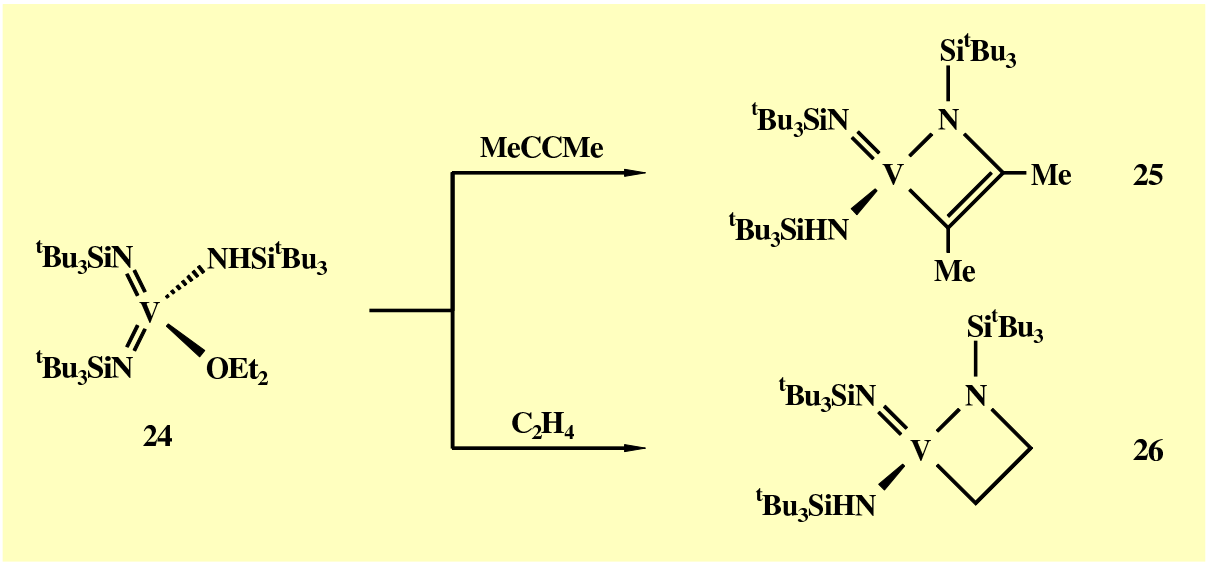
R = Me, Ph

86

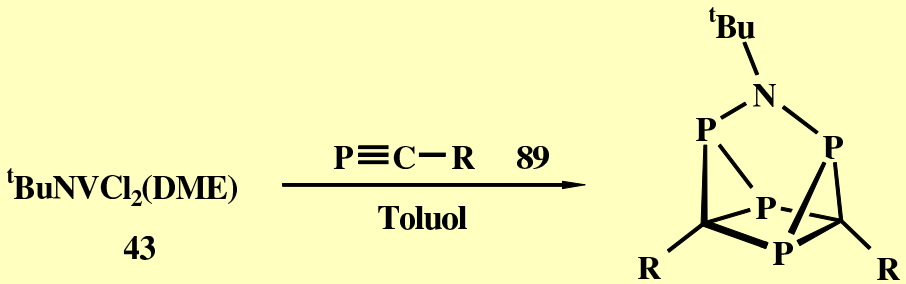
Eine Azametallacyclobuten-Zwischenstufe wird auch bei der Umwandlung der Imido-Funktion in **87**, durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester, in den η^4-Pyrrol-Komplex **88** postuliert [69].



In diesem Zusammenhang sind auch die [2+2]-Cycloadditionsprodukte **25** und **26** der hoch-reaktiven Bisimidovanadium-Verbindung **24** mit Alkinen und Alkenen zu nennen [29].



In Zusammenarbeit mit Frau *Nachbauer* konnte durch die Reaktion der zu den Acetylenen verwandten Phosphaalkine **89** mit der Imidoverbindung **43** die bislang unbekannten Azatetraphosphaquadricyclane **90** dargestellt werden [70].



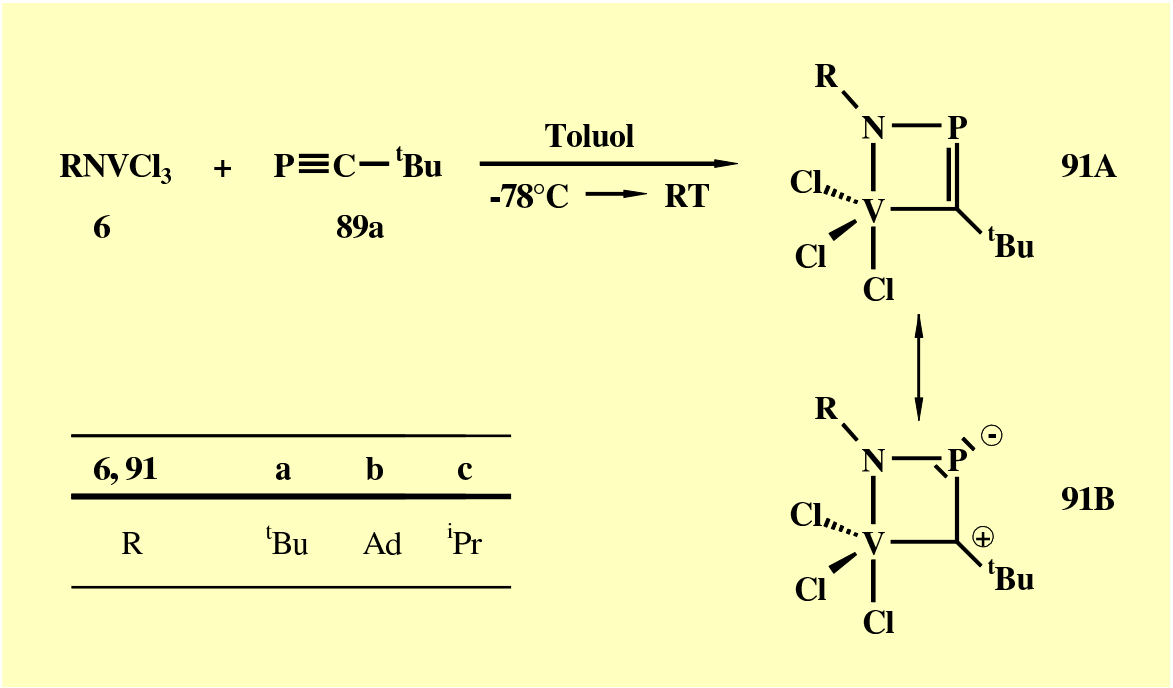
89, 90	a	b
R	^{t}Bu	1-Ad

90

Das aus den spektroskopischen Daten gewonnene Bild vom Aufbau der Käfigverbindungen **90a,b** untermauerte *Nachbauer* durch eine Kristallstrukturanalyse von **90a**. Aus mechanistischer Sicht könnte die Reaktion über ein Azaphosphavanadacyclobuten erfolgen, jedoch gelingt es nicht, in dem betrachteten System eine Zwischenstufe nachzuweisen. Um einen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erhalten schien es von Interesse, das Reaktionsverhalten der Imido-Vanadium-Mehrfachbindung gegenüber den hochreaktiven Phosphaalkinen **89** näher zu untersuchen.

3.14 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene

Die äquimolare Umsetzung der Imidovanadiumtrichloride **6** mit dem Phosphaalkin **89a** liefert in einer völlig neuartigen Cyclisierungsreaktion, unter formaler [2+2]-Addition der PC-Dreifachbindung an die Metall-Stickstoffmehrfachbindung, die 1,2,4-Azaphosphavanada(V)-cyclobutene **91** [71].



Für die Darstellung der Metallacyclen **91** ist eine Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen und die strikte Einhaltung der Stöchiometrie unabdingbar. Während es sich bei **91a,b** um stabile und isolierbare Produkte handelt (braunes Pulver Ausbeute 100%), kann **91c** lediglich als intermediäre Zwischenstufe in der Reaktionslösung spektroskopisch nachgewiesen werden.

Aus der Kombination von massenspektrometrischen und elementaranlytischen Daten läßt sich die Summenformel und damit die Zusammensetzung von **91** aus je einem Teil der Edukte **6** und **89a** ableiten. Bereits die unter den massenspektrometrischen Bedingungen hohe thermische Stabilität der Vanadium(V)-Komplexe deutet auf die Bildung eines stabilen Vierringsystems in **91a,b** hin. Sämtliche Lewis-Säure-Base-Addukte von **6** zeigen unter

vergleichbaren Bedingungen keinen Molekülionenpeak, sondern zerfallen in ihre Edukte [38], weshalb die Bildung eines Vanadium(V)-Komplexes mit einem endständig koordinierten Phosphaalkin bereits dadurch ausgeschlossen werden kann.
Daß es sich bei den Verbindungen **91** um Cycloadditionsprodukte handelt, kann zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten abgeleitet werden. Die NMR-Spektren von **91** weisen eine Reihe von strukturspezifischen Merkmalen auf, die am Beispiel von **91a** erörtert werden.

Den ersten Hinweis auf die Bildung eines Vierringsystems liefert die ^{51}V-NMR-Spektroskopie. Mit einer chemischen Verschiebung von δ = 310 ppm liegt **91a** im typischen Bereich für Vanadium(V)-Verbindungen mit einer Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung [72]. Ebenfalls zeigt das ^{51}V-Signal mit einer Halbwertsbreite von $\nu_{1/2}$ = 209 Hz keine für Lewis-Säure-Base-Addukte charakteristische Verbreiterung [23, 27, 37].
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **91a** weist für die zwei *tert*-Butyl-Gruppen erwartungsgemäß zwei Signale bei δ = 1.39 und 1.41 ppm auf, wobei das Signal bei höherem Feld in ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^{4}J_{PH}$ = 1.2 Hz aufgespalten ist. Dieser Wert liegt im typischen Bereich einer $^{4}J_{PH}$-Kopplung [73].
Im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektrum wird bei höchstem Feld für die Methylkohlenstoffatome der zwei *tert*-Butylgruppen jeweils ein Dublett bei δ = 31.8 und 32.9 ppm mit einer PC-Kopplungskonstanten von 6.4 Hz erhalten. Auf Grund der gleichen Kopplungskonstanten muß davon ausgegangen werden, daß das P-Atom zwischen der N- und C-ständigen *tert*-Butylgruppe liegt. Die quartären Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen treten bei δ = 55.9 und 73.8 ppm in Resonanz, wobei das Signal bei tieferem Feld der N-ständigen *tert*-Butylgruppe zugeordnet wird. Beide Resonanzen sind verbreitert und zeigen keine Aufspaltung durch das Ringphosphoratom. Bei δ = 314.2 ppm tritt das Ringkohlenstoffatom stark tieffeldverschoben in Resonanz. Das Signal kann erst durch eine sehr hohe Akkumulationsrate bzw. bei tiefer Temperatur (170 K) erhalten werden, ist stark verbreitert und besitzt ein plateauförmiges Aussehen. Eine Aufspaltung durch die direkt benachbarten P- und V-Atome (I =1/2 und 7/2) ist nicht zu erkennen. Sowohl die Signalform als auch die für die Detektion erforderlichen Bedingungen sind ein typisches Phänomen, welches bei Verbindungen mit einer Vanadium-Kohlenstoffbindung stets beobachtbar ist und auf die Quadrupolrelaxation des koppelnden ^{51}V-Kerns (I = 7/2) zurückgeführt werden kann. Erst durch starke Temperaturerniedrigung wird die Relaxation des Vanadiumkerns derart

beschleunigt, daß die Resonanzen dieser C-Atome erkennbar sind. Dieser Effekt muß ebenfalls für die fehlende Aufspaltung und Verbreiterung der Signale der quartären Kohlenstoffatome beider *tert*-Butylgruppen verantwortlich gemacht werden. Im Falle der N-ständigen *tert*-Butylgruppe ergänzen sich dabei die Quadrupoleffekte des ^{51}V- als auch des ^{14}N-Kerns (I = 1).

Im ^{31}P{^{1}H,^{14}N}-Spektrum der Verbindung **91a** wird ein Signal bei δ = -73.0 ppm für das Ringphosphoratom erhalten. Diese vergleichsweise starke Abschirmung und die daraus resultierende Hochfeldverschiebung wurde bislang nur bei Phosphaalkenen mit einer inversen Elektronendichte beobachtet [74, 75]. In diesem Zusammenhang ist auch die Entschirmung des benachbarten Ringkohlenstoffatoms zu sehen, die in solchen Systemen als charakteristisch anzusehen ist und nachdrücklich die elektronischen Verhältnisse dokumentiert (siehe **91B**). In Analogie zur ^{13}C-NMR-Spektroskopie macht sich der Quadrupoleffekt des ^{51}V-Kerns ebenfalls durch eine charakteristische Signalform und die leichte Verbreiterung der Resonanzlinie bemerkbar [72]. Diese fällt jedoch deutlich geringer aus als in Komplexen in denen das Vanadiumatom dem Phosphorkern direkt benachbart ist [20]. Die Kopplungskonstante J_{PV} konnte durch Simulation mit dem Programm Q*U*A*D*C*A bestimmt werden [76]. Mit 30.3 Hz liegt diese deutlich unterhalb des Bereichs bisher bekannter $^{1}J_{PV}$-Kopplungen (160-480 Hz) und kann einer bislang unbekannten $^{2}J_{PV}$-Kopplung zugeordnet werden [77, 78].

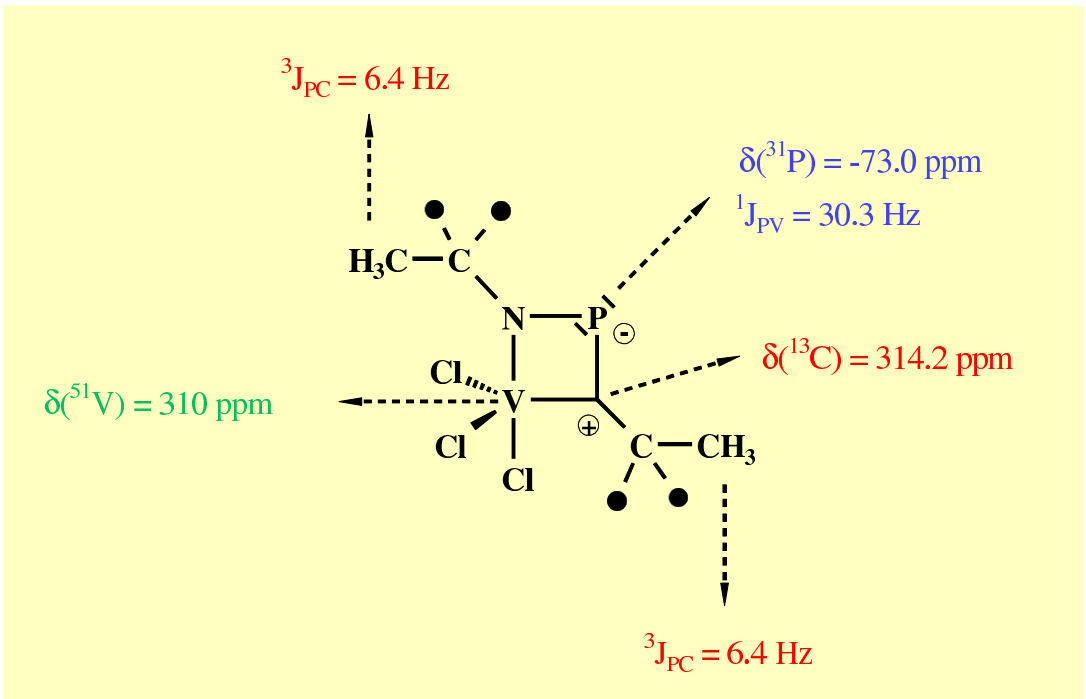
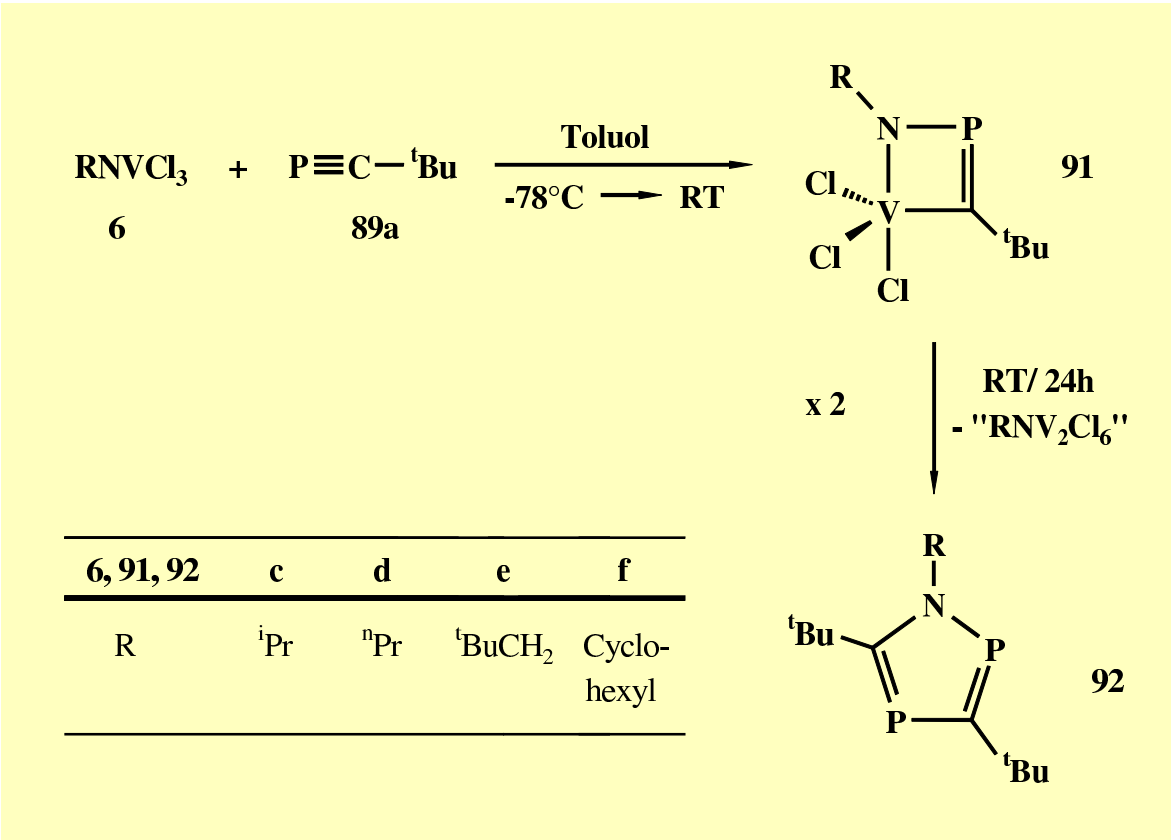


Abbildung 8 Strukturbestimmende NMR-Daten von **91a**.

Die exakte Analyse der ^{51}V-,^{13}C- und ^{31}P-NMR-Spektren belegt eindeutig, daß es sich bei **91** um die bislang unbekannten [2+2]-Cycloadditionsprodukte einer PC-Dreifachbindung an eine Stickstoff-Metall(p-d)π-Bindung unter Bildung eines Azaphosphametallacyclobutens handelt.

Wie bereits erwähnt, stellt **91c** eine reaktive Zwischenstufe dar, die sich innerhalb von 24 h selektiv in das 1,2,4-Azadiphosphol **92** umwandelt. Da in der Reaktionslösung kein freies Phosphaalkin **89a** bzw. *iso*-Propylimidovanadiumtrichlorid **6c** nachzuweisen ist, erfolgt die Bildung von **92** durch eine intermolekulare Reaktion zweier Moleküle **91c**.



6, 91, 92	c	d	e	f
R	^{i}Pr	^{n}Pr	^{t}BuCH$_2$	Cyclo-hexyl

Dieses Reaktionsverhalten konnte *Fischbeck* in unserem Arbeitskreis ebenfalls an den zu **91c** verwandten Metallacyclen **91d-f** nachweisen [79]. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß eine Stabilisierung des Vierringsystems durch die raumbeanspruchenden *tert*-Butyl- bzw. 1-Adamantyl-Liganden erfolgt. Bei geringerer sterischer Abschirmung tritt eine Folgereaktion unter Bildung der 1,2,4-Azadiphosphole **92** ein.

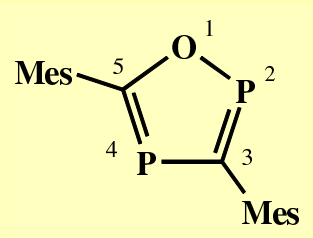
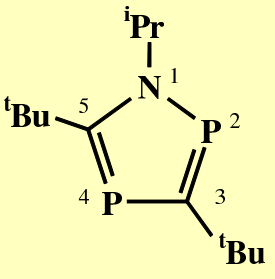
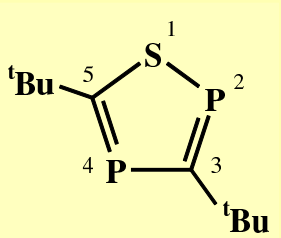
Die Aufklärung der Konstitution des 1,2,4-Azadiphosphols **92c** gelingt durch die Analyse der NMR-Spektren und soll im folgenden näher erläutert werden.

Das $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **92c** zeigt erwartungsgemäß für die zwei Phosphoratome zwei Dubletts bei δ = 247.3 und 148.1 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 34.9 Hz, die eine direkte Nachbarschaft beider P-Atome ausschließt [80]. Das Signal bei δ = 247.3 ppm belegt eindeutig das Vorliegen eines $\lambda^3\sigma^2$-Phosphoratoms und wird P-2 zugeordnet. Wie der Vergleich mit den Heterodiphospholen **93** und **94** zeigt, erfährt das P-2-Atom in **92c** einen Tieffeldshift wie er durch das Schwefelatom in **94** hervorgerufen wird und auf den induktiven Effekt der *iso*-Propylgruppe an N-1 zurückzuführen ist. Der zweite Phosphorkern P-4 besitzt eine zu dem Oxadiphosphol **94** analoge chemische Verschiebung. Die $^{2}J_{PP}$-Kopplungskonstante liegt mit 34.9 Hz zwischen den für **94** und **93** gefundenen Werten. Ein Vergleich mit dem bisher einzigen bekannten 1,2,4-Azadiphosphol von *Arbuzov* erscheint auf Grund seines Substitutionsmusters (*tert*-Butylamino-Substituent in 3-Position) nicht sinnvoll, ebenfalls werden vom Autor lediglich die beiden δ-Werte von 169.0 und 115.9 ppm für die P-Atome angegeben, weitere Informationen bezüglich Kopplungskonstanten, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Daten fehlen vollständig [81].

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **92c** zeigt für die Protonen der *tert*-Butylgruppen an C-3 ein Doppeldublett bei δ = 1.63 ppm mit den Kopplungskonstanten $^{4}J_{PH}$ = 1.8 und 0.7 Hz. Die Protonen der *tert*-Butylgruppe an C-5 treten bei δ = 1.39 ppm als Dublett ($^{4}J_{PH}$ = 2.2 Hz) in Resonanz. Das CH-Proton der N-ständigen *iso*-Proplyguppe wird bei tiefstem Feld δ = 4.69 ppm als dublettiertes Septett mit einer kleinen PH-Kopplungkonstanten ($^{3}J_{PH}$ = 1.8 Hz) und einer großen HH-Kopplungskonstanten ($^{3}J_{HH}$ = 6.6 Hz) detektiert. Für die Methylprotonen der *iso*-Propylgruppe wird ein Dublett mit der erwarteten $^{3}J_{HH}$-Kopplung von 6.6 Hz bei δ = 1.38 ppm erhalten. Die Analyse dieser Spinsysteme belegt bereits zweifelsfrei die Konstitution von **92c**.

Die Betrachtung des $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrums bestätigt nachdrücklich diesen Befund, wie auch der Vergleich der charakteristischen Daten der Gerüstkohlenstoffatome C-3 und C-5 mit den Heterophospholen **93** und **94** verdeutlicht. Durch die Kopplung mit den zwei direkt benachbarten P-Atomen erfährt das C-3-Kohlenstoffatom eine Aufspaltung in ein Doppeldublett mit zwei annähernd gleich großen PC-Kopplungskonstanten von 62.3 und 52.5 Hz und wird dem Signal bei δ = 202.2 ppm zugeordnet. Für C-5 beobachtet man eine Resonanz bei δ = 193.8 ppm, welche neben der typischen kleinen Kopplung zu P-2 ($^{2}J_{PC}$ = 3.7 Hz) eine $^{1}J_{PC}$-Aufspaltung von 59.8 Hz zu P-4 zeigt. Die weiteren ^{13}C-Daten sind weniger aussagekräftig und können dem experimentellen Teil entnommen werden.

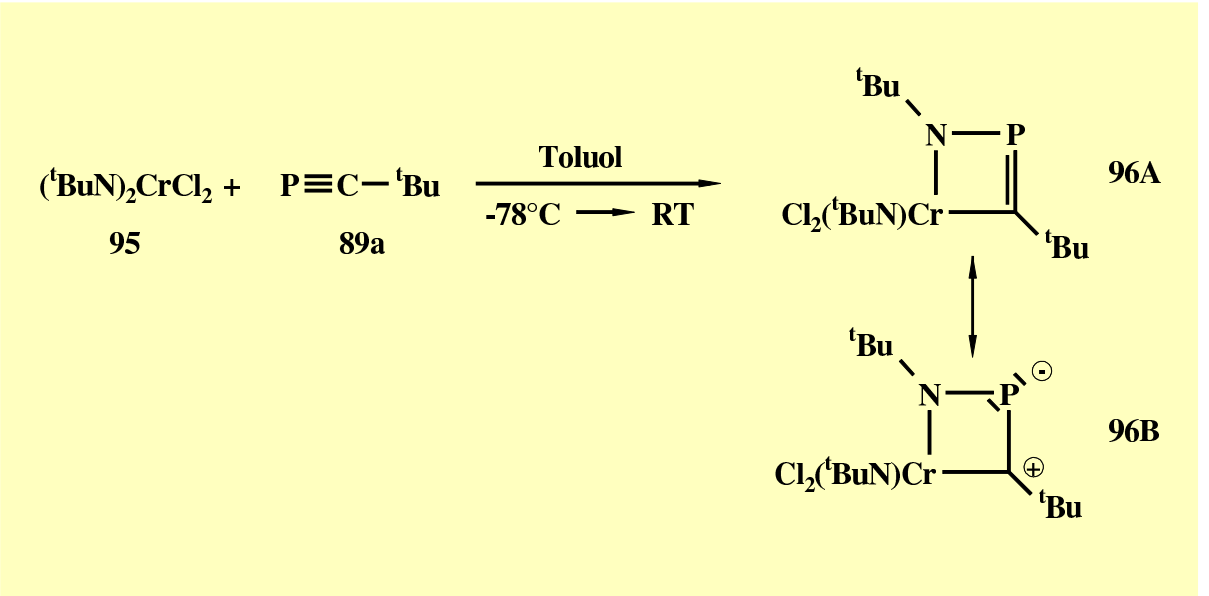
Tabelle 8 Vergleich von signifikanten NMR-Daten der Heterocyclen **92c**, **93** und **94**.

				
		93	**92c**	**94**
$\delta(^{31}P)$*	**P-2**	306.4	247.3	262.4
	P-4	145.4	148.1	251.2
$^{2}J_{PP}$**		17.5	34.9	49.9
$\delta(^{13}C)$*	**C-3**	191.9	202.2	221.0
$^{1}J_{PC}$**		64.0, 64.0	62.3, 52.5	78.0, 69.6
$\delta(^{13}C)$*	**C-5**	208.0	193.8	209.6
$^{1}J_{PC}$**		56.0	59.8	66.1
$^{2}J_{PC}$**		5.1	3.7	4.2
Lit.		[82]	hier	[83]

*δ [ppm], ** J [Hz]

3.15 1,4,2-Azachroma(VI)phosphacycylobuten

Es stellte sich nun die Frage, inwieweit diese [2+2]-Cycloadditionreaktion auch auf andere Metall-Stickstoff-Mehrfachbindungen übertragbar ist. Setzt man das Bis(*tert*-butylimido)-chrom(VI)dichlorid **95** mit dem Phosphaalkin **89a** um, so wird in einer quantitativen Reaktion ein zu **91** vergleichbarer Metallacyclus **96** (grüner Feststoff) gebildet.



Im Unterschied zu den Umsetzungen der Imidovanadium-Komplexe **6** spielen sowohl die Reaktionstemperatur als auch die Stöchiometrie keine Rolle. Eine mögliche zweite Addition an die verbleibende Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung in **96** kann auch bei einem großen Überschuß des Additionspartners **89a** nicht beobachtet werden.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum wird für **96** ein Singulett bei δ = 76.2 ppm detektiert. Diese Verschiebung ist nahezu identisch zu den vanadiumhaltigen Cycloadditionsprodukten **91** und muß als charakteristisch für dieses Vierringsystem, mit einer inversen Elektronendichte der Phosphaalkeneinheit, angesehen werden (**96A** ↔ **96B**).

Von besonderem Interesse sind die Absorptionen von **96** im ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spekrtrum. Im Gegensatz zum Vanadium (I = 7/2) sollte es im Falle von Chrom möglich sein, alle PC-Kopplungskonstanten im Metallacyclus zu beobachten (Abbildung 9). Erwartungsgemäß wird für das Ringkohlenstoffatom C-3 bei tiefstem Feld δ = 301.3 ppm (siehe Grenzstruktur **96B**) ein Dublett mit einer $^{1}J_{PC}$-Kopplungskonstanten von 108.6 Hz erhalten. Analog zeigen auch die quartären Kohlenstoffatome beider *tert*-Butylgruppen eine Kopplung mit dem Ring-P-

Atom. Das Signal bei δ = 65.9 ppm wird, auf Grund der stärkeren Tieffeldverschiebung und der kleineren $^{2}J_{PC}$-Kopplung, dem quartären Kohlenstoff der N-ständigen *tert*-Butylgruppe, das Dublett bei δ = 65.9 ppm der C-ständigen *tert*-Butylgruppe zugeordnet. Die Methylkohlenstoffatome treten bei nahezu identischen Verschiebungen δ = 34.1 und 33.1 ppm und vergleichbaren $^{3}J_{PC}$-Kopplungskonstanten (8.6 und 7.3 Hz) in Resonanz. Für den nicht in das Ringsystem involvierten *tert*-Butylimido-Liganden wird bei δ = 81.1 und 31.4 ppm jeweils ein Singulett erhalten. Die gute Übereinstimmung der ^{31}P- und ^{13}C-NMR-Daten von **91a** und **96** sowie die charakteristischen Kopplungskonstanten von **96** belegen die vorgeschlagene Vierringstruktur mit einer Phosphaalkeneinheit, die eine inverse Elektronendichte besitzt.

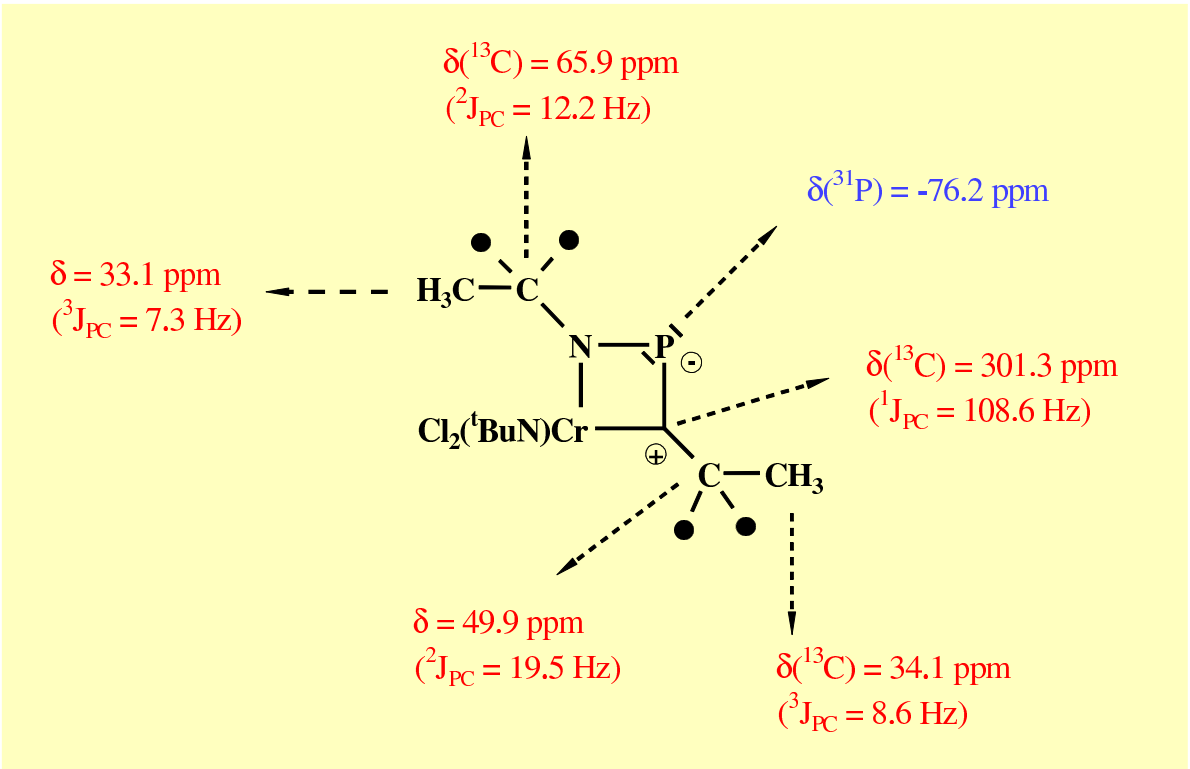
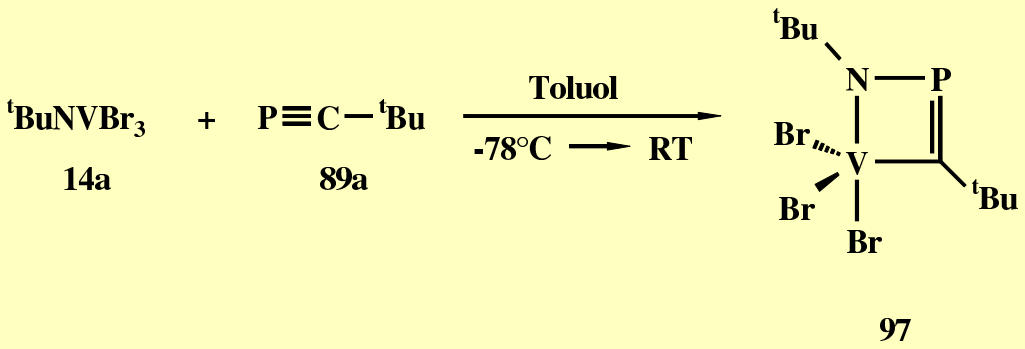


Abbildung 9 Strukturbestimmende NMR-Daten von **96**.

3.16 Grenzen der [2+2]-Cycloaddition

Während die Variation des direkt am Imidostickstoff gebundenen Alkylrestes eindeutige Auswirkungen auf die Stabilität der Cycloadditionsprodukte **91** besitzt, konnte *Peters* im Arbeitskreis von *Regitz* zeigen, daß die Variation des Alkylrestes am Phosphaalken keine Folgen auf die Stabilität der Metallacyclen besitzt [84]. Ändert man die Substituenten direkt am Metallzentrum, wie beim Übergang vom Chloro- zum Bromo-Derivat **14a,** so erfolgt ebenfalls eine glatte Cyclisierung unter Bildung des stabilen Bromanalogon **97**.



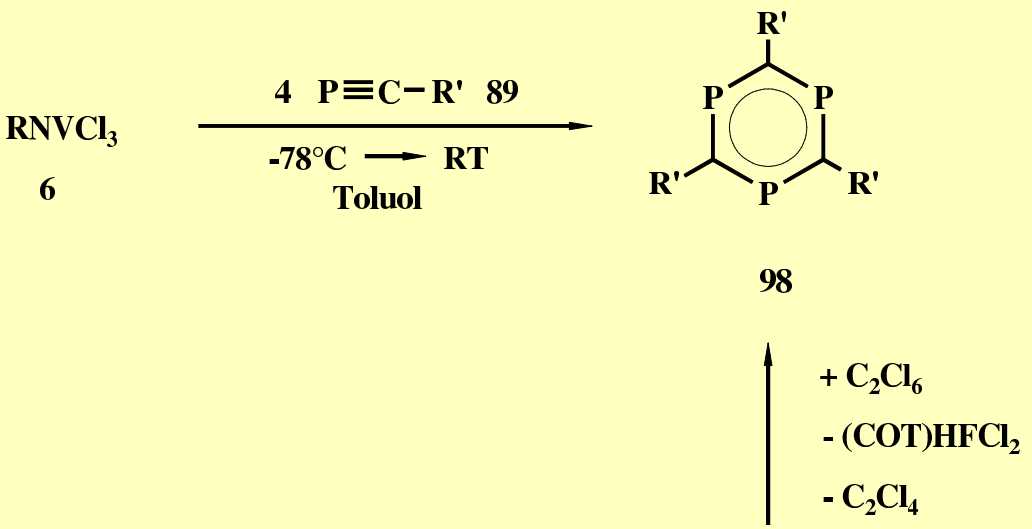
Der formale Austausch der drei Chloro- gegen drei Bromo-Liganden am Metallzentrum führt erwartungsgemäß zu einer Tieffeldverschiebung der ^{51}V-NMR-Resonanz auf δ = 472 ppm während sämtliche anderen NMR-Daten in guter Übereinstimmung zum Chloroderivat **91a** stehen und keiner näheren Ausführung bedürfen.

Das Tris(*tert*-butoxo)-Derivat ^{t}BuN=V(O^{t}Bu)$_3$ (**8d**) zeigt im Gegensatz dazu keine Cycloadditionsbereitschaft gegenüber **89a.** Tauscht man die *tert*-Butoxo-Liganden in **8d** sukzessive gegen Chloro-Liganden aus, so findet bei den gemischtsubstituierten Derivaten ebenfalls eine Reaktion mit **89a** statt (^{51}V/^{31}P-NMR). Die an solchen Systemen bekannte Kommutationsreaktion erlaubte jedoch keine stöchiometrische Reaktionsführung, weshalb systematische Untersuchungen nicht durchgeführt wurden[40].

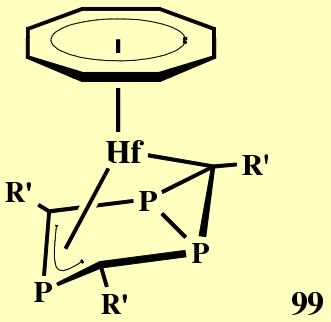
Die schwereren homologen Niob- und Tantalimidotrichloride existieren lediglich in komplexierter Form z.B. ^{t}BuN=MCl$_3$(py)$_2$ [85]. Eine Reaktivität gegenüber **89a** zeigen die Pyridinaddukte jedoch nicht.

3.17 Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen zu 1,3,5-Triphosphabenzolen

Einen völlig unerwarteten Verlauf nimmt die Reaktion von **6** bei einem Überangebot des Cycloadditionspartners **89.** Sie liefert unter sonst vergleichbaren Bedingungen die substituierten 1,3,5-Triphosphabenzole **98**, die nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in hohen Ausbeuten isoliert werden können [86].



6		98, 99	a	b
a	R = ^{t}Bu	R' =	^{t}Bu	1-Ad
b	R = 1- Ad	R' =	^{t}Bu	
c	R = ^{i}Pr	R' =	^{t}Bu	



99

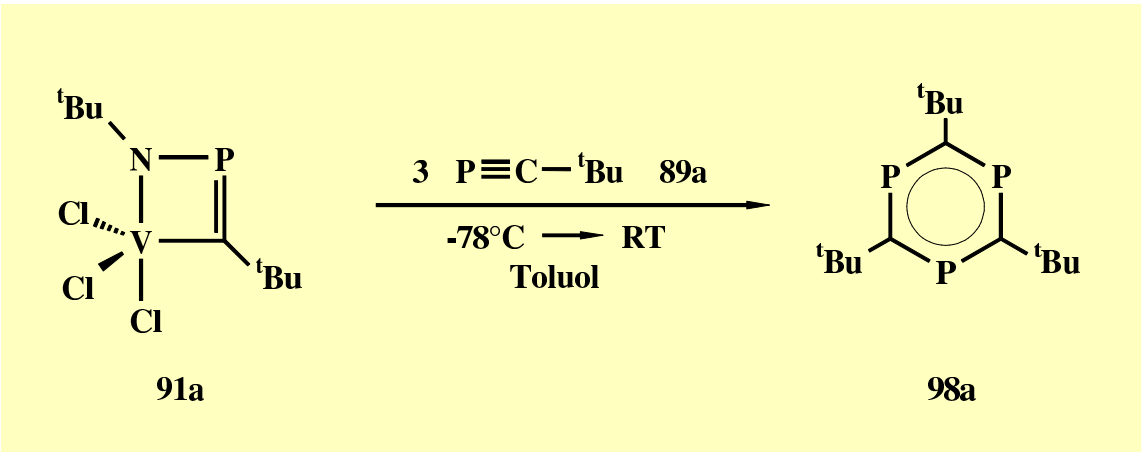
Durch eine Ablösereaktion mit Hexachlorethan konnte *Stannek* die Heteroarene **98a,b** erstmals aus den Hafniumkomplexen **99a,b** darstellen und charakterisieren, weshalb hier nicht weiter auf deren spektroskopische Daten eingegangen wird [87].

Diese neuartige Synthesemethode ermöglichte *Peters* die Palette der Triphosphabenzole **98** um die bisher unbekannten ^{n}Pentyl-, 1-Metyl-cyclopentyl- und 1-Methyl-cyclohexyl-Derivate **98c-e** zu erweitern [86]. Die leichte Zugänglichkeit des Cyclotrimerisierungsreagens **6a** und die

durchgängig befriedigenden Ausbeuten (**98a-e** 36-68%) sind gravierende Vorteile gegenüber der bisher beschrieben Synthese von **98a,b** und erlauben nun umfassende Reaktivitätsstudien dieser Heteroarene.

Im Falle der *tert*-Butyl-Verbindungen **6a** und **89a** erfolgt die Reaktion hochgradig selektiv. Die Variation der Alkylreste R (außer R = ^{i}Pr) am Imido-Liganden bzw. R' an der Phosphaalkineinheit führt in einer Nebenreaktion zur Bildung der entsprechenden Azatetraphosphaquadricyclane **90**. Beim Einsatz des *iso*-Propylimidovanadiumtrichlorids (**6c**) ist die Entstehung eines entsprechend substituierten Quadricyclans nicht nachzuweisen, neben dem Trimer **98a** werden das Azadiphosphol **92a** und das Tetraphosphacuban **103** in vergleichbaren Mengen gebildet

Der formale Austausch der Halogen-Liganden (^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**) ⇔ ^{t}BuNVBr$_3$ (**14a**)) hat keinen Einfluß auf das Produktbild. Bei der Reaktion von **14a** mit vier Äquivalenten **89a** unterbleibt die Nebenreaktion und **98a** wird in etwas geringerer Ausbeute im Vergleich zu **6a** erhalten. Aus diesen genannten Gründen erschien das all-*tert*-Butyl-System **6a/89a** ideal zur Studie des Reaktionsmechanismus. Bereits die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung liefert den ersten Hinweis auf eine mögliche Zwischenstufe, da neben dem Cyclotrimer **98a** der Metallacyclus **91a** nachgewiesen wird. Daß **91a** tatsächlich in die Cyclisierungsreaktion involviert ist, läßt sich überzeugend zeigen. Setzt man **91a** mit drei Äquivalenten **89a** um, so wird wiederum die Bildung des Triphosphabenzols **98a** in entsprechender Ausbeute beobachtet.

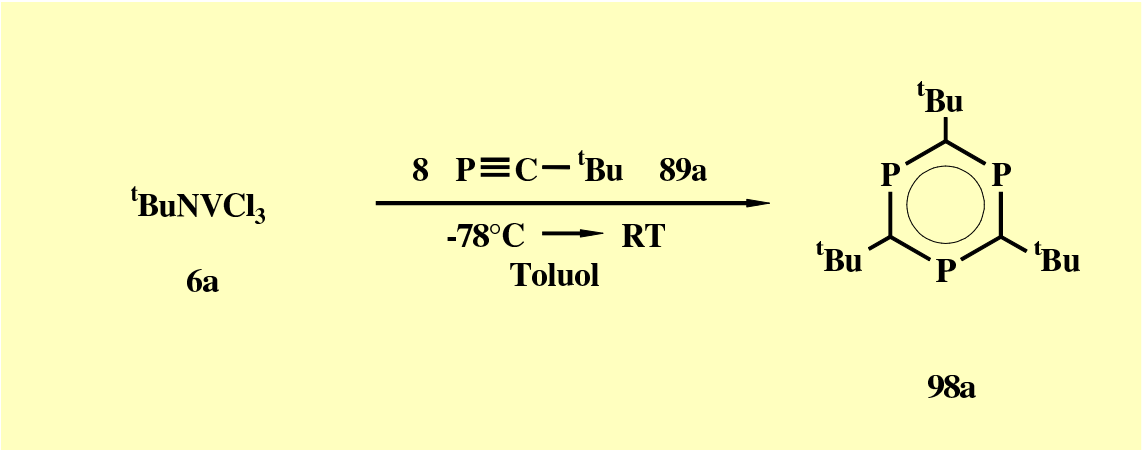


91a **98a**

Der Nachweis weiterer Zwischenstufen auf dem Weg zu **98a** konnte nicht realisiert werden. Die Umsetzung von **91a** mit einem bzw. zwei Äquivalenten **89a** liefert direkt das

Cyclotrimerisierungsprodukt **98a**. Wie bereits aus der Stöchiometrie der Gesamtreaktion hervorgeht, wird stets ein Äquivalent des Cycloadditionspartners zur Bildung des Metallacyclus **91a** benötigt, welcher auch nach Abschluß der Trimerisierungsreaktion in der Lösung vorliegt.

Die analytische Betrachtung dieser Fakten läßt nur den Rückschluß zu, daß die Bildung des 1,3,5-Triphosphabenzols **98a** auf katalytischem Weg erfolgt, wobei der Metallacyclus **91a** die eigentlich katalytisch wirksame Spezies verkörpert und stets zurückgebildet wird. Zur Überprüfung dieser These wurde **6a** mit acht Äquivalenten *tert*-Butylphosphaalkin **98a** zur Reaktion gebracht.

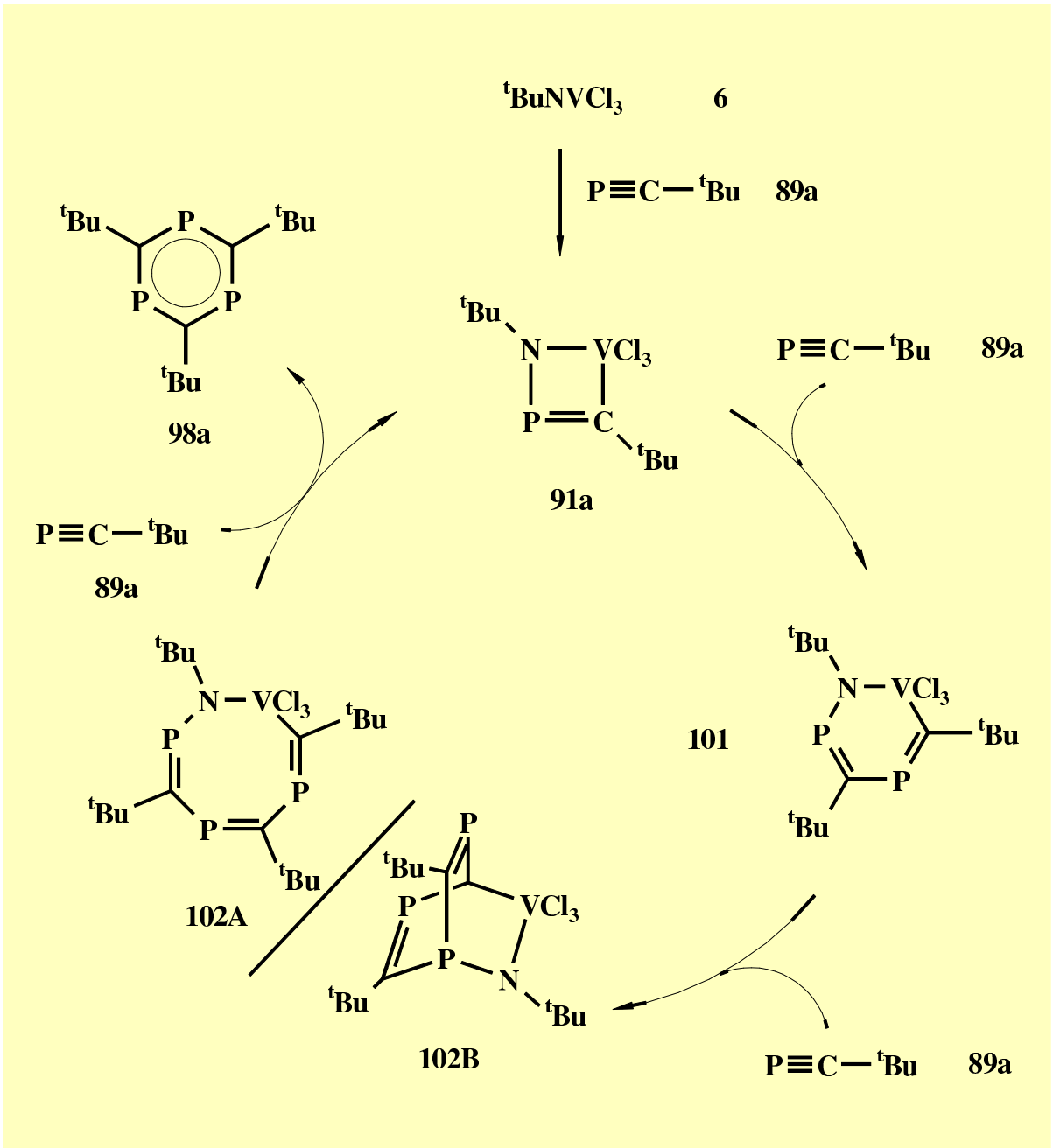


Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung in Analogie zur 1:4-Umsetzung wird **98a** in einer vergleichbaren Ausbeute von 66%, bezüglich des eingesetzten Phosphaalkins **89a**, erhalten. Diese erzielte Ausbeute untermauert zweifelsfrei die katalytsiche Reaktionsführung.

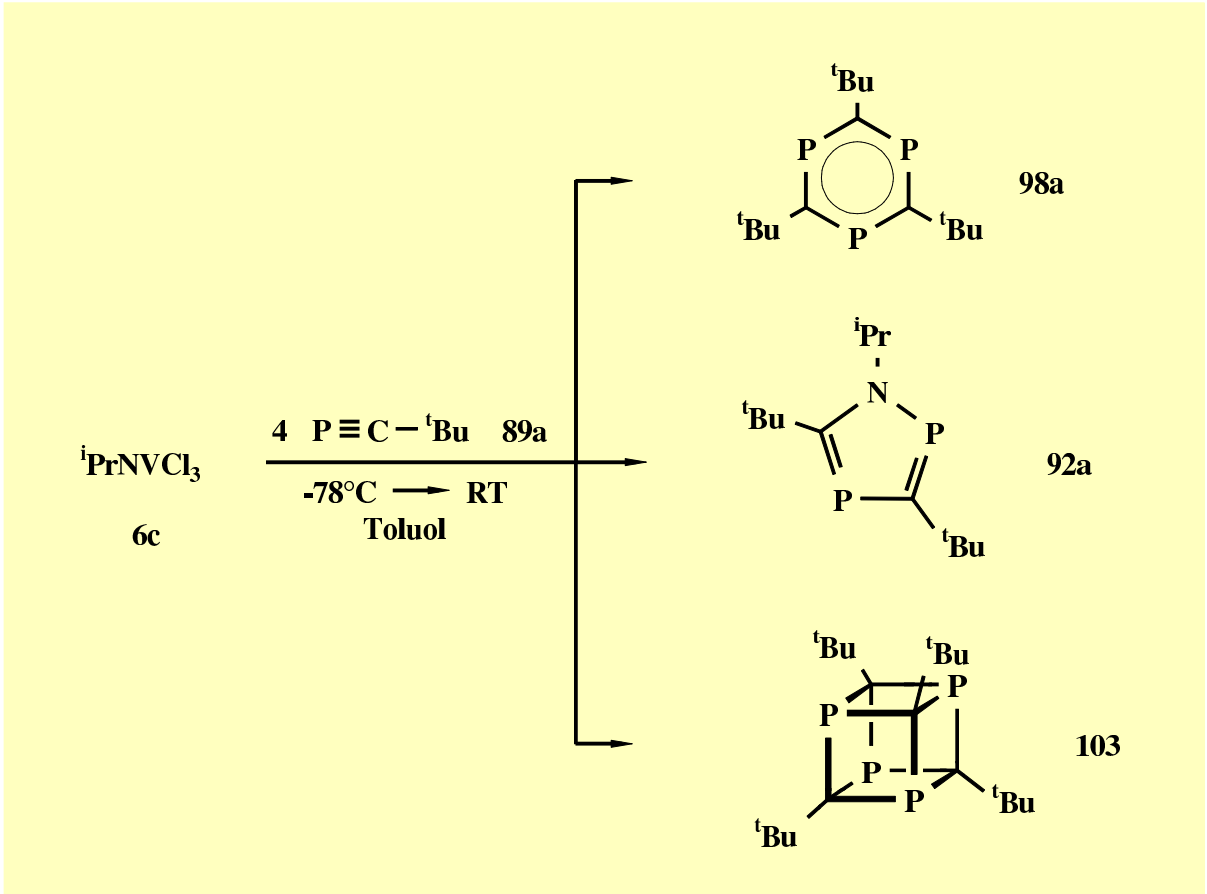
Eine für katalytische Reaktionen typische Rückbildung des Katalysator **91c** wird ^{31}P-/^{51}V-NMR-spektroskopisch bestätigt. Neben **91c** lassen sich in der Reaktionslösung Spuren von Tetraphosphabarrelen **100** [88] und Azatetraphosphaquadricyclan **90a** [86] nachweisen. Während die Bildung des Barrelens (**100**) als bekannte Folgereaktion von **98a** mit **89a** anzusehen ist, stellt die Azatetraphosphaquadricyclanbildung zweifellos einen Vergiftungsprozeß des Katalysators dar.

Aus mechanistischer Sicht könnte die Cyclotrimerisierung folgenden Verlauf nehmen. Im primären Reaktionschritt wird in einer [2+2]-Cycloadditionsreaktion zwischen **6a** und **89a** der Metallacyclus **91a** gebildet. Durch Insertion eines weiteren Moleküls **89a** in die Metall-Kohlenstoffbindung bildet sich das Intermediat **101**. Dieses kann sowohl mit dem dritten Äquivalent **89a** in einer Ringerweiterungsreaktion das Metallacyclooctatrien **102A** als auch in

einer [4+2]-Diels-Alder-Reaktion das Metallabarrelen-Derivat **102B** bilden. In einer den Zyklus abschließenden Reaktion mit dem vierten Äquivalent **89a** wird das 1,3,5-Triphosphabenzol **98**, unter Rückbildung des Katalysators **91c**, freigesetzt. Der Abbruch dieser katalytischen Sequenz tritt dann ein, wenn die Insertion eines Moleküls **89a** nicht in die Metall-Kohlenstoffbindung von **91c**, sondern in die Metall-Stickstoffbindung erfolgt. Dies führt, wie später gezeigt wird, unter irreversibler Zersetzung des Katalysators zur Bildung des Azatetraphosphaquadricyclans **90a**.



Eine exponierte Sonderstellung unter den Trimerisierungsreagenzien **6** nimmt wiederum das *iso*-Propylimidotrichlorovanadium(V) (**6c**) ein. Zwar führt die Umsetzung von **6c** mit vier Äquivalenten *tert*-Butylphosphaalkin (**89a**) ebenfalls zur Bildung des 1,3,5-Triphosphabenzols **98a**, jedoch werden ebenfalls das Tetraphosphacuban **103** [89] und das Azadiphosphol **92a** in vergleichbaren Größenordnungen gebildet.



Während die Entstehung von **92a** bereits bei der Darstellung des entsprechenden Metallacyclus **91c** als Folgereaktion beobachtet wird, ist die Bildung des Tetraphosphacubans **103** in diesem Fall doch eher überraschend.

Aus der ^{31}P-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion geht klar hervor, daß primär die Bildung des Triphosphabenzols **98a** stattfindet. Mit fortschreitender Reaktionsdauer kommt diese zum Stillstand, wobei parallel die Bildung des Azadiphosphols **92a** zunimmt. Mit steigender Azadiphospholkonzentration geht eine merkliche Bildung des Cubans **103** einher, die dann zur dominierenden Reaktion wird. Nachfolgend kann nur noch eine Erhöhung der Cubankonzentration bei gleichbleibendem Gehalt von **98a/92a** in der Lösung registriert werden.

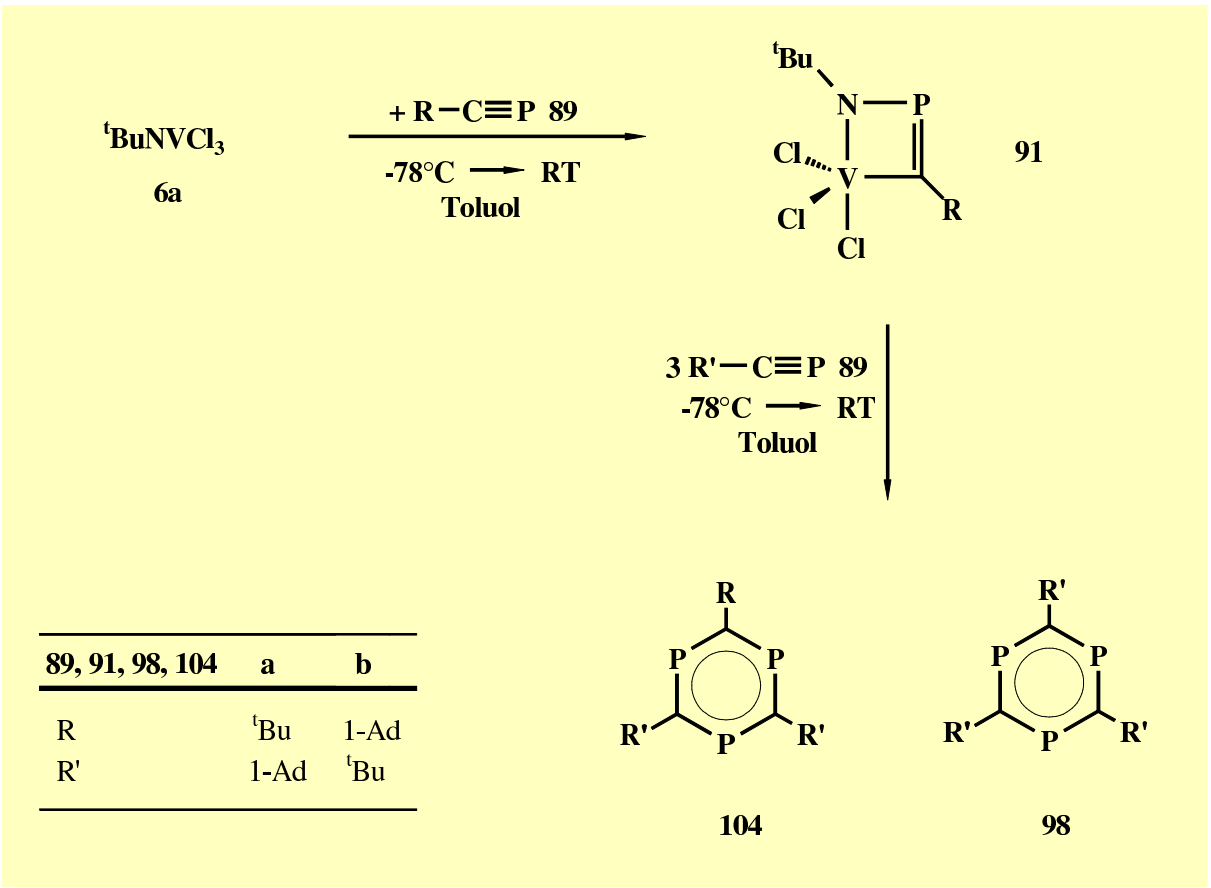
Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß die drei unterschiedlichen Produkte durch drei verschiedene, zeitlich aufeinander abfolgende Reaktionen gebildet werden.

1. In einer katalytischen Reaktion wird das Triphosphabenzol **89a** gebildet.
2. Der dabei durchlaufene Metallacyclus **91c** besitzt nur eine geringe Stabilität und reagiert seinerseits zum Azadiphosphol **92a**. Dies führt zur Zersetzung der katalytischen Spezies **91c** unter Bildung einer niederwertigen Vanadiumverbindung und dem Abbruch der Triphosphabenzolsynthese.
3. Der bei der Zersetzung entstandene Vanadium-Komplex iniziert nun seinerseits die Bildung des Cubans **103**.

Für eine solche Reaktionssequenz spricht, daß gegen Ende der Reaktion bei steigender Cubankonzentration keine Vanadium(V)-Verbindung mehr in der Reaktionslösung nachzuweisen ist. Somit scheidet für die Bildung des Cubans ein zur Triphosphabenzolsynthese vergleichbarer Mechanismus, mit einer zusätzlichen Ringerweiterung von **102A**, unter Bildung eines Metallacyclodecatetraens und anschließender Freisetzung eines Tetraphosphacyclooctatetraens gefolgt von einer zweifachen [2+2]-Cycloaddition aus. Die Bildung eines 1,3-Diphosphabutadiens mit nachfolgender Dimerisierung kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da während der Entstehung des Cubans **103** in der Reaktionslösung freies Phosphaalkin **89a** vorhanden ist. *Leininger* konnte zeigen, daß unter diesen Voraussetzungen eine Cubanbildung vollständig zugunsten der Bildung des Tetraphosphabishomoprismans unterdrückt wird [90]. In Anbetracht dieser Tatsachen erscheint der von mir vorgeschlagene Mechanismus eine sinnvolle Interpretation der NMR-spektroskopischen Beobachtungen darzustellen. Ein experimenteller Beweis für diesen Reaktionsverlauf kann jedoch nicht erbracht werden.

3.18 Darstellung von verschiedenartig substituierten 1,3,5-Triphosphabenzolen

Der Nachweis, daß es sich bei den Azaphosphametallacyclobutenen **91** um eine Zwischenstufe auf dem Weg zum Triphosphabenzol **89** handelt, konnte durch die Umsetzung von **91a** mit **89a** bereits zweifelsfrei gezeigt werden. Setzt man **91a/91b** mit den Phosphaalkinen **89b/89a** um, so sind neben den einheitlich substituierten Triphosphabenzolen **98a,b** erstmals auch die verschiedenartig substituierten Derivate **104a,b** darstellbar.



89, 91, 98, 104	a	b
R	^{t}Bu	1-Ad
R'	1-Ad	^{t}Bu

Das erhaltene Produktbild belegt unumstößlich, daß

a. **91a/91b** in die Bildung der unsymmetrisch substituierten Triphosphabenzole **104a,b,** einbezogen und

b. nach deren Bildung wieder als **91b/91a** in den katalytischen Prozeß zurückgeführt wird. In einer erneuten Reaktionssequenz entstehen nun die symmetrisch substituierten 1,3,5-Triphosphabenzole **98a,b.**

Trotz säulenchromatographischer Aufarbeitung kann eine Auftrennung beider Komponenten nicht erreicht werden. Der Nachweis der neuartigen Heteroarene **104a,b** gelingt eindeutig

durch die Analyse der aus den Gemischen erhaltenen ^{31}P-NMR-spektroskopischen Daten sowie der Massenspektren. In beiden Fällen wird der zugehörige Molekülionenpeak von **104a,b** neben den bekannten Benzolen **98a,b** nachgewiesen.

Für **104a,b** wird ein charakteristisches AB_2-Spinsystem (siehe Abbildung 10) mit den $^2J_{PP}$-Kopplungskonstanten von 6.2 und 7.9 Hz erhalten. Mit den ^{31}P-NMR-Resonanzen von δ = 235.4 und 235.2 ppm bzw. δ = 237.2 und 237.0 ppm reihen sich **104a,b** zwischen den reinen *tert*-Butyl- und 1-Adamantyl-Derivaten **98a,b** ein.

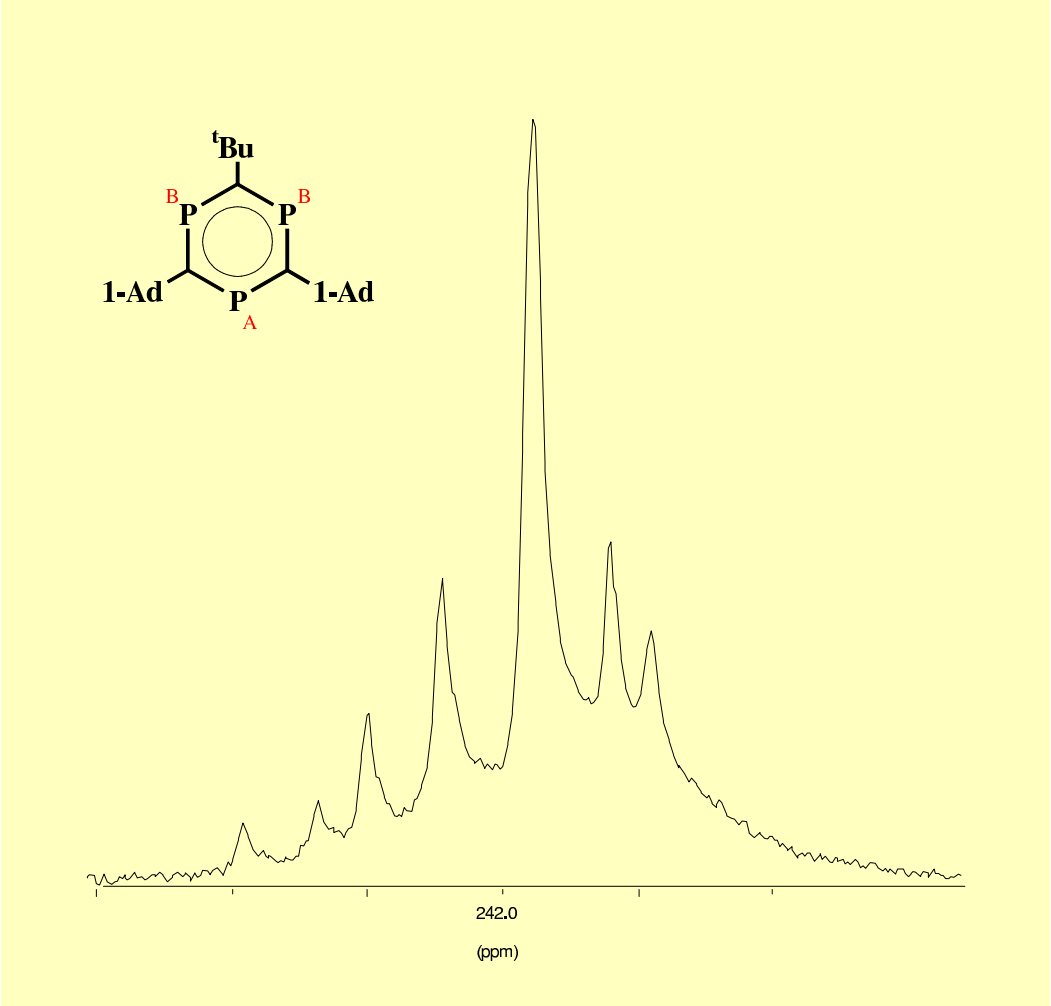
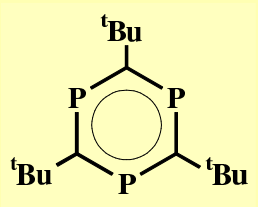
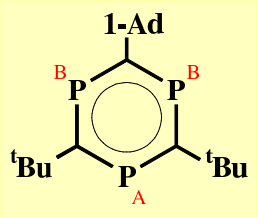
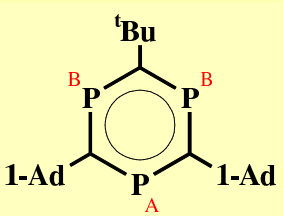
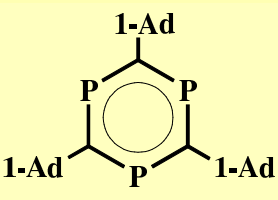


Abbildung 10 Hochaufgelöstes $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum von **104a.**

Die engere Verwandtschaft der Verbindungen **104a,b** zu den entsprechenden symmetrischen Derivaten **98b,a** dokumentiert sich ebenfalls in ihren chemischen Verschiebungen. So liegt

z.B. die Resonanz von **104b** auf Grund seines höheren *tert*-Butyl-Anteils deutlich näher bei **98a** als bei **98b**.

Tabelle 9 Vergleich der ^{31}P- NMR-Daten der Heteroarene **98a,b** und **104a,b**.

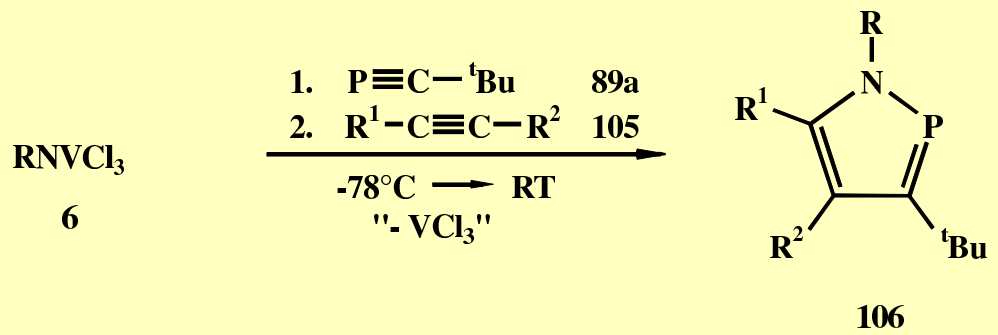
							
	98a		**104b**		**104a**		**98b**
$\delta(^{31}P)$*	232.6	P_A	235.2	P_A	237.2		238.2
		P_B	235.4	P_B	237.0		
$^2J_{PP}$**			7.9		6.2		
Lit.	[87]	hier		hier			[91]

*δ [ppm], ** J [Hz]

3.19 1,2-Azaphosphole

Nachdem die 1,2,4-Azaphosphavanadacyclobutene **91** ihre hohe Reaktionsbereitschaft gegenüber den ungesättigten Systemen **89** eindrucksvoll unter Beweis gestellt haben, stellt sich die Frage nach der Reaktivität gegenüber Acetylenen.

Bringt man die insitu erzeugten Metallacyclen **91a,b,c** mit Phenylacetylen (**105a**) bzw. **91a**, mit Tolan (**105d**) oder 2-Butin (**105e**) zur Reaktion, so wird eine quantitative Umsetzung zu den 1,2-Azaphospholen **106** beobachtet. Bei Einsatz des terminalen Acetylens **105a** verläuft die Reaktion regiospezifisch. Nach Entfernung aller unlöslichen Bestandteile und anschließender Kugelrohrdestillation lassen sich die Produkte **106** in bis zu 71%iger Ausbeute gewinnen.



106

6, 105, 106	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**
R	^{t}Bu	1-Ad	^{i}Pr	^{t}Bu	^{t}Bu
R^1	Ph	Ph	Ph	Ph	Me
R^2	H	H	H	Ph	Me

Im Falle des instabilen Metallacyclus **91c** wird das Acetylen **105a** vorgelegt und anschließend das Phosphaalkin **98a** zugesetzt. Diese Änderung in der Reaktionsführung hat keinen Einfluß auf das Produktbild und dient lediglich der Vermeidung der bereits beschrieben Folgereaktion von **91c** zum 1,2,5-Azadiphosphol **92c**. Eine Reaktion zwischen **6** und **105a** ist unter diesen Reaktionsbedingungen nicht zu beobachteten.

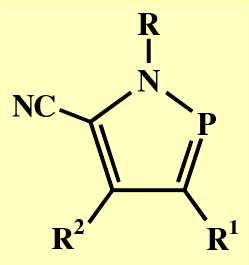
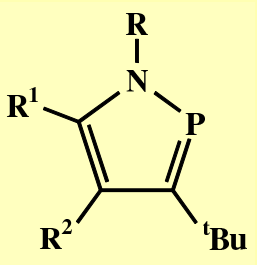
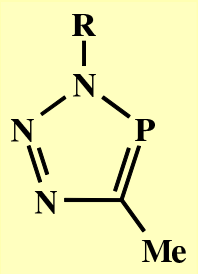
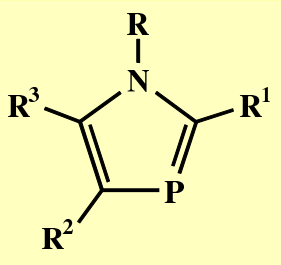
Mit Hilfe dieser Synthesestrategie gelingt es durch Variation der eingesetzten Vanadiumkomponente **6**, des Acetylens **105** und des Phosphaalkins **89** die Synthese der 1,2-Azadiphosphole, welches lediglich auf die reaktionsträgen 1,2-Azaphosphol-5-carbonitrile **108** und ein benzokondensiertes 1,2-Azaphosphol beschränkt war, auf eine breite Grundlage zu stellen [92, 93].

Aus den massenspektrometrischen und elementaranalytischen Daten geht eindeutig die allgemeine Zusammensetzung der Azaphosphole **106** aus je einem Äquivalent **98a** und **105** sowie dem Imido-Fragment von **6** hervor.

Im $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum wird für **106** jeweils ein Signal zwischen 182.2 - 168.8 ppm erhalten. Wie der Vergleich mit **108** und **109** zeigt, liegen sie mit diesen Verschiebungen in einem typischen Bereich für Heterophosphole mit einem $\lambda^3\sigma^2$-Phosphoratom, dem ein N- und

C-Atom direkt benachbart ist. Dieser Bereich ist gegenüber den isomeren 1,3-Azaphospholen **110** deutlich tieffeldverschoben.

Tabelle 10 Vergleich der ^{31}P- NMR-Daten der Heteroarene **106, 108 - 110**.

				
	108	**106**	**109**	**110**
δ(^{31}P)*	223-205	182.2-168.8	184-169	120-90
Lit.	[92]	hier	[93]	[94]

*δ [ppm]

In den ^{13}C{^{1}H}-NMR-Spektren ist das C-3-Signal (δ = 180.6 - 173.6 ppm) anhand seiner Aufspaltung in ein Dublett durch den direkt benachbarten Phosphor und der daraus resultierenden großen $^{1}J_{PC}$-Kopplung besonders leicht zu identifizieren. Analog zu den Heterophospholen **108** ist diese ^{31}P-Kopplung vergleichsweise groß ($^{1}J_{PC}$ = 44.1 - 40.7 Hz), zum nächsten Ringkohlenstoffatom C-4 ($^{2}J_{PC}$ = 6.0-5.1 Hz) vergleichsweise klein. Noch kleiner ist die $^{2}J_{PC}$-Kopplung über den Stickstoff zu C-5, die zwischen 2.5-0 Hz liegt. Diese unterschiedlichen Kopplungskonstanten der Ringkohlenstoffatome müssen als strukturbestimmend angesehen werden und sind nur mit der Anordnung in einem 1,2-Azaphosphol in Einklang zu bringen.
Die NMR-spektroskopischen Daten der Ringsubstituenten in **106** sind nur wenig aussagekräftig und können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

Die ^{1}H-NMR-Verschiebungen der ringständigen Wasserstoffatome (δ = 6.77-6.72 ppm) in **106a-c** liegen in dem für Azaphosphole allgemein üblichen aromatischen Bereich. Da in diesen Fällen ausschließlich eine Resonanz detektiert wird, verläuft die Bildung von **106a-c**

regiospezifisch. Die $^3J_{PH}$-Kopplungen von 7.1-6.0 Hz, welche in guter Übereinstimmung mit den entsprechend substituierten 1,2-Azaphospholen **108** stehen, geben zwar einen Hinweis auf die Bildung der Regioisomeren **106a-c,** jedoch ist dieser Sachverhalt anhand fehlender Vergleichsdaten NMR-spektroskopisch nicht präzise zu klären.
Sämtliche weiteren Alkyl-/Aryl-Substituenten treten in den für sie charakteristischen Bereichen in Resonanz und zeigen die erwarteten Kopplungen [92]. Sie bestätigen lediglich die allgemeine Zusammensetzungen und liefern keine weiteren Informationen zur Strukturaufklärung, weshalb auf sie nicht weiter eingegangen werden soll.

Zur zweifelsfreien Klärung der Regiochemie wurde eine Kristallstrukturanalyse von **106a** angefertigt. Geeignete Einkristalle erhält man durch Kristallisation aus Toluol bei -78°C. Der Heterocyclus **106a** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$ und stellt das bislang einzige durch Kristallstrukturanalyse charakterisierte 1,2-Azaphosphol dar.

Tabelle 11 Ausgewählte Kristallstrukturdaten von **106a** (Standardabweichungen in Klammern).

Bindungslängen [pm]			
P-C7	171.3 (5)	**P-N**	172.8 (4)
C7-C9	139.5 (6)	**C7-C8**	152.0 (6)
C9-C2	137.2 (6)	**C2-C4**	148.5 (6)
C2-N	137.7 (5)	**N-C10**	151.5 (5)

Bindungswinkel [°]			
N-P-C7	91.5 (2)	**C8-C7-C9**	124.5 (4)
P-C7-C9	109.7 (4)	**C9-C2-C4**	121.5 (4)
C7-C9-C2	115.3 (4)	**C4-C2-N**	127.4 (4)
C9-C2-N	111.2 (4)	**C2-N-C10**	126.1 (4)
C2-N-P	112.3 (3)	**C10-N-P**	121.6 (3)
P-C7-C8	125.7 (3)		

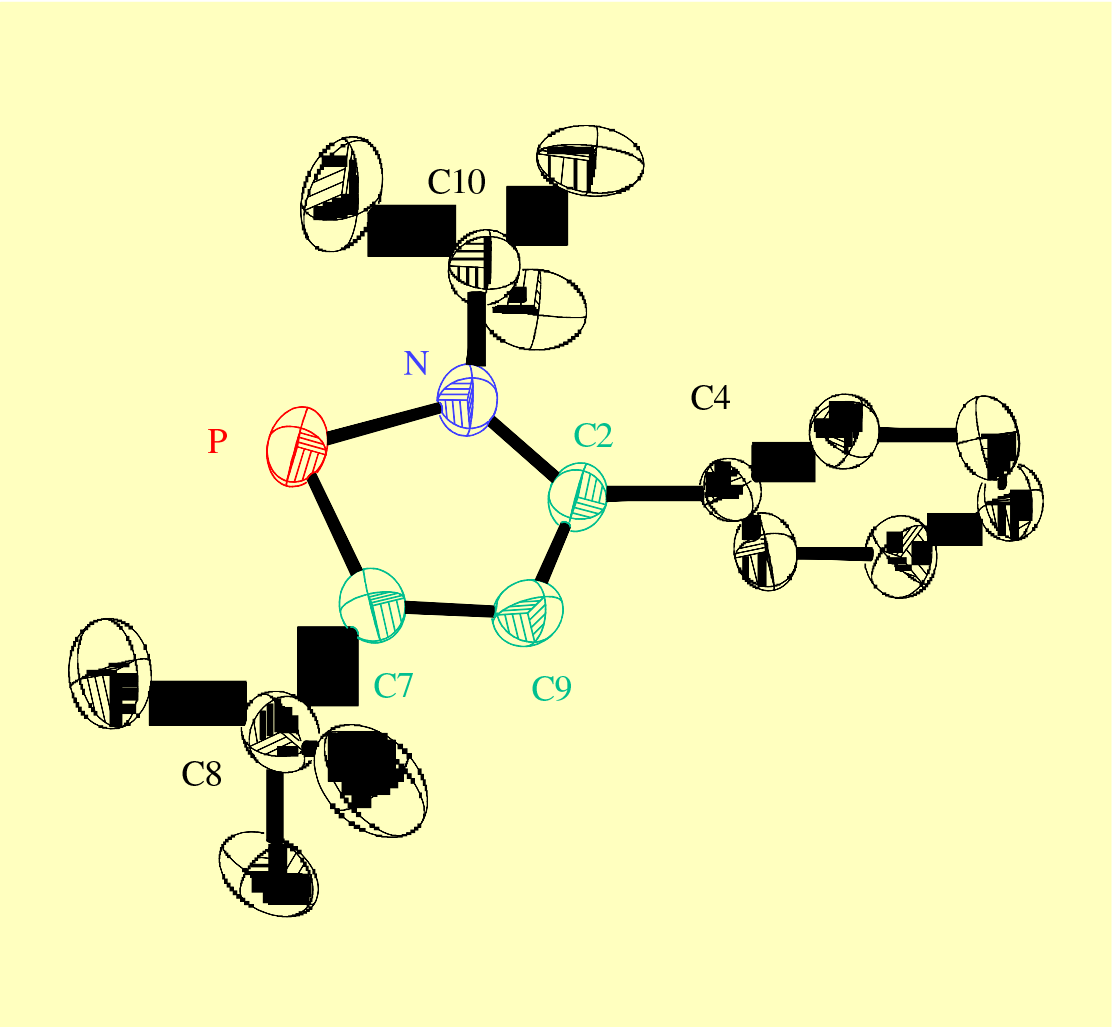
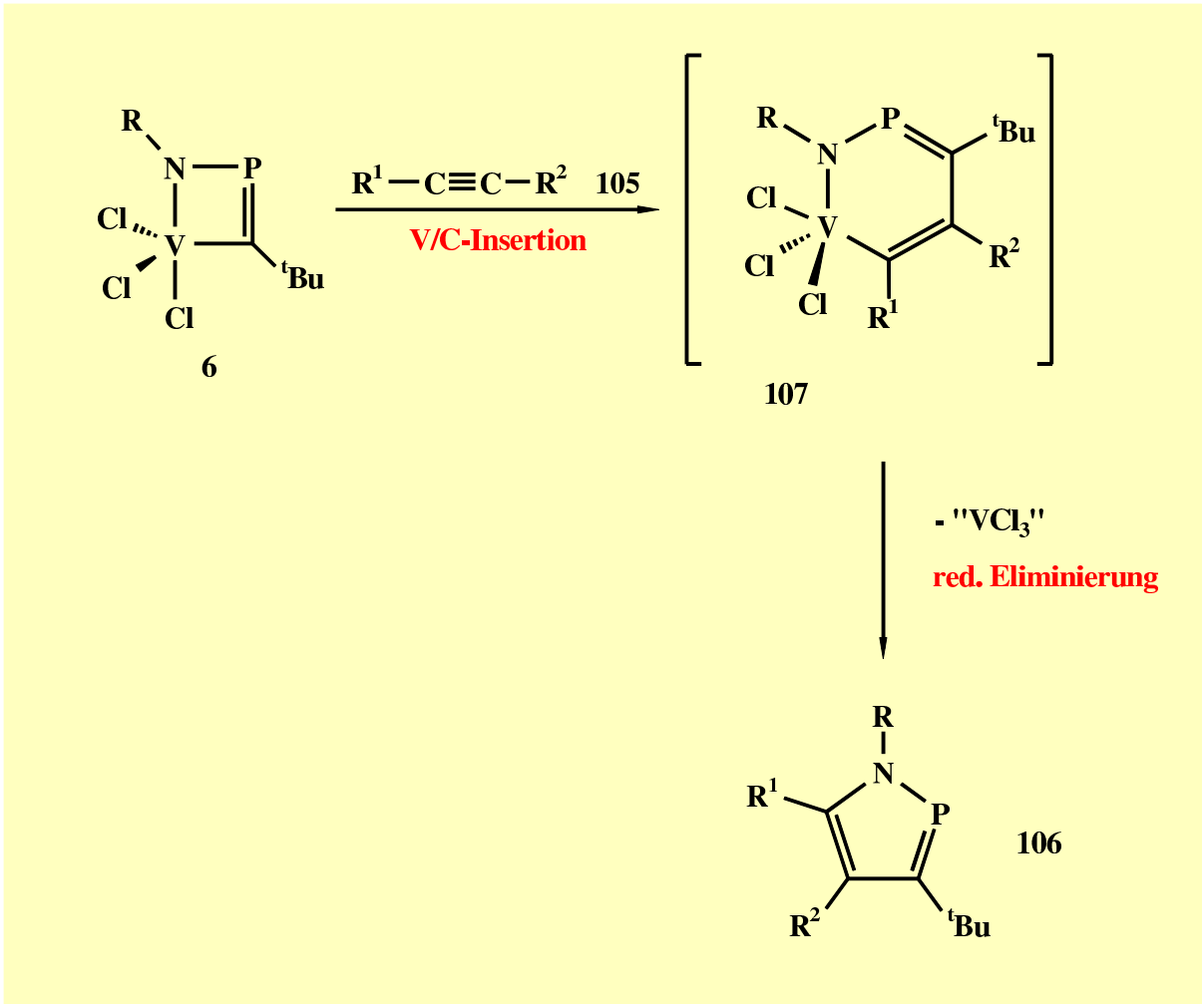


Abbildung 11 Molekülstruktur von **106a** im Kristall (XP-Plot).

Aus Abbildung 11 geht zweifelsfrei hervor, daß es sich im Falle von **106a** um das 5-phenylsubstituierte Regioisomer handelt, wie bereits seitens der spektroskopischen Daten vermutet wurde. Das zentrale Strukturmerkmal von **106a** bildet der planare Fünfring. Definiert man eine Least-Square-Ebene durch N, P, C7, C9, C2, so ergibt sich eine mittlere Abweichung von lediglich 0.34 pm. Die vom Phenylsystem aufgespannte Ebene steht mit einem Winkel von 85.8° annähernd senkrecht zu dieser. Erwartungsgemäß liegen die Bindungsabstände der Ringatome zwischen den entsprechenden Einfach- und Doppelbindungen, und stehen in guter Übereinstimmung mit Bindungen in vergleichbaren Heterophospholen [61]. Sowohl die Planarität des Fünfrings, als auch die Bindungsabstände belegen die Aromatizität des Heterocyclengerüstes.

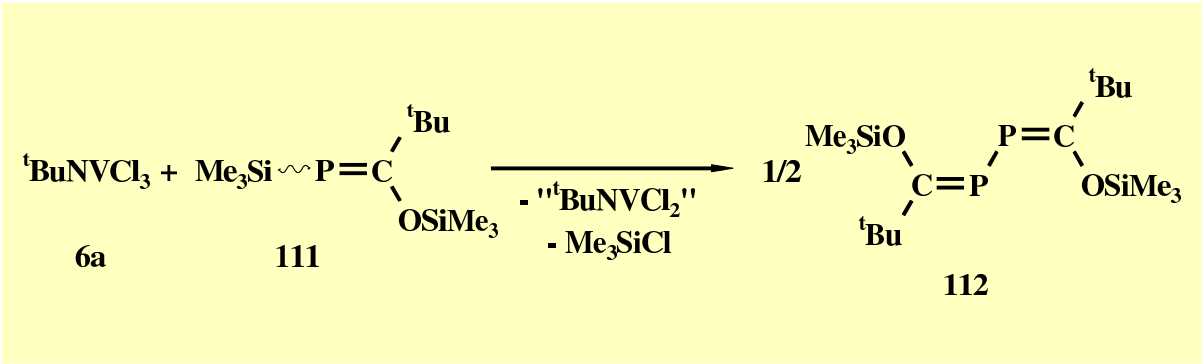
Die Bildung der 1,2-Azaphosphole **106** kann folgendermaßen interpretiert werden. Das Acetylen **105** insertiert unter Ringerweiterung in die bereits polarisierte V-C-Bindung von **6**, analog zur Phosphaalkininsertion bei der Triphosphabenzolsynthese, unter Bildung des sechsgliedrigen Heterocyclus **107**. Im Falle des terminalen Acetylens **105a** erfolgt diese Insertion regiospezifisch, wobei der sterisch aufwendigere Rest R^1 im gebildeten Intermediat **107** an dem Kohlenstoffatom sitzt, welches direkt an das Metall gebunden ist. In einer nachfolgenden reduktiven Eliminierung von VCl_3 wird das 1,2-Azaphosphol **106** freigesetzt.



3.20 Reaktionen von Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (6a) mit dem Phosphaalken 111

Während der Imidovanadium-Komplex **6a**, wie in 3.14 gezeigt, mit Phosphaalkinen **89** in einer [2+2]-Cycloaddition unter Bildung der Metallacyclen **91** reagiert und mit überschüssigem Cycloadditionpartner die 1,3,5 Triphosphabenzole **98** bildet, erhebt sich nun zwangsläufig die Frage nach der Reaktivität gegenüber der Phosphaalkinvorstufe **111**[108].

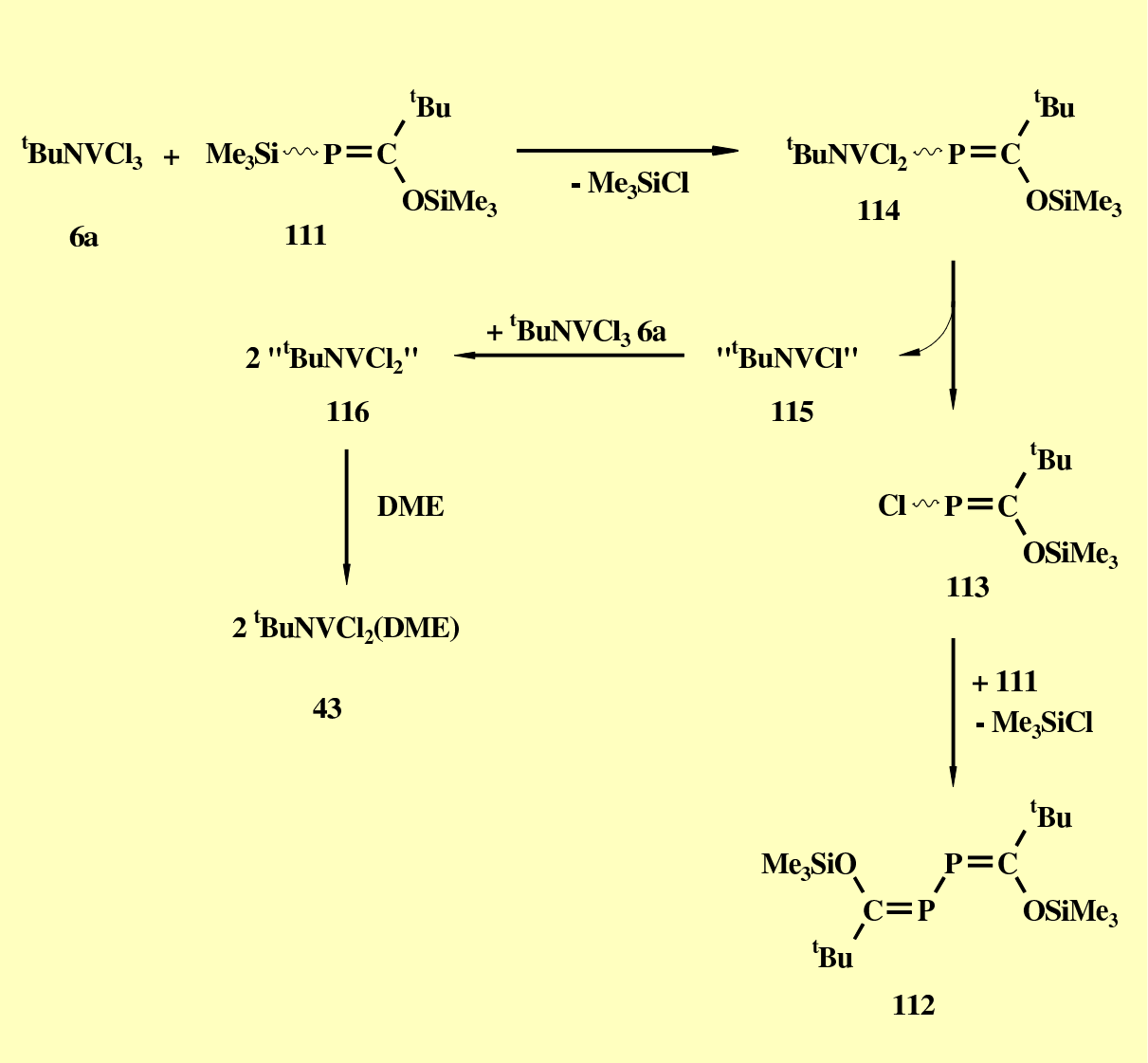
Versetzt man eine Lösung von **6a** in Toluol mit einer äquimolaren Phoaphaalken-Toluol-Lösung, so kommt es während 24 stündiger Reaktionszeit zur quantitativen Bildung des bekannten 2,3-Diphosphabutadiens **112** [95]. Diese Verbindung kann nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als weißer Feststoff isoliert werden.



Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß die Bildung von **112** über das Appelsche Phosphaalken **113** erfolgt [95]. Dies ist um so überraschender, da die gezielte Umsetzung beider Phosphaalkene **111/113** zu **112** bei einer Temperatur von 150°C beschrieben wird. Eine vanadiumhaltige Zwischenstufe ist während der Reaktion nicht nachzuweisen. Das formal gebildete "^{t}BuNVCl$_2$" wird durch Zugabe des Komplexbildners DME als vierwertiger Imidovanadium-Komplex **43** nachgewiesen.

Der einleitende Schritt dieser Reaktion ist sicherlich die nukleophile Substitution eines Chloro-Liganden in **6a** unter Genese von **114**. **114** bildet unter reduktiver Eliminierung von Imidovanadiummonochlorid **115** das chlorierte Phosphaalken **113**, welches unter Trimethylchlorsilanabspaltung mit einem zweiten Äquivalent **111** zum 2,3-Diphosphabutadien **112** abreagiert. Eine solche reduktive Zersetzung einer Vanadium(V)-Verbindung mit einer Vanadium-Phosphor-Bindung, die nicht durch sterisch aufwendige

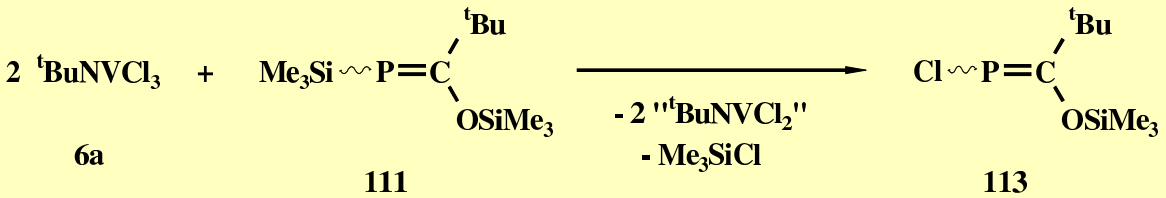
Substituenten am Metall stabilisiert wird, ist nicht ungewöhnlich und wurde in unserem Arbeitskreis oftmals beobachtet [52].



Das in einer Redoxreaktion entstandene Chloro-*tert*-butylimidovanadium(III) **115** erzeugt in einer Komproportionierungsreaktion mit **6a** das Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (**116**), welches als DME-Addukt **43** nachgewiesen wird.

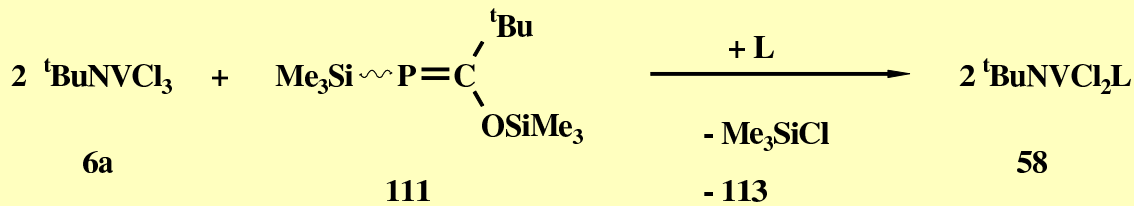
Trotz eingehender Untersuchungen konnte keine Erklärung für die bei Raumtemperatur ablaufende Bildung von **112** gefunden werden. *Mack* beobachtete dieses Phänomen ebenfalls bei seinen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **111** gegenüber insitu erzeugtem 2,4-Di-*tert*-butyl-1,3-diposphet aus einem Zirkonkomplex und C_2Cl_6 [82].

Die Umsetzung von zwei Äquivalenten **6a** mit dem silylsubstituierten Phosphaalken **111** verdeutlicht, daß tatsächlich das bekannte Chlorphosphaalken **113** in dieser Reaktionssequenz gebildet wird.



In der selektiv verlaufenden Reaktion wird als phosphorhaltige Komponente ausschließlich die Bildung von **113** beobachtet. In Analogie zur 1:1-Umsetzung kann das gebildete Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (**116**) wiederum als DME-Addukt **43** nachgewiesen werden. Die Stöchiometrie der Reaktion belegt zweifelsfrei, daß ein Äquivalent für die Chlorierung von **111** und ein zweites Äquivalent für den Redoxprozeß der primär gebildeten Vanadiumkomponente **115** benötigt wird.

Durch die Variation des Komplexbildners lassen sich die durch direkte Reduktion von **6a** nicht zugänglichen Imidovanadium(IV)-Komplexe **58a,b** in guten Ausbeuten darstellen.

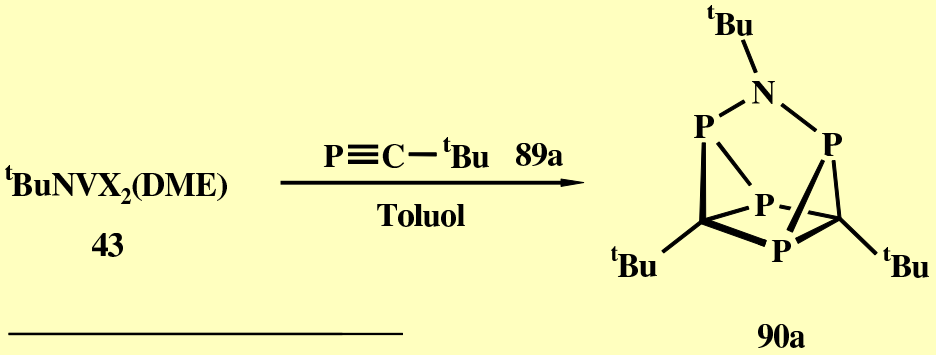


58	a	b
L	$(Py)_2$	TMEDA

3.21 Azatetraphosphaquadricyclane

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Regitz* konnten durch die Umsetzung der Phosphaalkine **89a,b** mit dem DME-Addukt **43a** erstmals die neuartigen Quadricylane **90a,b** dargestellt werden [86]. Während *Nachbauer* sich mit der Charakterisierung und Folgechemie der Käfigverbindungen beschäftigte[70], stand für mich primär die Frage der Bildung und somit die Reaktivität der Metall-Mehrfachbindung im Vordergrund.

Die Umsetzung des Dibromids **43b** mit vier Äquivalenten *tert*-Butylphosphaalkin **89a** führt ebenfalls zur Bildung des Azatetraphosphaquadricyclans **90a.** Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann **90a** in einer vergleichbaren Ausbeute erhalten werden. Der Austausch der Halogen-Liganden in **43** besitzt somit keine Auswirkung auf dessen Reaktionsverhalten.



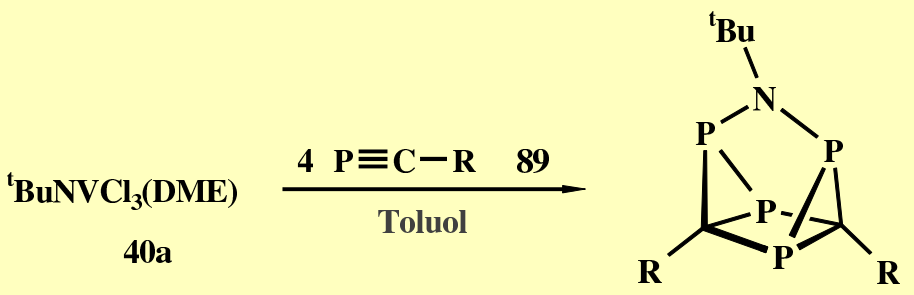
90a

43	**a**	**b**
X	Cl	Br
Ausb. 90a [%]	54	57

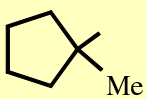
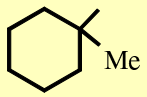
Die ^{31}P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle beider Reaktionen läßt jedoch keine Rückschlüsse über intermediäre Zwischenstufen auf dem Weg zu **90a** zu. In der Reaktionslösung sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten lediglich das Edukt **89a** bzw. das Produkt **90a** nachweisbar. Dies ist auf die weitgehende heterogene Reaktionführung (**43** in Toluol praktisch unlöslich) und das paramagnetsiche Verhalten von **43** zurückzuführen.

Die Bildung von **90** bei der Triphosphabenzoldarstellung gab jedoch Anlaß zur Hoffnung, durch geeignete Variation der Vanadiumkomponente, diese Reaktion in den Bereich der diamagnetischen Vanadium(V)-Verbindungen übertragen zu können. Als geradezu prädestiniert erschien mir hierfür die Vorstufe von **43a**, das diamagnetische DME-Addukt von **6a**.

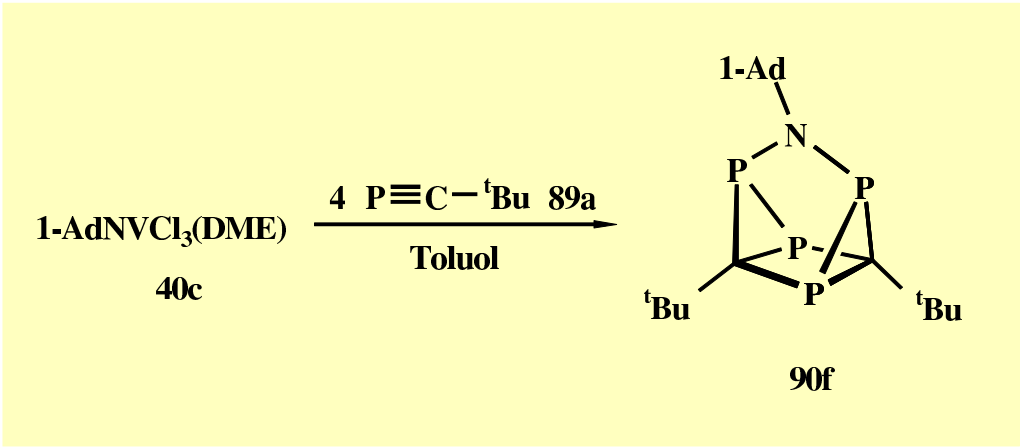
Setzt man **40a** mit den Phosphaalkinen **89a,b** um, so lassen sich nach üblicher Aufarbeitung die bekannten Quadricyclane **90a,b** in verbesserten Ausbeuten gewinnen. *Peters* konnte durch die Modulation von **89** nach diesem Verfahren die bisher unbekannten Quadricyclane **90c-e** darstellen [86].



90

89, 90	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**
R	^{t}Bu		^{t}Pent		

In Analogie zur freien Lewis-Säure **6a** wird bei der Variation der Reste R am Heteroalkin **89** erneut die Bildung eines Nebenproduktes beoachtet. Es handelt sich diesmal jedoch um die entsprechenden 1,3,5-Triphosphabenzole **98b-e** [86]. Einen vergleichbaren Effekt ruft die Änderung der Restes R' am Imido-Liganden der Vanadiumverbindung hervor, wie sie exemplarisch bei der Umsetzung des DME-Adduktes **40c** mit **89a** unter Bildung des 1-Adamantyl-N-substituierten Quadricyclans **90f** beobachtet wird.



Die hochaufgelösten $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektren der Tetracyclen **90a,b** und **f** zeigen ein charakteristisches AA'XX'-Spinsystem. Dem A-Teil wird der Signalsatz bei tiefem Feld zugeordnet, was auf die entschirmende Wirkung des Stickstoffs zurückzuführen ist. Diese Zuordnung steht in guter Übereinstimmung mit der Signalverbreiterung im A-Teilspektrum, die durch die Nachbarschaft von P^{A} und $P^{A'}$ zum N-Atom bedingt ist.

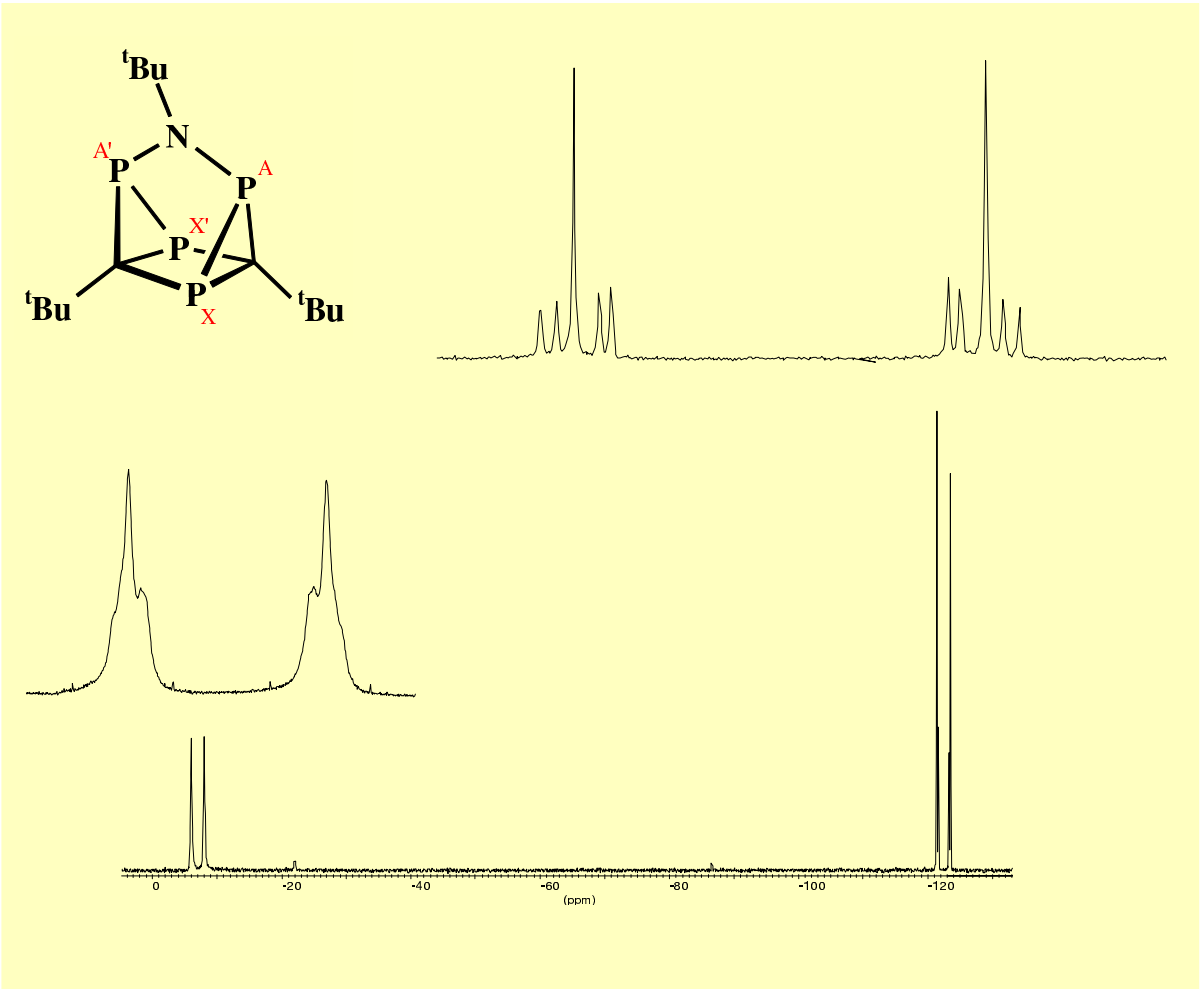
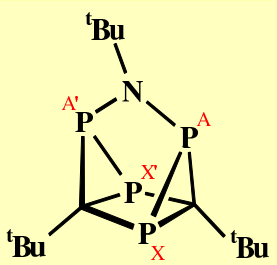
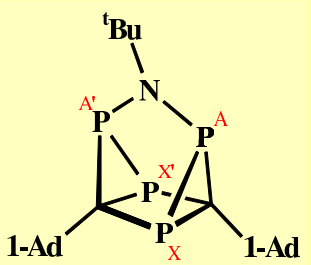
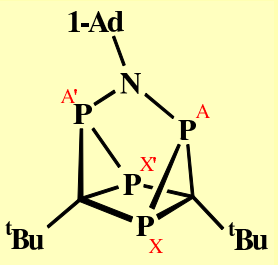


Abbildung 12 Hochaufgelöstes $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum von **90a**.

Die J_{pp}-Kopplungskonstanten lassen sich dennoch aus dem gut aufgelösten X-Teil ableiten (Tabelle 12). Charakteristisch für ein AA'XX'-Spinsystem ist die chemische Äquivalenz der Kerne A und A' bzw. X und X' [50]. Im Falle der Quadricyclane **90** gilt diese Voraussetzung nur, wenn in Lösung eine schnelle Inversion am Stickstoff stattfindet und somit eine C_2-Symmetrie vorgetäuscht wird.

Tabelle 12 Charakteristische NMR-Daten der Heterocyclen **90a,b** und **f**.

				
		90a	**90b**	**90f**
$\delta(^{31}P)$*	**$P^A/P^{A'}$**	- 7.4	- 14.9	-13.5
	$P^X/P^{X'}$	-123.0	- 129.3	-124.8
$J_{AX} = J_{A'X'}$**		163.7	162.5	161.0
$J_{AA'}$**		22.3	22.6	21.5
$J_{XX'}$**		5.7	4.7	5.8
$J_{AX'} = J_{A'X'}$**		2.3	1.7	1.9
$\delta(^{13}C\{^1H\})$*	**C-Gerüst**	28.8-31.7	30.0-32.9	29.8-31.7

*δ [ppm], ** J [Hz]

Diese Tatsache erfordert eine Neubewertung der ^{1}H-NMR-Daten von **90a**. Bei denen von *Nachbauer* auf Grund des damaligen Kenntnisstandes als zwei Singulett interpretierten Signalen bei δ = 1.00 und 0.99 ppm für die *tert*-Butylgruppen handelt es sich in Wirklichkeit um eine Dublett mit einer $^4J_{PH}$-Kopplung von 1.2 Hz zu einem benachbarten P-Kern. Die Resonanz bei δ = 1.53 ppm ($^4J_{PH}$ = 0.9 Hz), die der N-ständigen *tert*-Butylgruppe zugeordnet wird, ist infolge der chemischen Äquivalenz der P-Kerne A/A' als echtes Triplett zu deuten.

Die Interpretation der $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von *Nachbauer* geht konform mit dieser Betrachtung. Für die quartären und primären Kohlenstoffatome der äquivalenten *tert*-Butylgruppen wird jeweils nur ein Signal erhalten. Auf die vollständige Interpretation des ^{13}C-Spektrums von **90a** wird hier verzichtet und auf die Dissertation von *Nachbauer* verwiesen [70].

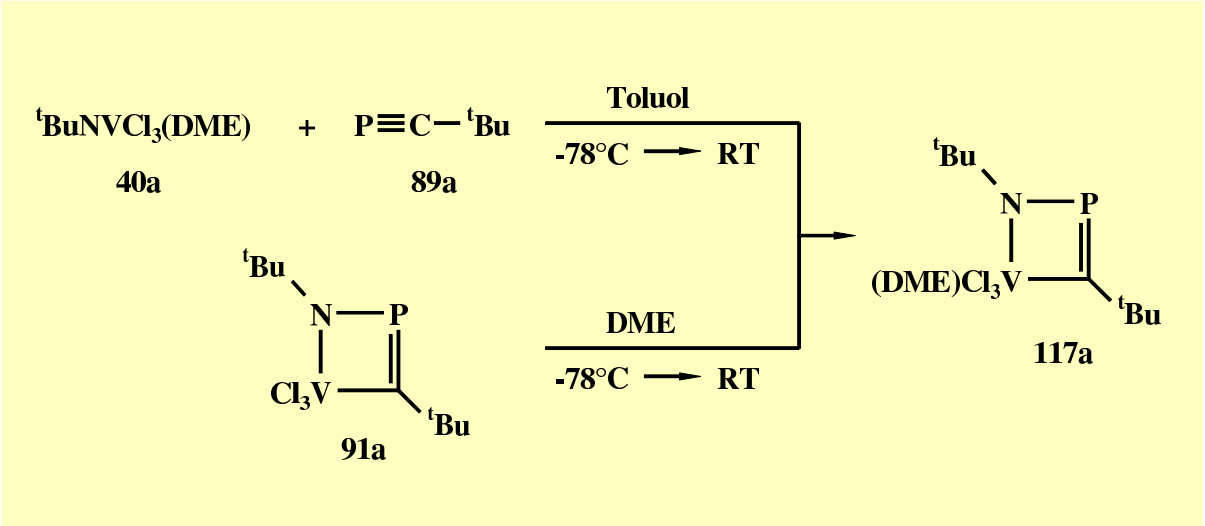
Wie die explizite Gegenüberstellung der charakteristischen NMR-Daten von **90a,b,f** zeigt, führen die unterschiedlichen Substitutionsmuster erwartungsgemäß nur zu geringfügigen Änderungen in den ^{31}P-NMR-spektroskopischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (sowohl die große $^1J_{PP}$-, als auch die kleineren $^2J_{PP}$-Kopplungskonstanten liegen im typischen Bereich vergleichbarer Polycyclen [70, 82, 96, 97]). Dieser Effekt dokumentiert sich ebenfalls in den $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektren. Die Gerüst-Kohlenstoffatome der drei Quadricyclane **90a,b,f** treten bei praktisch gleichem Feld in Resonanz und werden als breites Multiplett detektiert. Für die *tert*-Butyl- und 1-Adamantyl-Substituenten werden Signale in den typischen Bereichen erhalten. Das ^1H-NMR-Spektrum von **90f** ist nur wenig aussagekräftig. Entsprechend seinem Substitutionsmuster wird für die zwei *tert*-Butylgruppen bei δ = 1.12 ppm ein Dublett mit einer $^4J_{PH}$-Kopplung von 1.2 Hz erhalten. Die Protonen des 1-Adamantylrestes treten als Multipletts zwischen δ = 1.54-2.38 ppm in Resonanz.

3.22 Mechanistische Interpretation der Azatetraphosphaquadricyclanbildung

Bedingt durch das Fehlen einer Nebenreaktion erweist sich das all-*tert*-Butyl-substituierte System **40a/89a** als ideal zur Aufklärung des allgemeinen Bildungsmechanismus der Quadricyclane **90**. Bereits die $^{31}P/^{51}V$-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **40a** mit **89a** erlaubt den Nachweis dreier Intermediate **117**, **118** und **120**.

Die Absicherung dieser NMR-spektroskopischen Ergebnisse gelingt durch die nachfolgend beschriebenen Experimente.

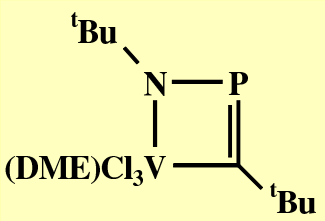
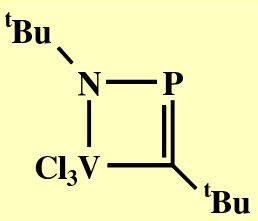
Setzt man das DME-Addukt **40a** bei tiefen Temperaturen mit nur einem Äquivalent **89a** um, so wird spezifisch (NMR-spektroskopisch) die Bildung des Metallacyclus **117a** beobachtet. Zum gleichen Ergebnis führt die Reaktion des stabilen Azaphosphavanadacyclobutens **91a** mit einem Äquivalent Dimethoxyethan.



117a entzieht sich jedoch bei Entfernung des Lösungsmittels unter unspezifischer Zersetzung der Isolierung. Dieser Zersetzungsprozeß tritt ebenfalls in Lösung ein, unter Bildung eines unlöslichen Feststoffes und einer paramagnetischen braunen Lösung.

Die Gegenüberstellung der NMR-spektroskopischen Daten von **117a** und **91a** belegen deutlich die große Verwandtschaft beider Metallacyclen (Tabelle 13). Auf Grund der nahezu übereinstimmenden ^{31}P-NMR-spektroskopischen Verschiebungen kann davon ausgegangen werden, daß in **117a** ebenfalls eine Phosphaalkeneinheit mit inverser Elektronendichte in Analogie zu **91a** vorliegt. Trotz der geringe Differenz der chemischen Verschiebungen der Komplexe **117a** und **91a** im ^{51}V-NMR-Spektrum ist die erhöhte Halbwertsbreite des ^{51}V-NMR-Signals von **117a** ein typisches Phänomen, welches durchweg bei der Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts beobachtet wird und dient als eindeutiges Indiz für die Koordination des DME-Liganden in **117a** [10, 12, 20, 23].

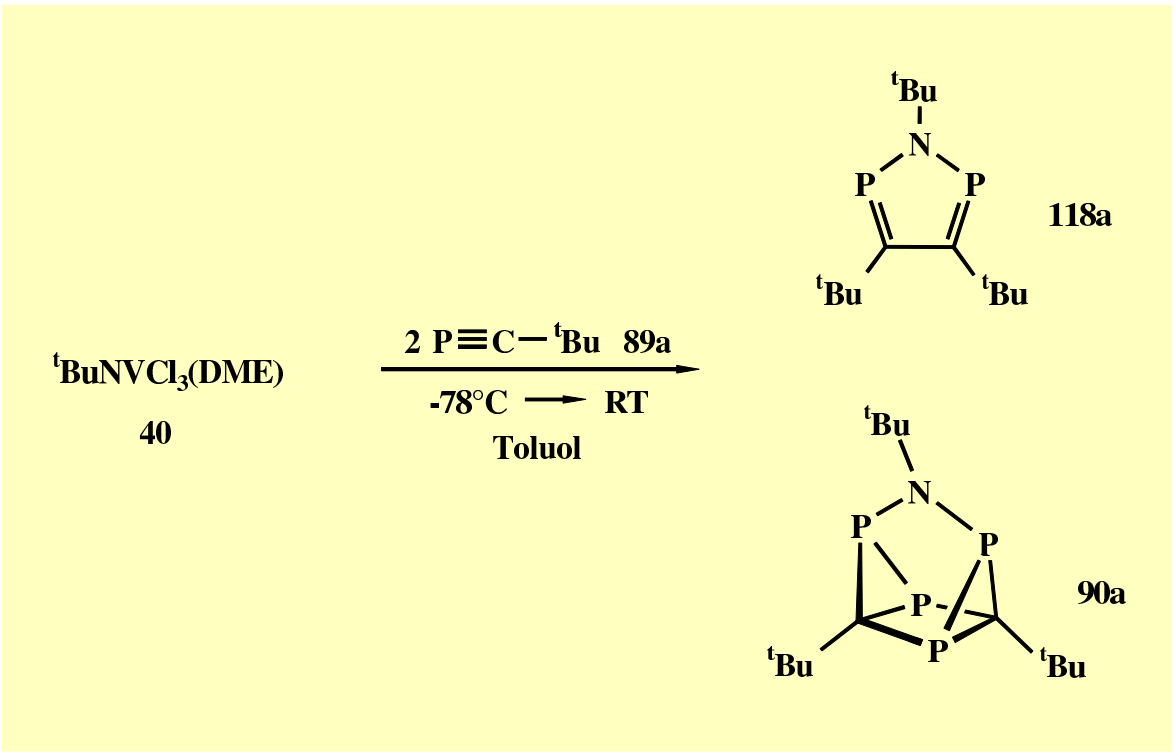
Tabelle 13 ^{31}P- und ^{51}V-NMR-Daten der Metallacyclobutene **117a** und **91a.**

		
	117a	**91a**
$\delta(^{31}P)$*	- 73.0	- 73.0
$\delta(^{51}V)$*	307	310
$\Delta\nu_{1/2}$**	209	367

*δ [ppm], ** [Hz]

Die Umsetzung von **117a** mit überschüssigem Phosphaalkin **89a** unter Bildung des Quadricyclans **90a** zeigt, daß es sich bei **117a** nicht um den basenfreien Metallacyclus **91a** handelt. Das entsprechende 1,3,5-Triphosphabenzol **98a** wird nicht nachgewiesen.

Verändert man, unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen, die Stöchiometrie der Reaktion von **40a** und **89a** auf 1:2 und entfernt das Solvens und noch nicht umgesetztes **89a,** so wird nach adäquater Aufarbeitung ein nicht auftrennbares Gemisch aus **90a** und dem 1,2,5-Azadiphosphol **118a** erhalten. **118a** stellt den ersten Vertreter dieses bisher unbekannten heterocyclischen Systems dar.



Die Struktur von **118a** ergibt sich präzise aus den NMR-spektroskopischen-Daten, welche aus dem Gemisch von **90a** und **118a** ermittelt werden.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum treten die Protonen der N-ständigen *tert*-Butylgruppe als Triplett mit einer Kopplung von 0.9 Hz bei δ = 1.59 ppm in Resonanz. Dieses Aufspaltungsmuster bedingt zwei magnetisch Äquivalente P-Atome in Nachbarstellung zum N-Atom. Für die *tert*-Butylgruppen der ursprünglichen Phosphaalkineinheiten wird ein Dublett mit einer $^{4}J_{PH}$-Kopplung von 3.0 Hz erhalten. Beide Spinsysteme stehen in einem relativen Integrationsverhältnis von 1:2 und liefern somit die allgemeine Zusammensetzung von **118a** aus zwei Teilen **89a** und dem *tert*-Butylimido-Liganden von **40.** Das Aufspaltungsmuster und das Integrationsverhältnis ist nur mit der vorgeschlagen 1,2,5-Azadiphospholstruktur von **118a** in Einklang zu bringen.

Konform mit dieser Interpretation ist die Detektion nur eines Singuletts im ^{31}P-NMR-Spektrum von **118a** bei δ = 285.8 ppm. Dieses Signal bei tiefem Feld belegt ferner das Vorliegen zweier magnetisch äquivalenter $\lambda^{3}\sigma^{2}$-Phosphoratome in **118a**.

Eindeutig konstitutionsbestimmend sind die $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten von **118a**. So ist das als Doppeldublett auftretende Signal bei δ = 180.7 ppm den beiden magnetisch äquivalenten Ringkohlenstoffen C-3/C-4 des Heterocyclus zuzuweisen. Wie aus den unterschiedlichen Kopplungskonstanten von 47.5 und 11.4 Hz resultiert, haben C-3/C-4 zwei Phosphorkerne in Nachbarschaft, wobei einer der P-Kerne direkt an das entsprechende Kohlenstoffatom gebunden ist. Folglich wird für das quartäre Kohlenstoffatom der C-ständigen *tert*-Butylgruppen ebenfalls ein Doppeldublett mit einer großen $^2J_{PC}$-Kopplung von 27.2 Hz und einer kleinen $^3J_{PC}$-Kopplung von 1.7 Hz bei δ = 37.6 ppm erhalten. Deren Methylkohlenstoffe liefern durch die Kopplung mit dem am nächsten benachbarten P-Atom nur noch ein Dublett bei δ = 35.3 ppm. Für die Kohlenstoffatome der N-ständigen *tert*-Butylgruppe wird in Analogie zum ^1H-NMR-Spektrum jeweils ein Triplett bei δ = 59.4 und 34.9 ppm mit Kopplungskonstanten von $^2J_{PC}$ = 12.7 und $^3J_{PC}$ = 9.3 Hz erhalten. Dieses Aufspaltungsmuster kann nur durch zwei direkt an das Ring-N-Atom gebundene Phosphorkerne herrühren und liefert unumstößlich den abschließenden Strukturbeweis für **118a**.

Gibt man zu dem Gemisch von **118a** und **90a** bei Raumtemperatur Phosphaalkin **89a** im Überschuß, so reagiert **118a** erwartungsgemäß zu **90a**. Eine Beteiligung des Übergangsmetalls nach der Azadiphospholbildung an der weiteren Reaktionsequenz kann auf diese Weise ausgeschlossen werden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß die Bildung von **90a** über das Intermediat **120a** erfolgt, welches jedoch auf Grund seiner geringen Stabilität nicht isolierbar ist. Aufgrund der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Daten wird für **120a** eine Azatriphosphanorbornadienstruktur vorgeschlagen.

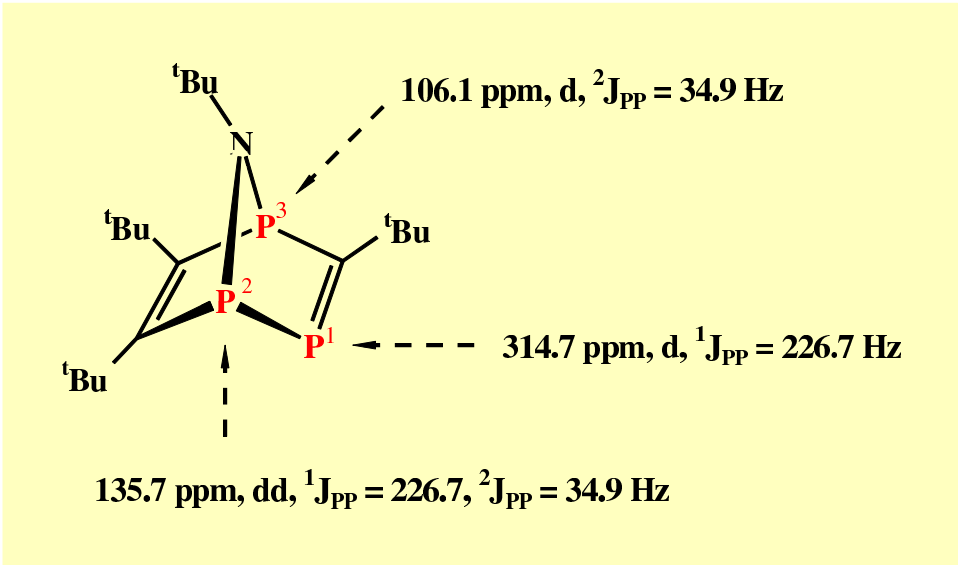


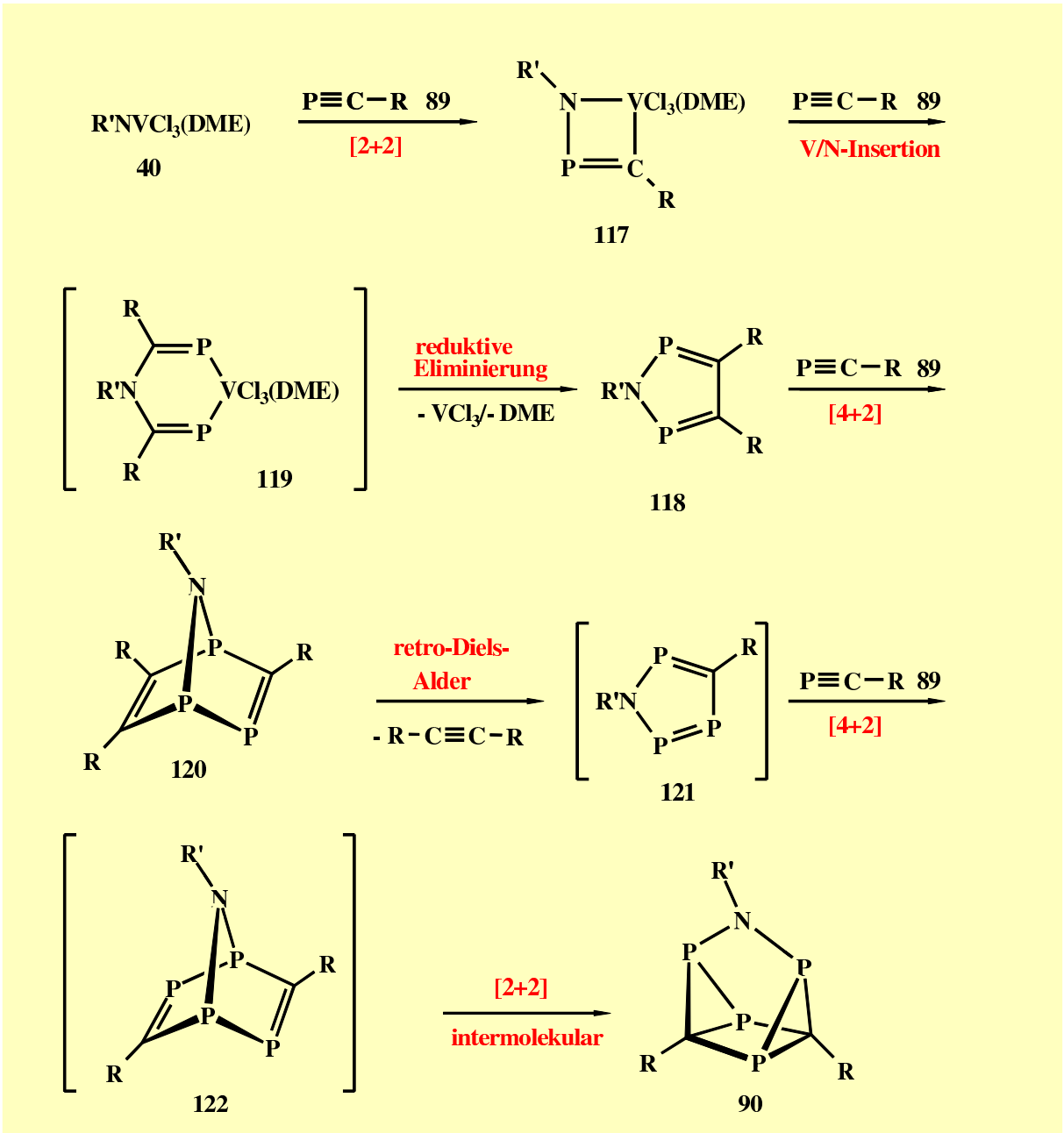
Abbildung 13 $^{31}P\{^{1}H\}$-NMR-Daten von **120a**

Die drei Signale im $^{31}P\{^{1}H\}$-Spektrum belegen die Bildung eines Intermediates mit drei magnetsich inäquivalenten P-Kernen. Das Dublett bei δ = 314.7 ppm ist zweifellos einer Phosphaalkeneinheit zuzuordnen [61]. Die Größe der $^{1}J_{PP}$-Kopplungskonstante von 226.7 Hz deutet auf die direkte Wechselwirkung mit dem benachbarten P-2-Atom hin. Die beiden Brückenkopf-P-2/3-Kerne treten bei deutlich höherem Feld in Resonanz. Bedingt durch die Aufspaltung in ein Doppeldublett mit einer großen und kleineren Kopplung (226.7 und 34.9 Hz) handelt es sich bei dem Signal (δ = 135.7 ppm) um das zur Phosphaalkeneinheit benachbarte P-2-Atom. Das Dublett bei höchstem Feld δ = 106.1 ppm wird dem zweiten Brückenkopf P-3 zugeordnet und steht mit einer $^{2}J_{PP}$-Kopplungskonstanten von 34.9 Hz in Spinwechselwirkung mit P-2. In Übereinstimmung mit der Tatsache das **118a** eine Vorstufe des Quadriyclans **90a** darstellt, erscheint die vorgeschlagene Azatriphosphanorborna-dienstruktur für **118a** nahezu gesichert.

Auf Grund der nachgewiesenen Zwischenstufen läßt sich für die Bildung der Azatetraphosphaquadricyclane **90** folgender allgemeingültiger Mechanismus formulieren.

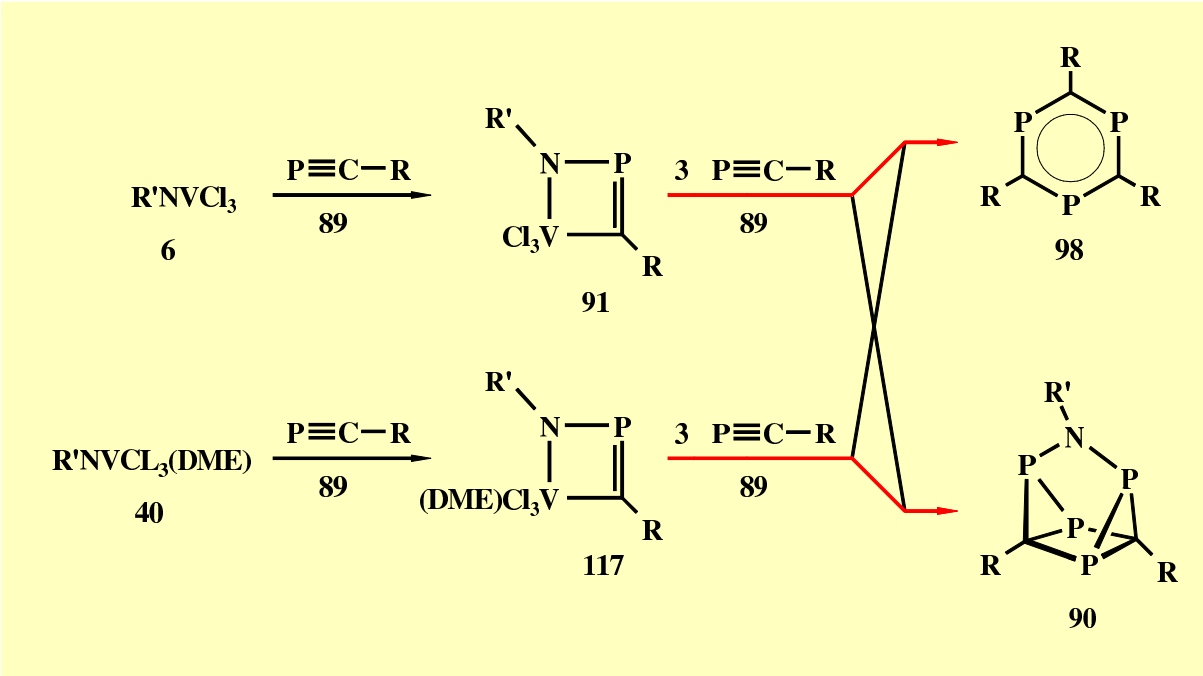
In einer [2+2]-Cycloaddition zwischen dem DME-Addukt **40** und dem Phosphaalkin **89** wird der instabile Metallacyclus **117** generiert. Durch eine Insertion eines zweiten Äquivalentes **89** in die V/N-Bindung kommt es zur Ringerweiterung unter Bildung von **119**. Die nachfolgende reduktive Eliminierung des Metallfragments, welches als VCl_3*1.5 DME aus dem Rückstand nachgewiesen wird, liefert das 1,2,5-Azadiphosphol **118**. Im weiteren Reaktionsverlauf wird

in einer [4+2]-Cycloaddition mit dem dritten Äquivalent **89** das Azatriphosphanorbornadien **118** durchlaufen, welches in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion Dialkylacetylen und Azatriphosphol **121** in Freiheit setzt. Im Falle des 1-Adamantylphosphaalkins **89b** kann das Di(1-adamantyl)acetylen isoliert und anhand der Literaturdaten identifiziert werden [98]. In einer abschließenden Reaktionssequenz findet wiederum eine [4+2]-Cycloaddition mit dem letzten Phosphaalkinbaustein **89** statt. Das gebildete Azatetraphosphanorbornadien **122** stabilisiert sich in einer „Kopf-Schwanz"-Cycloaddition der beiden Phosphaalkeneinheiten, die zum Tetracyclus **90** führt [89, 99].



3.23 Resümee der Umsetzung der freien und komplexierten Trichloroimidovanadium(V)-Komplexe 6 und 40 mit Phosphaalkinen 89

Die Gegenüberstellung beider Reaktionen weist zwar Paralellen, aber auch deutliche Unterschiede auf. Betrachtet man die all-*tert*-Butyl-Systeme **6a/89a** und **40a/89a**, die als Prototypen für beide Reaktionsarten dienen, wird im ersten Fall katalytisch das Triphosphabenzol **98a** gebildet. Erhöht man den sterischen Aufwand und die elektronischen Verhältnisse am Metallzentrum durch die Lewis-Base DME, ändert sich drastisch der Reaktionsverlauf. Es kommt zu einer Übertragung des Imido-Fragments der Metallkomponente unter Bildung des Quadricyclans **90a**.

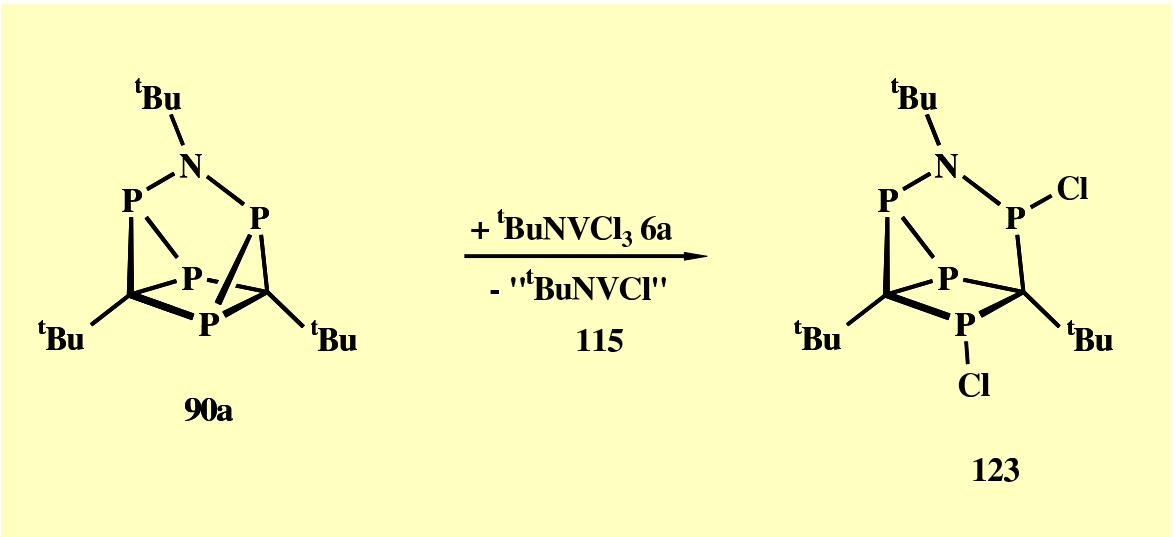


Beide Reaktionen verlaufen über ein Azaphosphavanadacyclobuten **91a** bzw. **117a.** Trotz dieses verwandten Aufbaus beider Metallacyclen erfolgt auf dieser Stufe eine deutliche Änderung des Reaktionsverhaltens gegenüber dem Heteroalkin **89a,** welches sich im Produktbild niederschlägt. Parallel mit der geänderten Reaktivität geht auch ein dramatischer Wandel der Stabilität einher. Während **91a** stabil und isolierbar ist, kann **117a** lediglich intermediär in Lösung nachgewiesen werden. Für diesen Effekt müssen sowohl sterische als auch elektronische Effekte verantwortlich gemacht werden. Die Variation der Liganden R am Phosphaalken bzw. R' am Imido-Liganden führt in beiden Fällen zu einer Nebenreaktion, unter Bildung des entsprechenden Quadricyclans **90** oder Heteroarens **98,** wobei jedoch stets

das gewünschte Produkt in deutlich höhere Ausbeute gebildet wird. Dies zeigt, daß an beiden Metallacyclen (**91,117**) prinzipiell die Insertion eines Phosphaalkins **89** sowohl in die V-C- als auch in die V-N-Bindung erfolgen kann. Obwohl eine schlüssige Erklärung für dieses Reaktionsverhalten nicht geliefert werden kann, ermöglichten die hier vorgestellten Synthesen die Darstellung der neuartigen Azatetraphosphaquadricylane **90** und einen präparativ einfachen Zugang zur Substanzklasse der 1,3,5 Triphosphabenzole **98**.

3.24 Ligandverhalten des Azatetraphosphaquadricyclans 90a gegenüber 6a

Tertiäre Phosphane wie PMe_3 oder PPh_3 bilden mit der Lewis-Säure **6a** definierte 1:1-Adduktkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $^tBuNVCl_3{*}PR_3$ (**19**) [20, 37]. Umsetzungen des Tetracyclus **90a** belegen dessen Fähigkeit gegenüber ungesättigten Übergangsmetallfragmenten ($Fe(CO)_4$, $W(CO)_5$) als Zwei-Elektronen-Donor zu fungieren. Bei diesen Reaktionen werden stabile Übergangsmetall-Phosphan-Komplexe gebildet [70]. Diese Tatsache veranlaßte mich, das Ligandverhalten von **90a** gegenüber **6a** zu untersuchen. Bringt man **90a** und **6a** im Verhältnis 1:1 zur Reaktion, kann nach einer Woche Reaktionszeit der Tricyclus **123** isoliert werden.



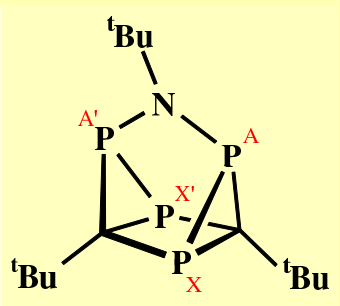
Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion liefert keine Anhaltspunkte über intermediäre Zwischenstufen. In der Reaktionslösung sind zu unterschiedlichen Zeitpunkten jeweils die Eddukte **90a**, **6a** und das Produkt **123** in unterschiedlichen Konzentrationen nachweisbar. Nach beendeter Reaktion kann keine diamagnetische Vanadium-Verbindung in der Reaktionslösung nachgewiesen werden und **90a** hat sich quantitativ in **123** umgewandelt.

Die Zusammensetzung von **123** aus dem Quadricyclan **90a** und zwei Chloratomen geht zweifellos aus den massenspektrometrischen Daten hervor. Das Isotopenmuster des Molekülionenpeaks bei *m/z* = 403 belegt den Einbau zweier Chloratome in das Produkt.

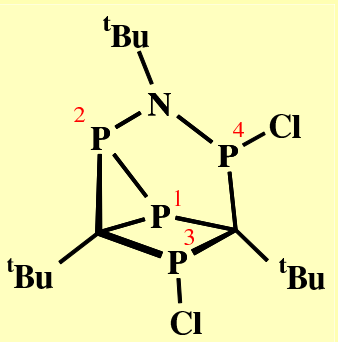
Entscheidend für die Strukturaufklärung dieses polycyclischen Systems ist die Analyse der chemischen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster im ^{31}P-NMR-Spektrum. Im vorliegenden Fall gelingt durch die Auswertung der Spinsysteme der eindeutige Nachweis, daß im Tetracyclus **90a** eine P-P-Bindung unter Einwirkung von **6a** chlorierend gespalten wird.

Das ^{31}P{^{1}H}-NMR-Spektrum von **123** zeigt vier unterschiedliche Resonanzen für die vier Phosphoratome. Aus dem Vergleich der chemischen Verschiebungen mit dem Eddukt **90a** (siehe Tab. 14) geht hervor, daß die P-Atome P-1 und P-2 nur geringfügig verschoben sind und deshalb der noch intakten Diphosphiraneinheit mit δ = **-**112.3 und **-**9.1 ppm zuzuordnen sind.

Tabelle 14 Charakteristische ^{31}P{^{1}H}-NMR-Daten der Heterocyclen **90a** und **123**.



90a



123

δ(^{31}P)*	**$P^{A}/P^{A'}$**	- 7.4	**P^{2}**	- 9.1
	$P^{X}/P^{X'}$	**-** 123.0	**P^{1}**	**-**112.3
			P^{3}	93.9
			P^{4}	225.5
	$J_{AX} = J_{A'X'}$**	163.7	**J_{P1P2}****	207.5
	$J_{AA'}$**	22.3	**J_{P2P4}****	20.4
	$J_{XX'}$**	5.7	**J_{P1P3}****	44.8
	$J_{AX'} = J_{A'X}$**	2.3	**J_{P1P4}****	12.2
			J_{P2P3}**	8.1

*δ [ppm], ** J [Hz]

Die Kerne P-3 und P-4 treten bei den chemischen Verschiebungen δ = 93.9 und 225.5 ppm in Resonanz. Dieser drastische Tieffeldshift in der Größenordnung von über 200 ppm ist ein bekanntes Phänomen, welches stets bei der halogenierenden Spaltung einer P-P-Bindung eines Diphosphiraninkrements beobachtet wird [70, 82, 100]. P-4 erfährt gegenüber P-3 eine zusätzliche Entschirmung, die auf die Nachbarschaft des Stickstoffatoms zurückzuführen ist.
Das wichtigste Indiz, welches keinen Zweifel an der Spaltung der P-P-Bindung läßt, liefert die Analyse der Spinsysteme. Auf Grund der Kopplung zu jeweils drei Phosphoratomen besitzen die P-Atome P-1/P-2 der Diphosphiraneinheit die Signalform eines dublettierten Doppeldubletts, wohingegen die chlorierten Kerne P-3/P-4 bedingt durch das Fehlen der direkten $^1J_{PP}$-Kopplung lediglich in ein Doppeldublett aufgespalten werden. Die erhaltenen Kopplungskonstanten liegen in den typischen Bereichen [61], sind jedoch gegenüber **90a** etwas vergrößert. Dieses Aufspaltungsmuster steht nur mit der für **123** angegebenen Struktur im Einklang.

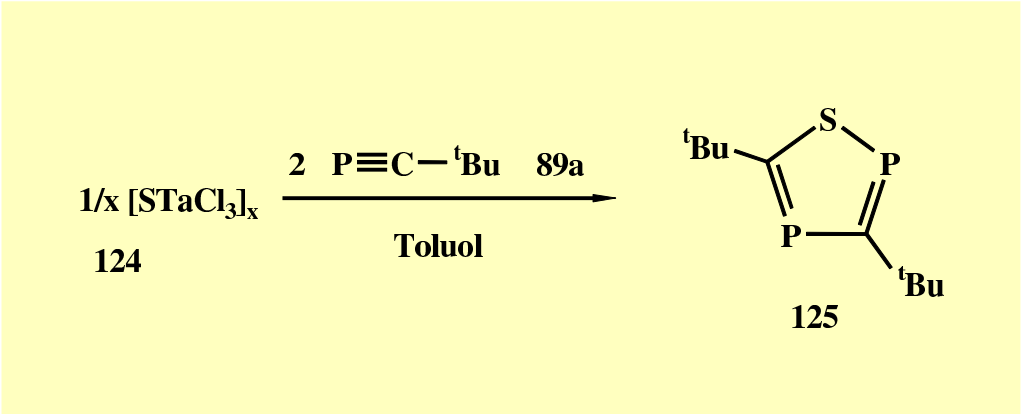
Das ^{1}H-NMR-Spektrum belegt das Vorliegen von drei verschiedenen *tert*-Butylgruppen im Tricyclus **123**. Im Gegensatz zu **90a** werden für die Protonen der jetzt unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen mehrere Kopplungen zu benachbarten P-Atomen beobachtet. Die chemischen Verschiebungen des Dubletts bei δ = 1.54 ppm ($^4J_{PH}$ = 2.2 Hz) und des Pseudotripletts bei δ = 1.03 ppm ($^4J_{PH}$ = 1.3 Hz) stehen in guter Übereinstimmung mit den Resonanzen des Tetracyclus **90a,** und werden den Protonen der N-ständigen sowie der an die Diphosphiraneinheit gebunden *tert*-Butylgruppe zugeordnet. Die Protonen der verbleibenden *tert*-Butylgruppe treten bei δ = 1.32 ppm als Dublett ($^4J_{PH}$ = 1.5 Hz) in Resonanz.

Die Bildung des chlorierten Tricyclus **123** stellt das bislang erste Beispiel einer Redoxreaktion zwischen einer Imidovanadium(V)-Verbindung und einem Phosphan-Liganden dar. Da es nicht gelingt das theoretisch in der Reaktion gebildete "^{t}BuNVCl" (**115**) nachzuweisen und keine Zwischenstufen NMR-spektroskopisch detektierbar sind, können keine fundierten Aussagen über den mechanistischen Verlauf der Reaktion gemacht werden.

3.25 1,2,4-Thiadiphosphol

Die oxidative Verknüpfung zweier Phosphaalkin-Moleküle und des Imidofragments von Vanadium(V)-Komplexen liefert Azaphosphole. Sollte es möglich sein durch Variation des verwendeten Metallkomplexes auch andere Heterophosphole nach diesem Syntheseprinzip darzustellen?

Zu diesem Zweck wird das Thiotantaltrichlorid **124** mit dem Heteroalkin **89a** zur Reaktion gebracht. Nach 24 stündiger Reaktionszeit wird spezifisch die Bildung des 1,2,4-Thiadiphosphols **125** beobachtet. *Krill* konnte erstmals **125** bei seinen Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von **89a** gegenüber CS_2-Dipolen im Gemisch mit dem stellungsisomeren 1,3,4-Thiadiphosphol darstellen und charakterisieren [83].

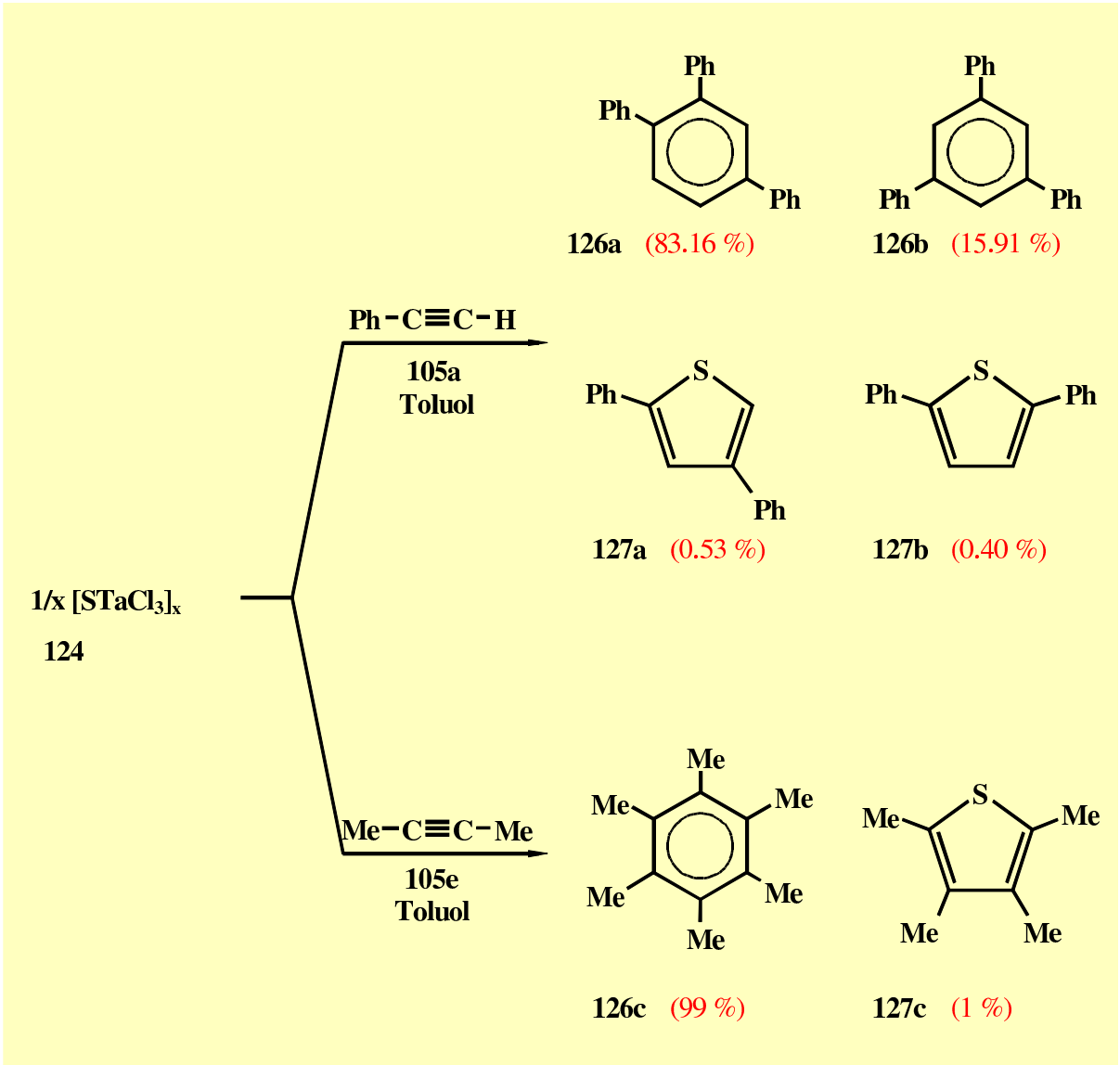


Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Imidovanadium(V)-Verbindungen handelt es sich hier um eine heterogene Reaktion. Die extreme Schwerlöslichkeit der hoch polymeren Tantalverbindung **124** erlaubt es ebenfalls nicht die Reaktion NMR-spektroskopisch zu verfolgen. Da ferner keine Erkenntnisse über die Struktur von **124** existieren, d.h. in welcher Form der Thio-Ligand in **124** vorliegt (terminal oder μ-verbrückend), erscheint eine mechanistische Interpretation dieser Reaktion als unangebracht.

Der Versuch durch Zugabe von Acetylenen in Analogie zu 3.19 entsprechende 1,2-Thiaphosphole zu generieren, scheitert an der hohen Reaktivität von **124** gegenüber den ungesättigten Systemen **105a,e**. Dieses bislang unbekannte Reaktionsverhalten sollte deshalb eingehender untersucht werden.

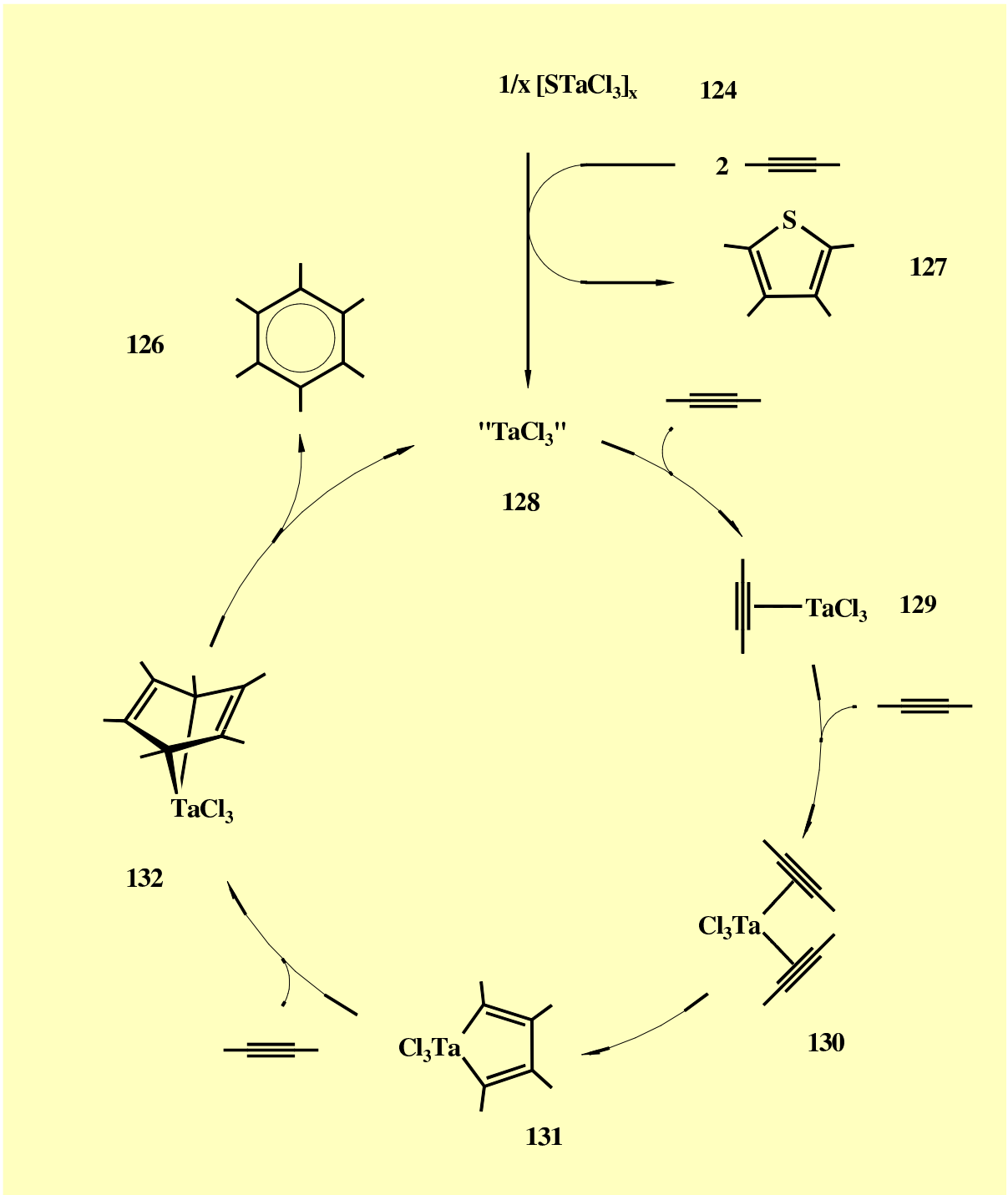
3.26 Reaktionsverhalten von Trichlorothiotantal(V) (124) gegenüber Acetylenen

Bringt man **124** mit einem Überschluß der Acetylene **105a,e** bei Raumtemperatur zur Reaktion, so werden die substituierten Benzole **126a-c** in einer katalytischen Trimerisierungsreaktion gebildet. Der Nachweis der Thiophene **127a-c** gelingt mittels GC-MS-Analyse aus dem erhaltenen Rohprodukt. In beiden Fällen liegt deren Konzentration im Bereich von ca. 1 %.



Die symmetrieerlaubte [2+2+2]-Cyloaddition dreier Alkinbausteine in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallen ist sehr gut untersucht und konnte an zahlreichen Übergangsmetall-Verbindungen verifiziert werden [101]. Als eigentliche katalytische Spezies wirken dabei stets niedervalente Metallkomplexe, die in Anwesenheit des Alkins gebildet werden. Da im

Thiotantaltrichlorid (**124)** das Metall in seiner höchsten Oxidationsstufe vorliegt, muß vor der eigentlichen Trimerisierung der Katalysator in einer vorgelagerten Reaktion gebildet werden.
Der Nachweis der Thiophene **127a-c** und das Fehlen jeglicher Anhaltspunkte für eine reduktive Dehalogenierung von **124** lassen nur den Rückschluß zu, daß in einer vorgelagerten Reaktion der Katalysator $TaCl_3$ durch die Freisetzung von Thiophen aus **124** insitu gebildet wird. *Wigley* konnte durch die direkte Reduktion von aryloxosubstituierten Tantal(V)chloriden in Anwesenheit von Acetylen sowohl Metallacyclopentadien- als auch 7-Metallanorbornadien-Komplexe isolieren [102]. Letztere reagieren mit überschüssigem Acetylen bei erhöhten Temperaturen unter Bildung entsprechender substituierter Benzole.
Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse läßt sich folgender überzeugender Mechanismus formulieren. In einer einleitenden Redoxreaktion wird der Katalysator $TaCl_3$ (**128**) durch die oxidative Kupplung zweier Acetylene und des Thio-Liganden von **124** unter Freisetzung des Thiophens (**127**) gebildet. Das stark ungesättigte Metallfragment **128** stabilisiert sich primär durch die sukzessive side-on Koordination zweier Acetylene (**129→130**). Die nachfolgende oxidative Addition führt zum Metallacyclopentadien **131**. Eine Diels-Alder-Reaktion mit dem dritten Äquivalent Acetylen liefert das 7-Metallanorbornadien **132**. In einer abschließenden reduktiven Eliminierung wird das Benzol **126** freigesetzt. Das hierbei entstandene $TaCl_3$ geht erneut in den Katalysezyklus zurück.
Im Falle des unsymmetrischen terminalen Acetylens **105a** wird neben dem 1,2,4-substituierten Triphenylbenzol **126a** ebenfalls das Stellungsisomre **126b** in deutlich geringeren Mengen erhalten. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen an dem System $TaCl_5$**/105a,** wobei gleichermaßen das 1,2,4-Isomere **126a** stets im Überschuß gebildet wird [102].


1/x [STaCl3]x
124
2
S
127
126
"TaCl3"
128
TaCl3
129
TaCl3
132
Cl3Ta
130
Cl3Ta
131

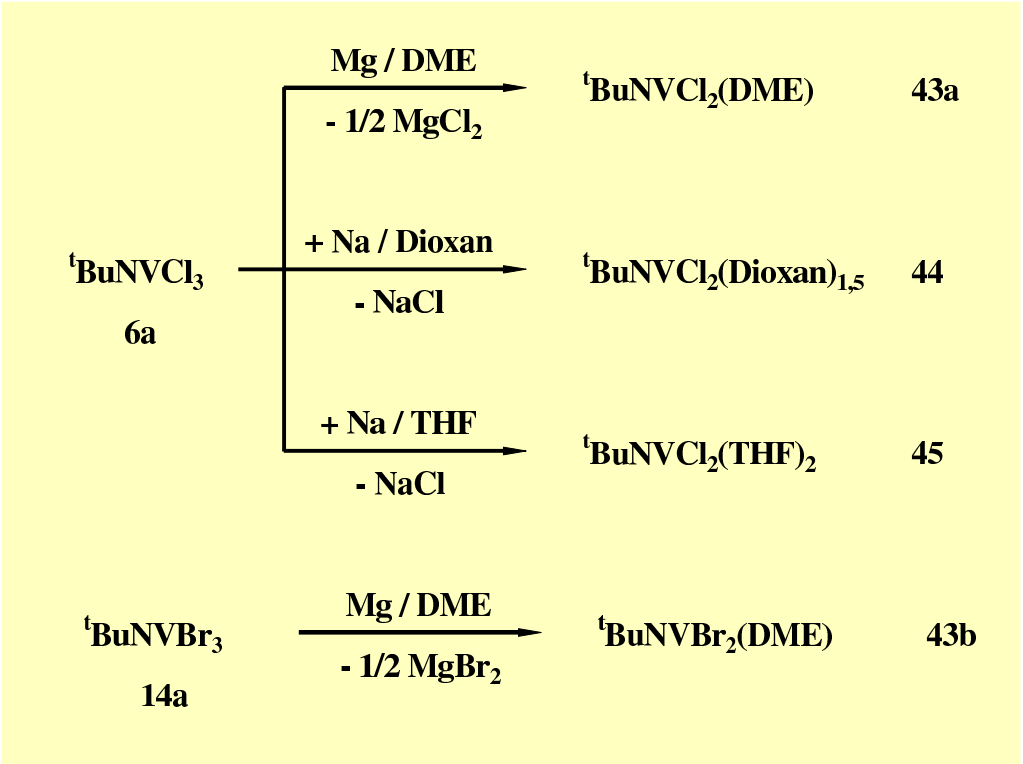
4 Zusammenfassung

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung einer geeigneten Schlüsselverbindung, die einen einfachen Zugang zu *tert*-Butylimidovanadium(IV)-Komplexen erlaubt. Ausgehend von dem im Arbeitskreis *Preuss* untersuchten und präparativ leicht zugänglichen Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (**6**) sollte es durch die gezielte Reduktion mit Hauptgruppenmetallen gelingen, einen Einstieg in diese bislang nur wenig untersuchte Verbindungsklasse zu ermöglichen und durch nukleophile Substitutionen der Chloro-Funktionen die Palette der bisher bekannten Imidovanadium(IV)-Verbindungen zu erweitern.

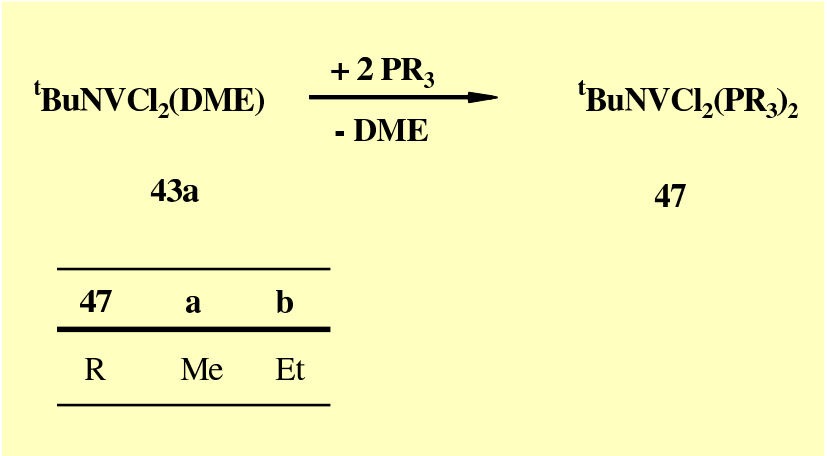
Der zweite Teil der vorliegenden Dissertation befaßt sich mit Reaktivitätsstudien der Metallmehrfachbindung von Imidovanadium(IV)/(V)-Verbindungen und Trichloro-thiotantal(V) gegenüber ungesättigten Systemen. Als Cycloadditiospartner dienen hierfür die hochreaktiven Phosphaalkine **89**. Die gebildeten Azaphosphametallacyclobutene **98** erwiesen sich als ideale Synthesebausteine zur Darstellung zahlreicher heterocyclischer Systeme und neuer Polycyclen.

4.1 Dihalogeno-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Komplexe

Die Umsetzungen der Trihalogeno-*tert*-butylimidovanadium(V)-Verbindungen (**6a,14a**) mit den Reduktionsmitteln Magnesium bzw. Natrium in Gegenwart der Lewisbasen DME, Dioxan und THF liefern die vierwertigen Imidovanadium-Komplexe (**43-45**).



Durch eine Ligand-Verdrängungsreaktion sind die entsprechenden Phosphan-Addukte **47** aus **43a** darstellbar.

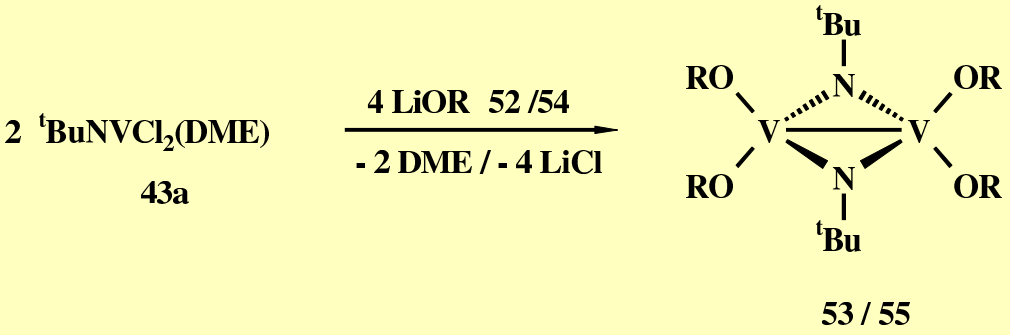


47	a	b
R	Me	Et

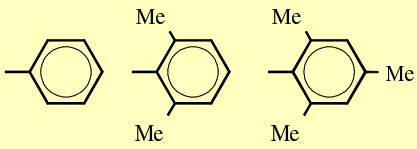
Die Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Verbindungen (**43-45**, **47**) liegen sowohl in Lösung als auch im festen Zustand monomer vor. Von **47b** konnte eine Kristallstrukturanalyse angefertigt werden.

4.2 Tetrakis(alkoxo)- und Tetrakis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe

Ausgehend von der Stammverbindung **43a** sind die imidoverbrückten tetrakis(alkoxo)- bzw. tetrakis(aryloxo)-substituierten Vanadium(IV)-Komplexe **53** und **55**, durch vollständige Substitution beider Chloro-Liganden in **43a** mit den Lithiumsalzen **52** bzw. **54**, zugänglich. Charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen ist ihr diamagnetisches Verhalten.

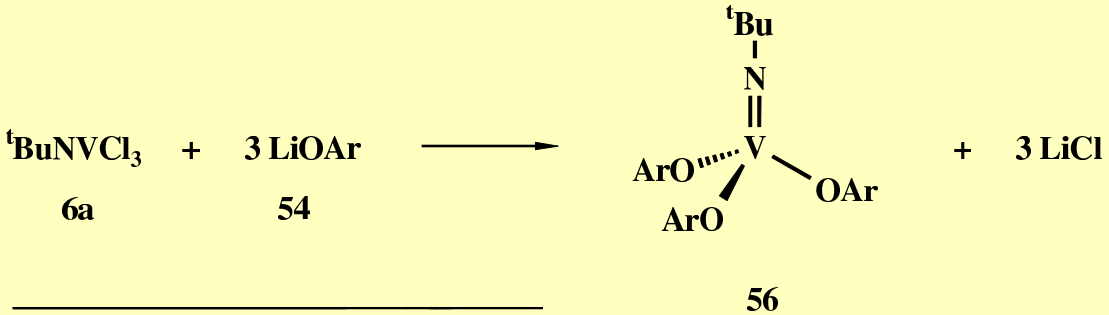


53 / 55

52, 53	**a**	**b**	**c**	**54, 55**	**a**	**b**	**c**
R	^{i}Pr	Et	$SiMe_3$	R			

In einer Disproportionierungsreaktion werden die Trisalkoxo-/Trisaryloxo-*tert*-butylimido-vanadium(V)-Verbindungen **8** und **56** als Nebenprodukte gebildet.

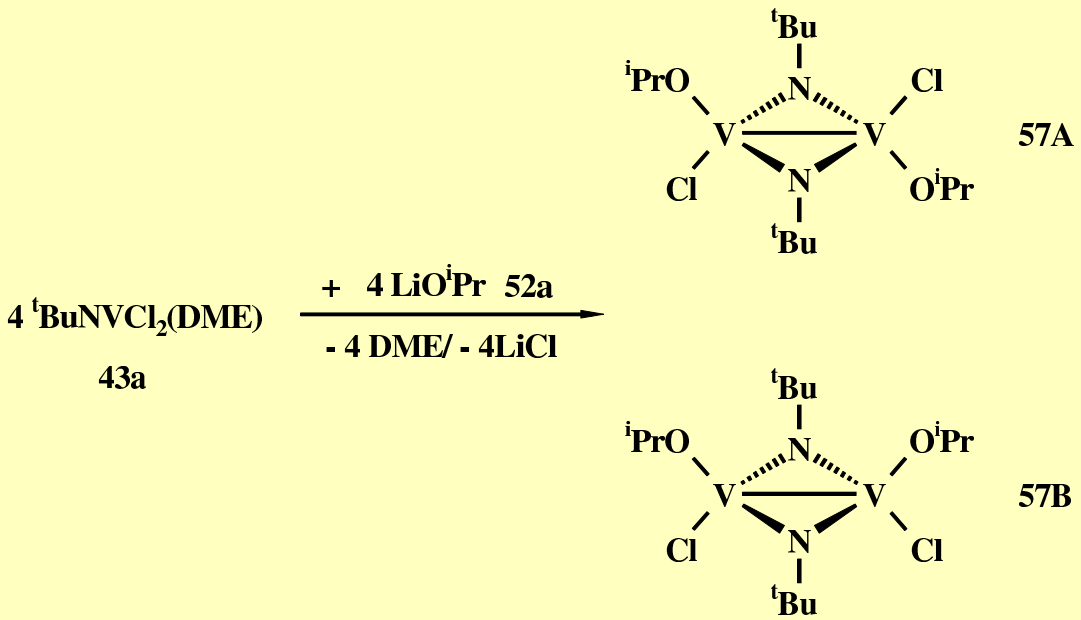
Diese bisher unbekannten Trisaryloxokomplexe **56a,b,d** sind alternativ durch direkte nukleophile Substitution mit den entsprechenden Lithiumalkoxiden **54a,b,d** aus dem Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (**6a**) darstellbar.



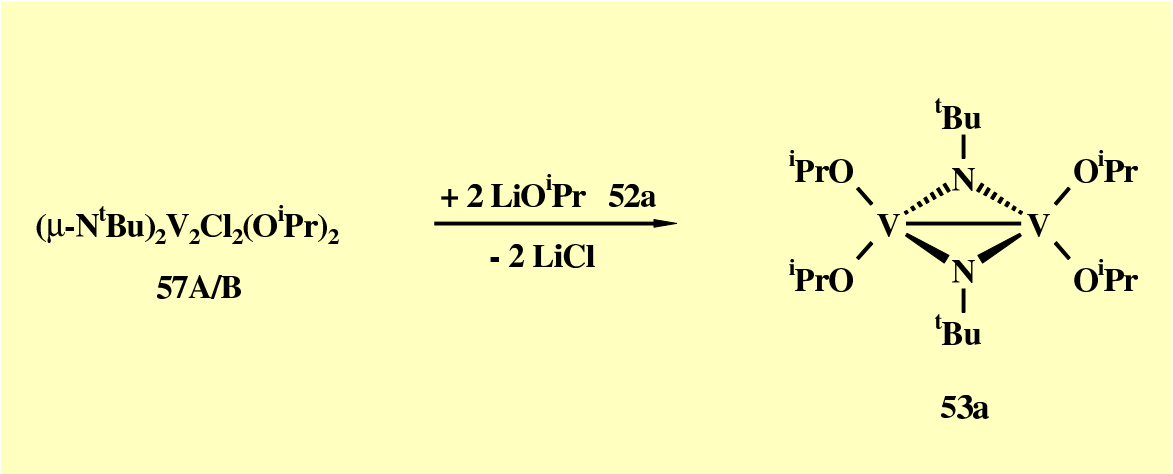
54, 55	a	b	d
Ar		Me, Me	iPr, iPr

4.3 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

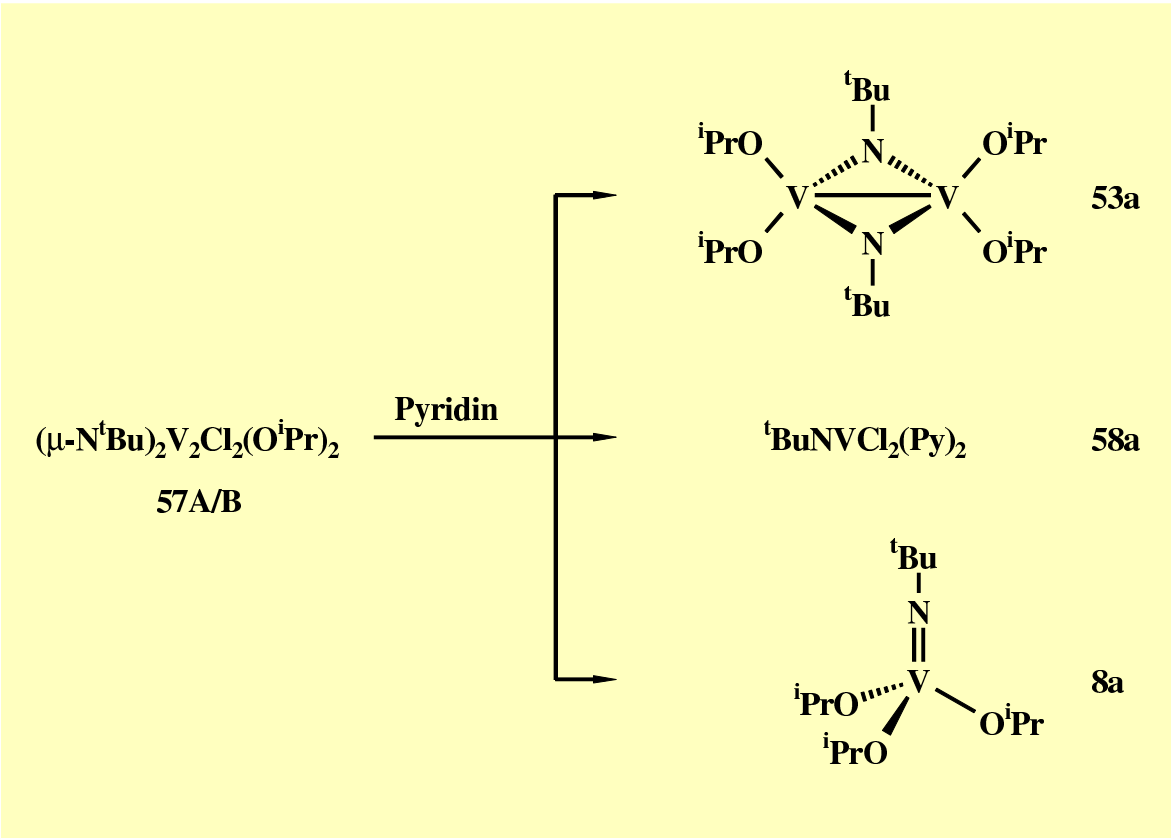
Die äquimolare Umsetzung des Dichlorids **43a** mit Lithium-*iso*-propanolat (**52a**) liefert ein *cis*-/*trans*-Isomerengemisch der Komplexe **57A/B.**



57A/B stellt zweifelsfrei die direkte Vorstufen der Tetrakis(alkoxo)-Verbindung **53a** dar und reagiert mit weiterem **52a** praktisch quantitativ zu **53a**.

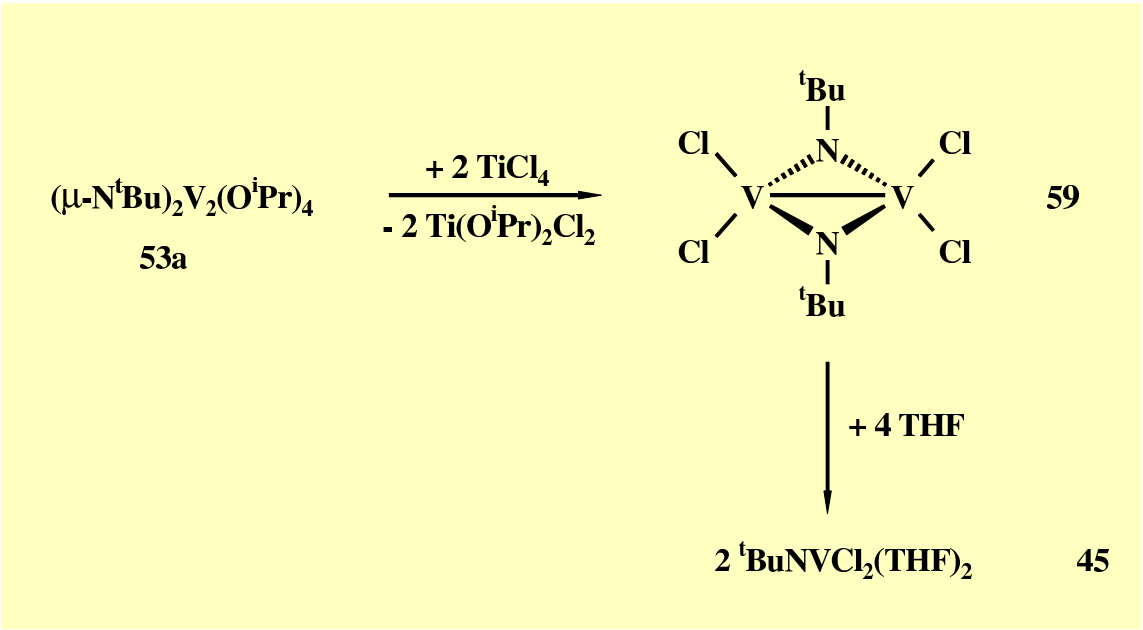


Im Gegensatz zu den vollständig substituierten Derivaten **53** und **55** zeigen die Bis(alkoxo)-Komplexe **57A/B** noch Lewis-Säure-Eigenschaften und reagieren mit Pyridin sowohl unter Kommutation, als auch Disproportionierung. Dieses Reaktionsverhalten ermöglicht die Darstellung des Bis(pyridin)-Addukts **58a**, welches auf direktem Wege nicht zugänglich ist.



4.4 Tetrachloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

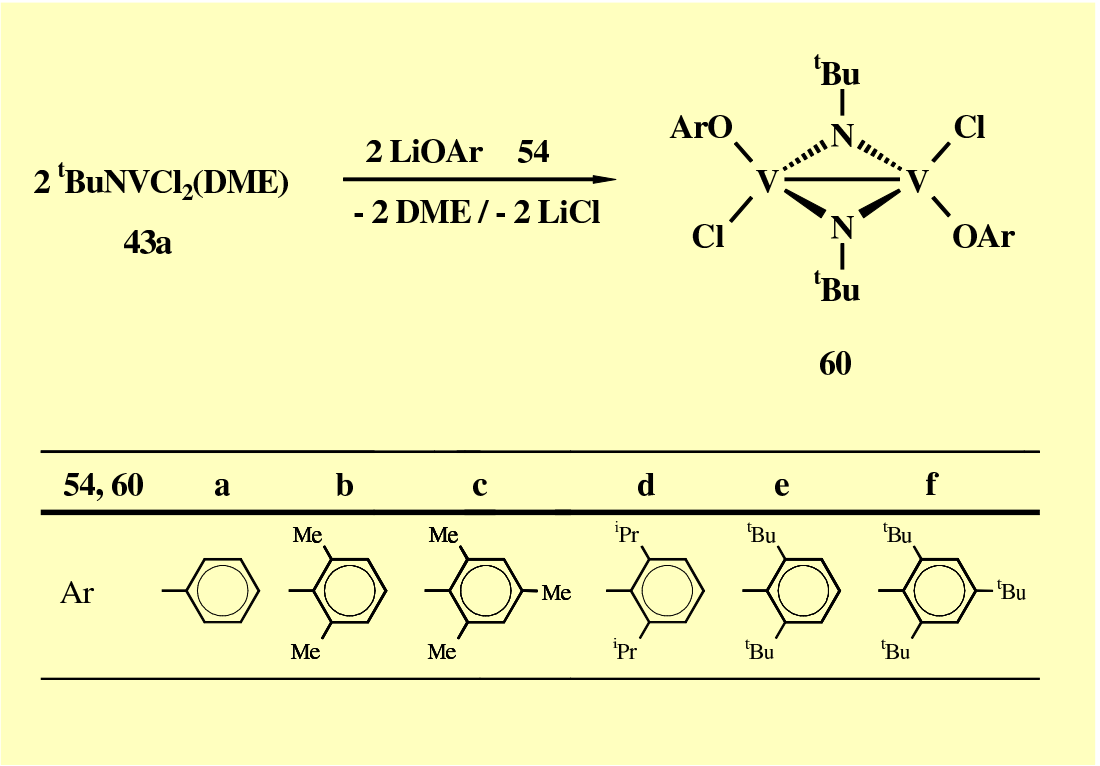
Die Generierung des imidoverbrückten Tetrachloro-Komplexes **59** gelingt durch die Chlorierungsreaktion von **53a** mit Titantetrachlorid. **59** besitzt in Lösung zwar nur geringe Stabilität, seine Existenz ist jedoch zweifelsfrei durch die Folgereaktion mit THF unter Bildung des bekannten Adduktes **45** belegt. Das diamagnetische Verhalten von **59** zeigt wiederum eindrucksvoll, daß eine Stickstoffverbrückung eine Voraussetzung für die Spinpaarung der d^1-Elektronen bei zweikernigen Imidovanadium(IV)-Komplexen ist.



Führt man die Reaktion stufenweise durch, d.h. aufeinanderfolgende Zugabe je eines Äquivalentes $TiCl_4$, so lassen sich intermediär die Dichloro-Komplexe **57A/B** ^{51}V- NMR-spektroskopisch eindeutig nachweisen.

4.5 Dichloro-bis(aryloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

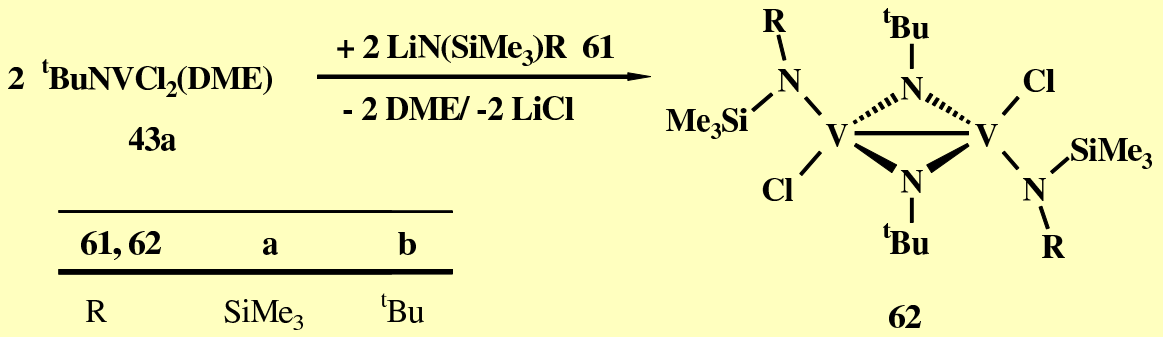
In Analogie zur Bis(alkoxo)-Verbindung **57** lassen sich auch die entsprechenden Bis(aryloxo)-Komplexe **60** durch die äquimolare Umsetzung von **43a** mit den Lithiumalkoxiden **54** darstellen. Eine vergleichbare Bildung von *cis*-/*trans*-Isomerengemischen bleibt jedoch aus. Die Komplexe **60** zeigen in Analogie zu den bisher bekannten imidoverbrückten Vanadium(IV)-Verbindungen diamagnetisches Verhalten.



4.6 Bis(amido)-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)-Komplexe

Während bei den Umsetzungen mit den bisher verwendeten Lithiumalkoholaten stets die Bildung eines fünfwertigen Disproportionierungsprodukts als Nebenreaktion beobachtet wird, verläuft die Reaktion von **43a** mit den sterisch aufwendigen Silylamiden **61** spezifisch unter Bildung der diamagnetischen amido-/imido-substituierten Vanadium(IV)-Komplexe **62.** Die Kristallstrukturanalyse von **61b** zeigt, daß die *trans*-Anordnung der Amido-Substituenten bevorzugt wird. Das hervorstechende Strukturmerkmal bildet jedoch der planare

V1-N1-V1'-N1'-Vierring in diesem System. Der V1-V1'-Abstand (253.04 pm) liegt im typischen Bereich einer Vanadium-Vanadium-Einfachbindung.

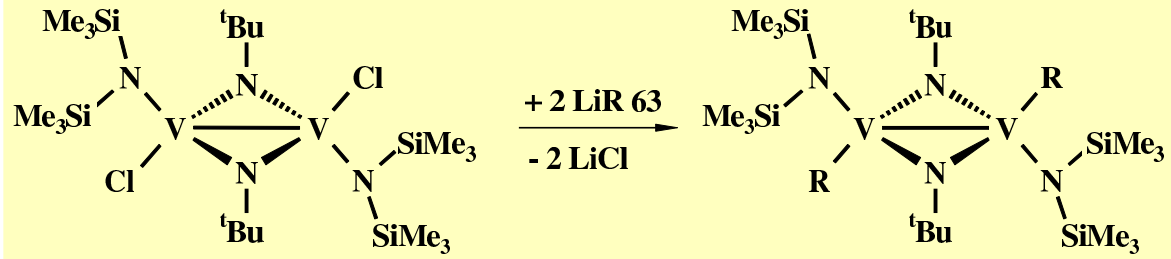


61, 62	a	b
R	$SiMe_3$	^tBu

62

4.7 Bis(amido)-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV)

Mit den Lithiumalkylen **63** erfogt die vollständige Substitution beider Chloro-Liganden in **62a.** Im Gegensatz zum thermisch stabilen Methylderivat **64a**, tritt bei **64b** bereits bei tiefen Temperaturen unspezifische Zersetzung ein.

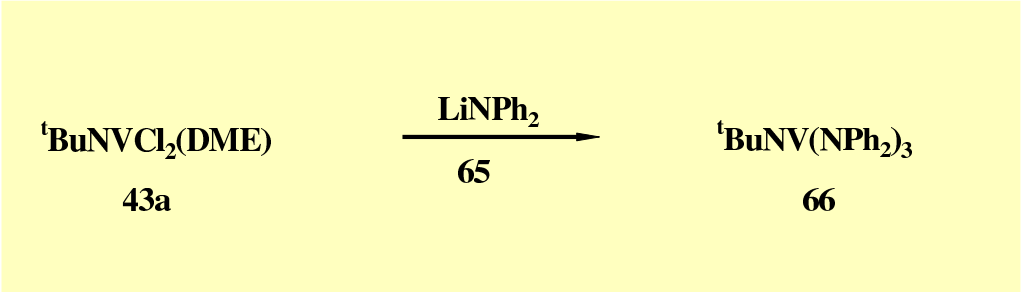


62a **64**

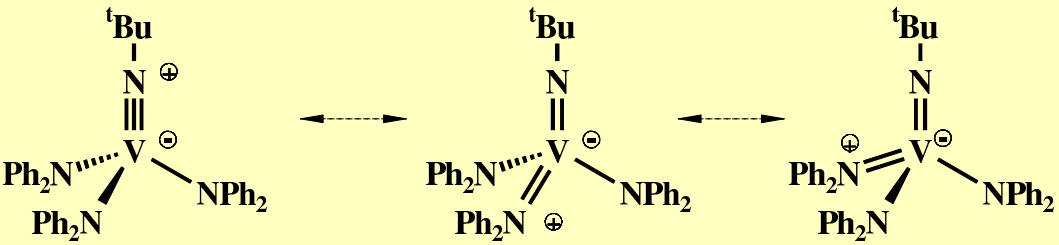
63, 64	a	b
R	Me	^{sec}Bu

4.8 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V)

Die Bildung des Trisamidovanadium(V)-Komplexes **66** bei der Reaktion von **43a** mit dem Amid **65** repräsentiert den anderen Extremfall des Reaktionsverhaltens von **43a.** Die Bildung einer dimeren Imidovanadium(IV)-Verbindung unterbleibt vollständig.

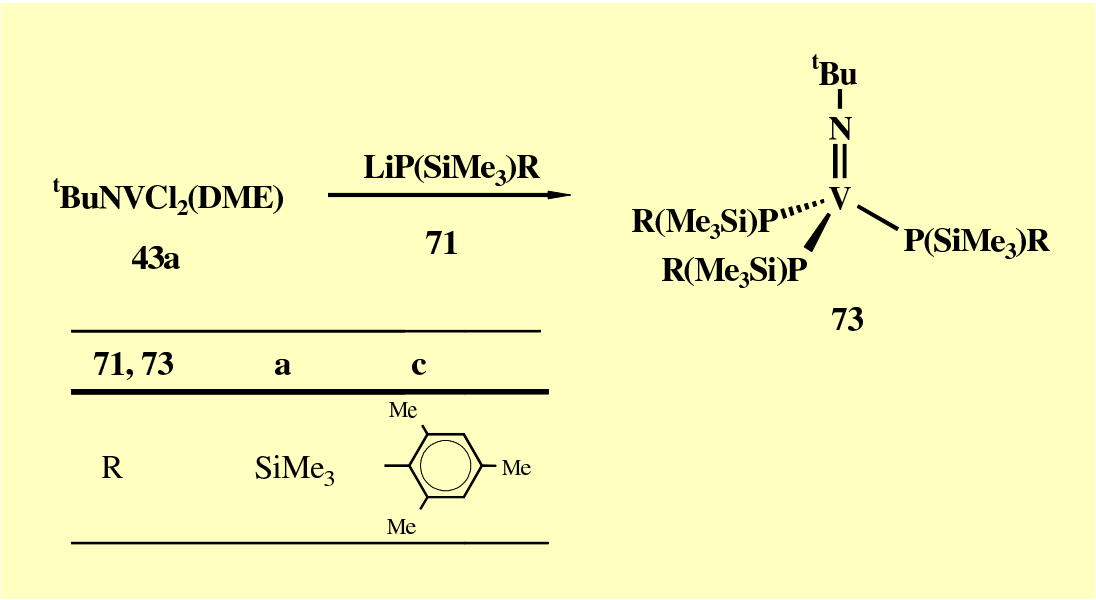


Die Kristallstruktur von **66** zeigt ein Vanadiumatom, welches verzerrt tetraedrisch von den vier Stickstoff-Liganden umgeben ist. Auf Grund der Bindungsabstände und Winkel wird für **66** eine Struktur mit einer Imido-Vanadium-Dreifachbindung und zwei Amido-Vanadium-Einfachbindungen mit Mehrfachbindungsanteilen vorgeschlagen.



4.9 Tris(phosphanido)-*tert*-butylimidovanadium(V)

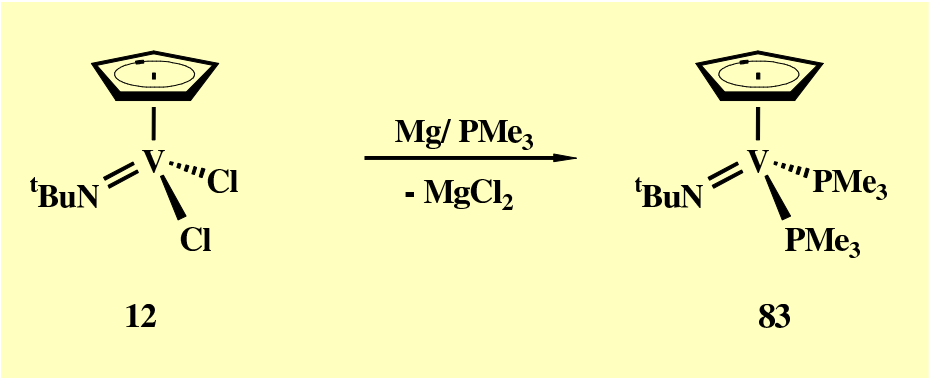
Durch die Reaktion von **43a** mit den Lithiumphosphaniden **71** sind die bisher vollständig unbekannten tris(phosphanido)-substituierten Imidovanadium(V)-Komplexe **73** zugänglich.



NMR-spektroskopische Daten belegen erhebliche Mehrfachbindungsanteile sowohl für die Imido-, als auch für die Phosphanido-Vanadiumbindungen. Unter Ausbildung der maximalen Zahl von σ- und π- Bindungen erlangen die Komplexe **73** eine stabile 18-VE-Konfiguration.

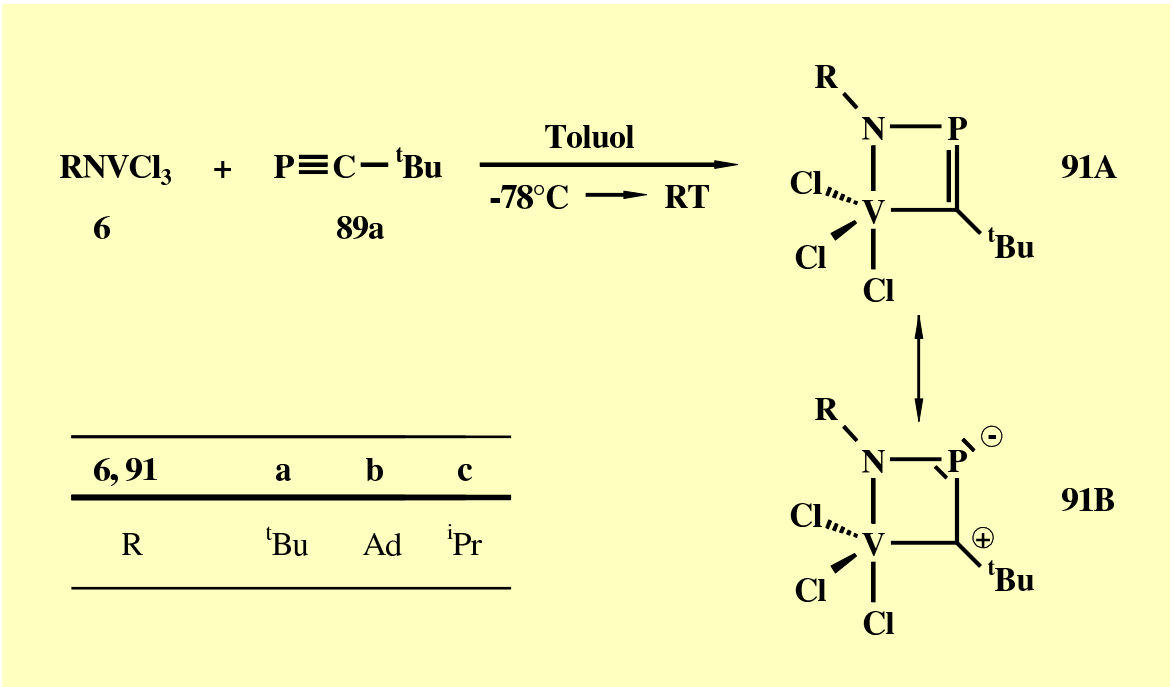
4.10 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(III)

Redoxreaktionen mit Hauptgruppenmetallen sind nicht auf die Stammverbindung **6a** beschränkt. So erhält man durch die vollständige, reduktive Dehalogenierung des Cp-Derivats **12** den diamagnetsichen Imidovanadium(III)-Komplex **83**.



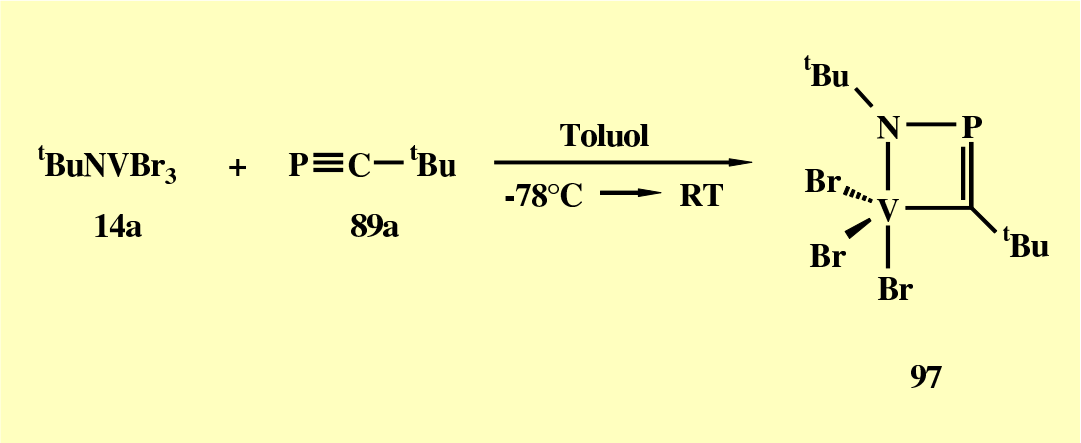
4.11 1,2,4-Azaphosphavanada(V)cyclobutene

Macht man sich die hohe Reaktionsbereitschaft des Phosphaalkins **89a** zu eigen, so gelingt der problemlose Einstieg in die bislang praktisch unbekannte Additionschemie der Imido-Vanadium-Mehrfachbindung. Die formalen [2+2]-Cycloadditionsreaktionen zwischen der Heteroalkin-Dreifachbindung und der Imido-Metall-Mehrfachbindung liefert die neuen Metallacyclen **91.**



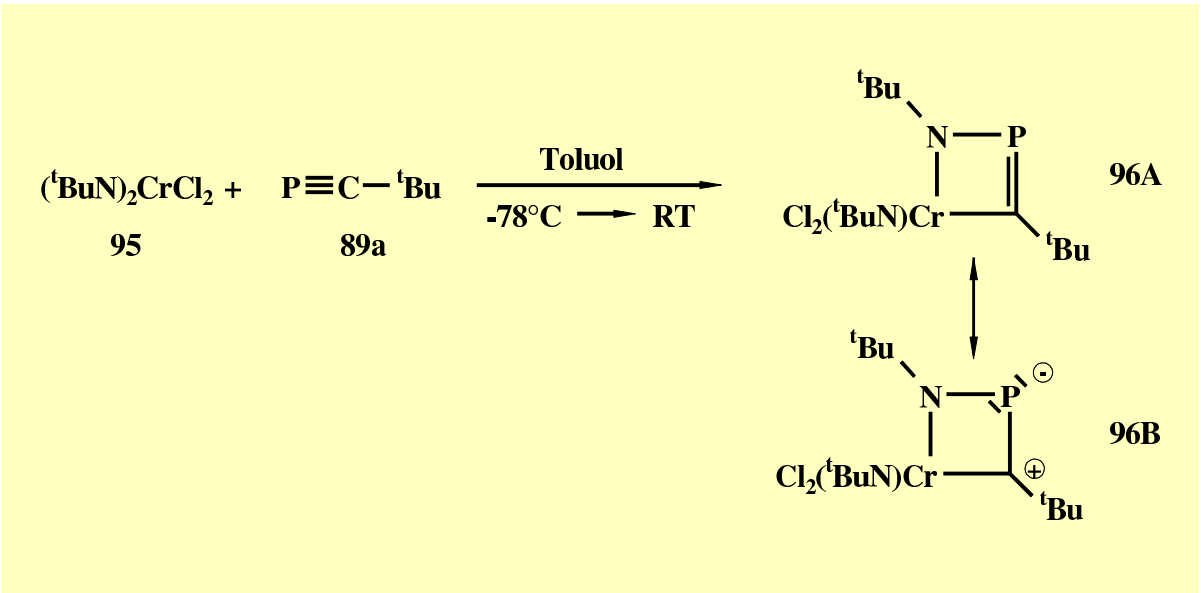
6, 91	a	b	c
R	^{t}Bu	Ad	^{i}Pr

Substituenteneinflüsse besitzen entscheidende Auswirkungen auf die Stabilität der Vierringsysteme **91.** Während es sich bei **91a,b** um stabile und isolierbare Produkte handelt, kann **91c** lediglich als intermediäre Zwischenstufe nachgewiesen werden, die sich bei Raumtemperatur innerhalb von 24 h selektiv in das 1,2,4-Azadiphosphol **92c** umwandelt.
Eine Änderung der Substituten am Metallzentrum, wie sie beim Übergang von **6a** nach **14a** erfolgt, besitzt keinen Einfluß auf das Reaktionsverhalten. In einer analogen Reaktion wird das stabile Brom-Derivat **97** gebildet.



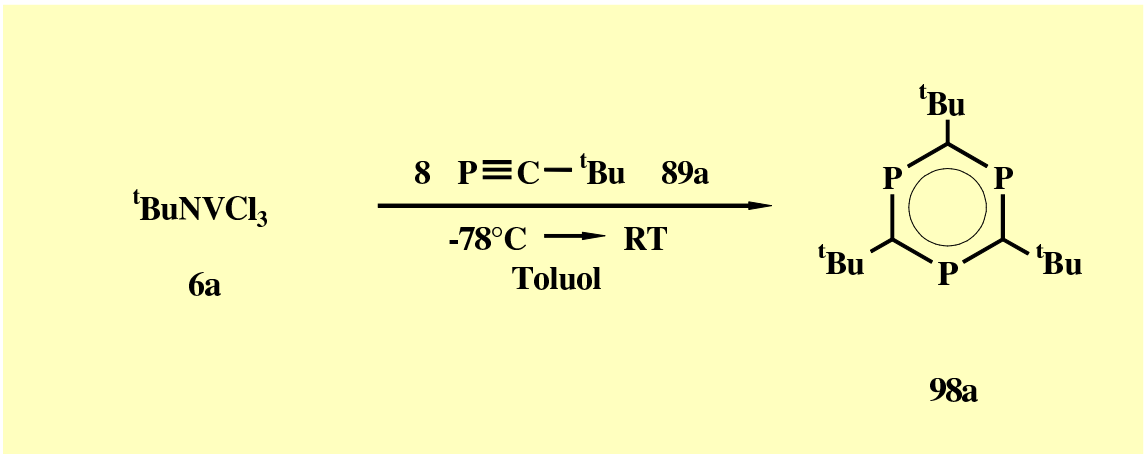
4.12 1,4,2-Azachroma(VI)phosphacycylobuten

Die [2+2]-Cycloadditionsreaktion unter Bildung eines adäquaten Vierringsystems kann auch auf den Bis(imido)chrom-Komplex **95** übertragen werden. Eine zweite Addition an die verbleibende Mehrfachbindung in **96** ist nicht realisierbar.

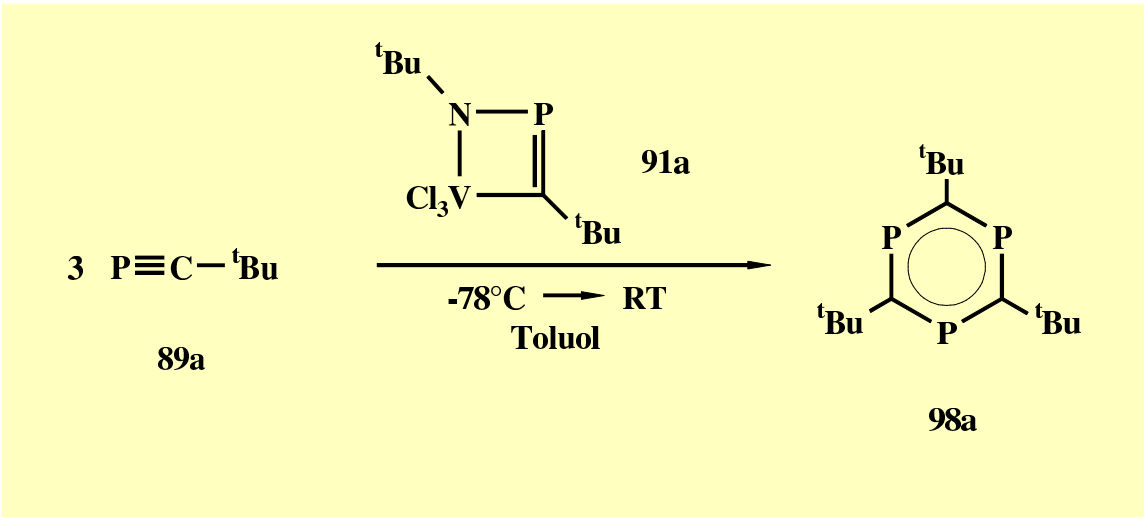


4.13 Cyclotrimerisierung von Phosphaalkinen zu 1,3,5-Triphosphabenzolen

Bei einem Überangebot des Cycloadditionspartners **89a** setzt die Bildung des 1,3,5-Triphosphabenzols **98a** ein. Diese Reaktion stellt die bislang einzige katalytisch verlaufende Cyclooligomerisierung eines Phosphaalkins dar.



Es konnte auf eindrucksvolle Weise durch die Umsetzung von **91a** mit weiterem Phosphaalkin **89a** demonstriert werden, daß es sich bei der katalytisch wirksamen Spezies tatsächlich um den Metallacyclus **91a** handelt.

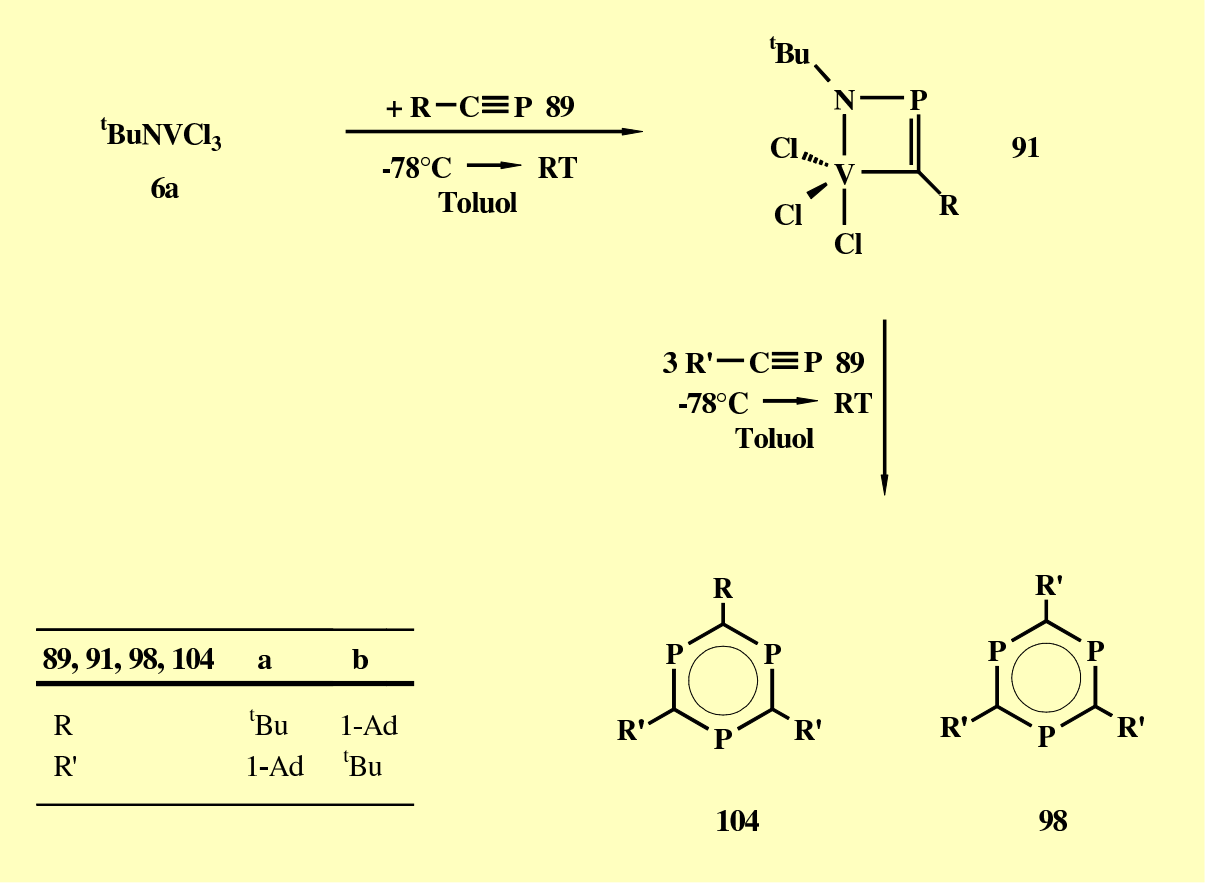


Neben **91a** lassen sich keine weiteren Zwischenstufen auf dem Weg zum Triphosphabenzol **98a** nachweisen. Durch das mechanistische Studium der Reaktion konnte der Vergiftungsprozeß, der zur Zerstörung des Katalysator führt, eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich dabei um die Bildung des Azatetraphosphaquadricyclans **90a.**

4.14 Darstellung von verschiedenartig substituierten 1,3,5-Triphosphabenzolen

Der Einsatz verschiedener Phosphaalkine **89a,b** ermöglicht erstmals die Darstellung gemischtsubstituierter Triphosphabenzole **104.** Zwar gelingt die Reindarstellung von **104**

nicht, jedoch ist deren Existenz anhand NMR-spektroskopischer und massenspektrometrischer Daten eindeutig abgesichert.

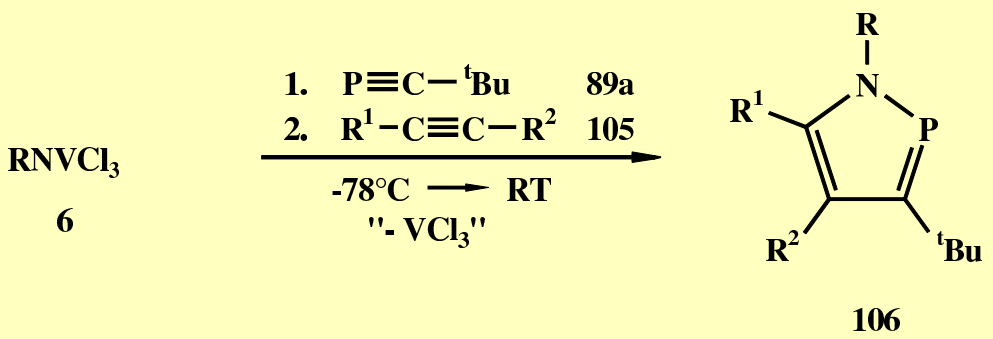


89, 91, 98, 104	a	b
R	^{t}Bu	1-Ad
R'	1-Ad	^{t}Bu

Die Bildung der symmetrisch substituierten Benzole belegt nachdrücklich den katalytischen Verlauf der Synthese.

4.15 1,2-Azaphosphole

Im Gegensatz zu den Phosphaalkinen **89** führt die Reaktion von **91** mit den Acetylenen **105** nicht zum Aufbau von zu **98** vergleichbaren Benzolsystemen. Statt dessen erfolgt durch Übertragung der Imidofunktion des Metallkomplexes die spezifsiche Bildung der 1,2-Azaphosphole **106**.



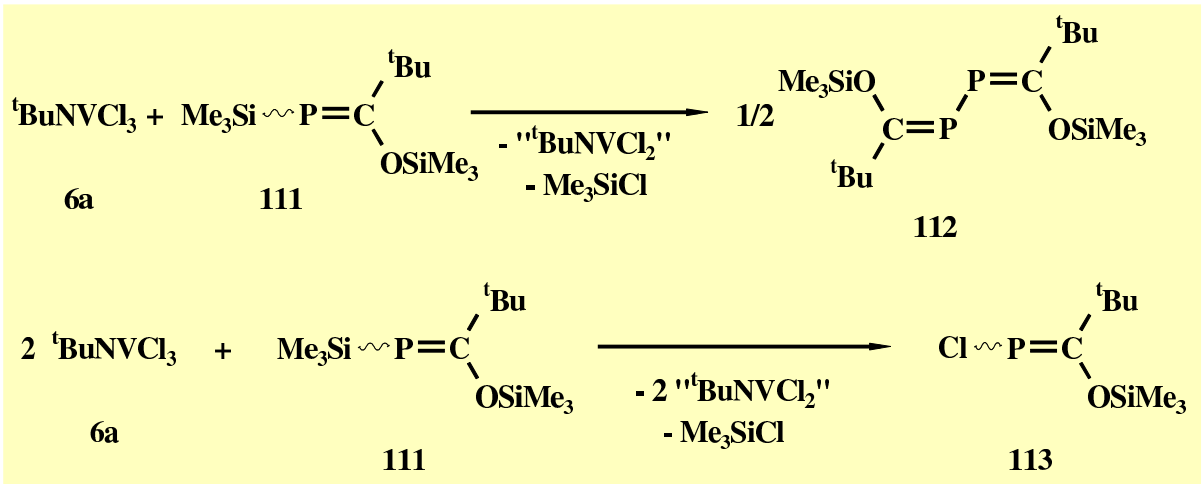
106

6, 105, 106	**a**	**b**	**c**	**d**	**e**
R	^{t}Bu	1-Ad	^{i}Pr	^{t}Bu	^{t}Bu
R^1	Ph	Ph	Ph	Ph	Me
R^2	H	H	H	Ph	Me

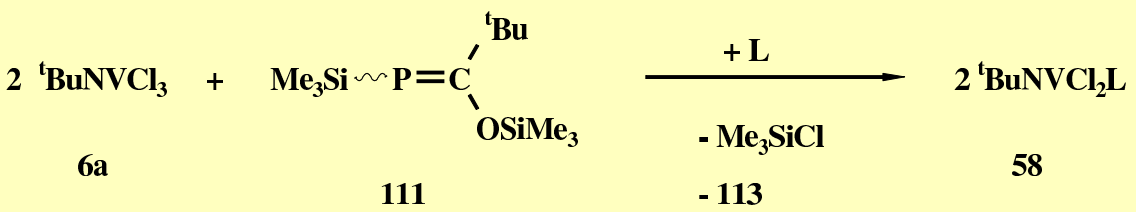
Durch eine Kristallstrukturanalyse des N-*tert*-Butyl-Derivates **106a** gelingt erstmals die Strukturbestimmung eines 1,2-Azaphosphols. Sowohl die Planarität des zentralen Fünfrings, als auch die Bindungsabstände belegen die Aromatizität des Heterocyclengerüstes.

4.16 Reaktionen von Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (6a) mit dem Phosphaalken 111

Beim Einsatz der P-silylsubstituierten Phosphaalkene **111** wird in Abhängigkeit von der Stöchiometrie der eingesetzten Komponenten die Bildung des bekannten 2,3-Diphosphabutadiens **112** bzw. des Chlorphosphaalkens **113** beobachtet.



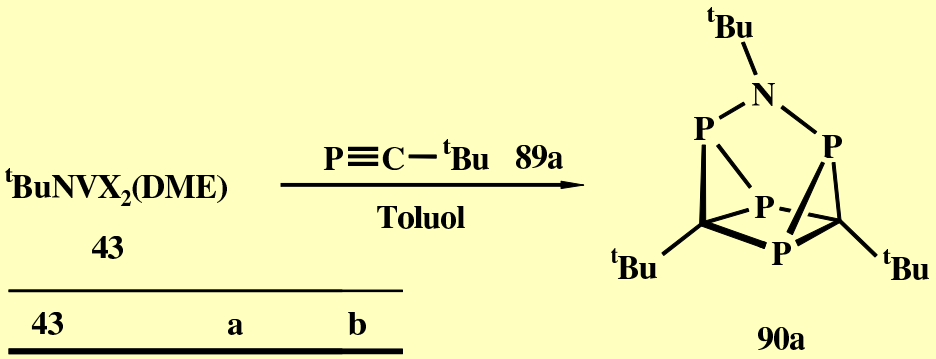
Durch den Zusatz der Komplexbildner Pyridin und TMEDA nach abgeschlossener Reaktion können die Dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV)-Komplexe **58a,b** dargestellt werden.



58	a	b
L	$(Py)_2$	TMEDA

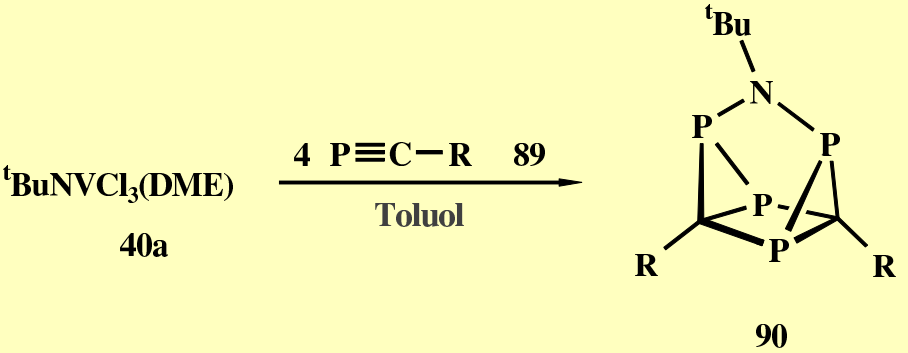
4.17 Azatetraphosphaquadricyclane

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Regitz* konnten durch die Umsetzung der Phosphaalkine **89a,b** mit den DME-Addukten **43a,b** erstmals die neuartigen Quadricyclane **90a,b** dargestellt werden [86].



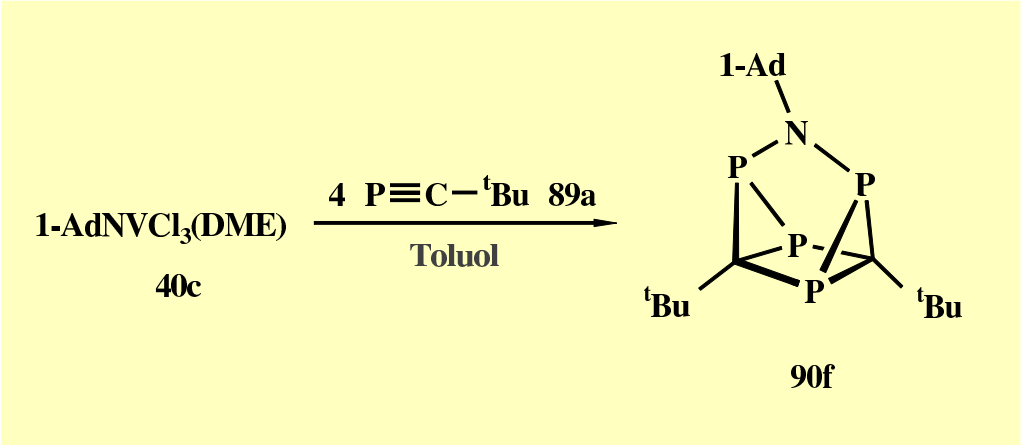
43	a	b
X	Cl	Br

Mit der Übertragung dieser Reaktion in den Bereich der diamagnetischen Vanadium(V)-verbindungen konnten, neben der Erhöhung der Ausbeute, erstmals Zwischenstufen auf dem Weg zum Azatetraphosphaquadricyclan **90a** nachgewiesen werden. *Peters* gelang es durch die Substituentenvariation von **89** nach diesem Verfahren die bisher unbekannten Quadricyclane **90c-e** darzustellen [86].



89, 90	a	b	c	d	e
R	tBu		tPent	Me	Me

Durch die Variation der eingesetzten Vanadiumkomponente läßt sich die Palette dieser neuartigen Käfigverbindungen ebenfalls um das N-(1-Adamantyl)derivat **90f** erweitern.

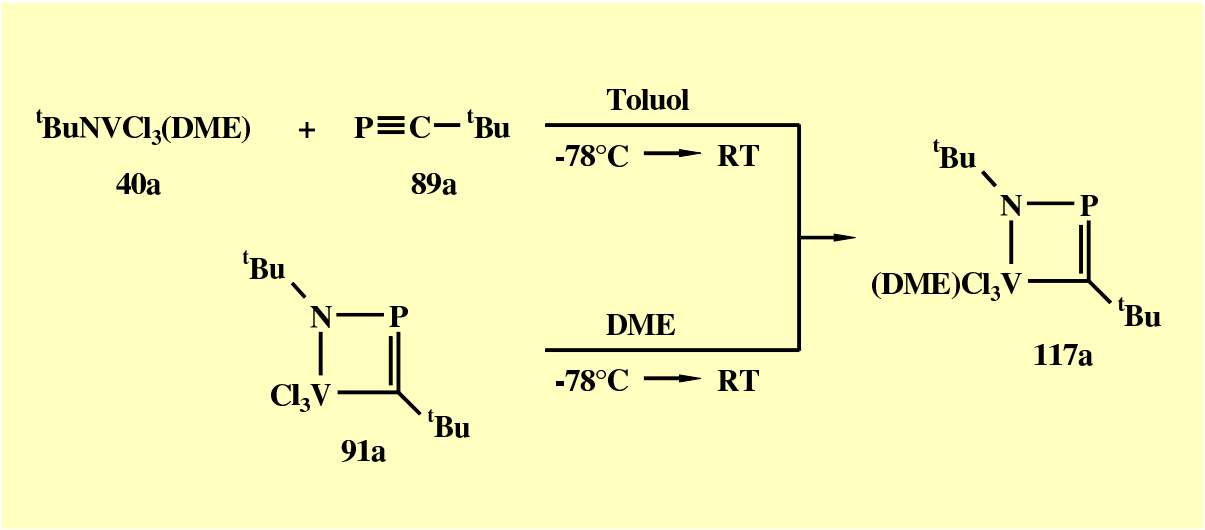


In Analogie zu den Umsetzungen der freien Lewis-Säure **6a** wird bei der Variation der Reste R am Heteroalkin **89** erneut die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet. Es handelt sich diesmal jedoch um die entsprechenden 1,3,5-Triphosphabenzole **98b-e** [86]. Einen vergleichbaren Effekt ruft die Änderung der Reste R am Imido-Liganden der Vanadiumverbindung hervor.

4.18 Mechanistische Interpretation der Azatetraphosphaquadricyclanbildung

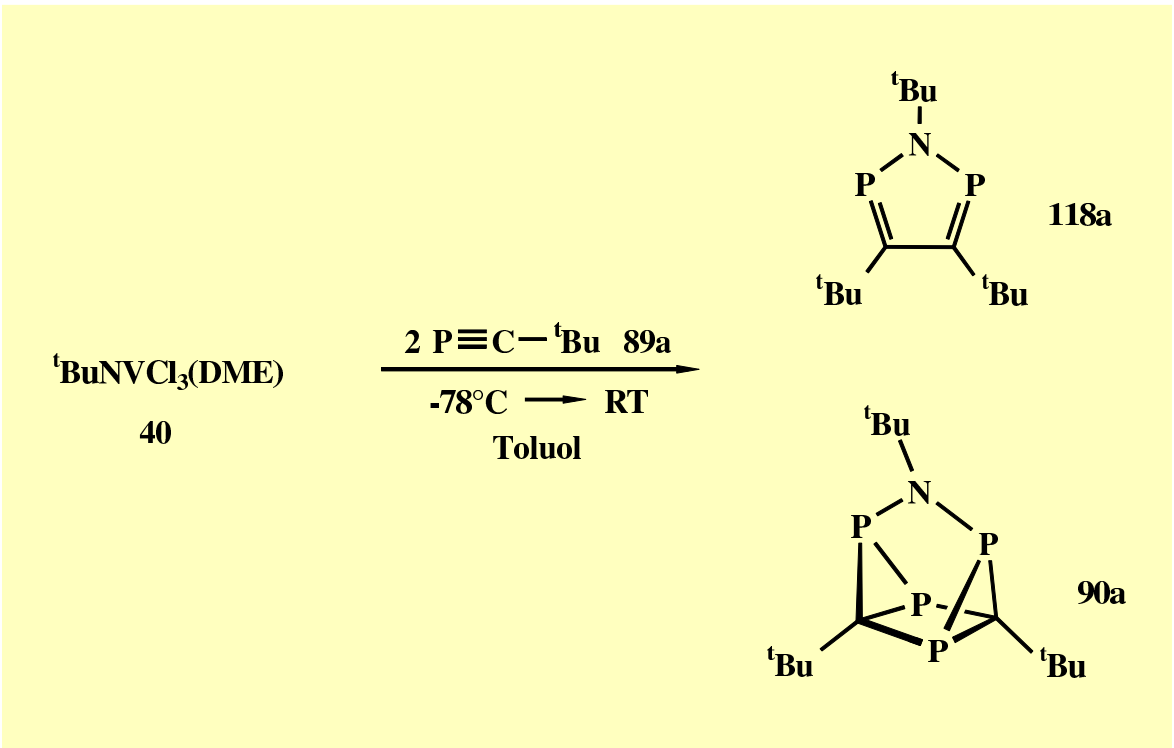
Bedingt durch das Fehlen einer Nebenreaktion erweist sich das all-*tert*-Butyl-substituierte System **40a/89a** als ideal zur Aufklärung des allgemeinen Bildungsmechanismus der Quadricyclane **90.** Bereits die $^{31}P/^{51}V$-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **40a** mit **89a** erlaubt den Nachweis dreier Intermediate **117**, **118** und **120.**

Setzt man das DME-Addukt **40a** bei tiefen Temperaturen mit nur einem Äquivalent **89a** um, so wird spezifisch (NMR-spektroskopisch) die Bildung des Metallacyclus **117** beobachtet. Zum gleichen Ergebnis führt die Reaktion des stabilen Azaphosphavanadacyclobutens **91a** mit einem Äquivalent Dimethoxyethan.



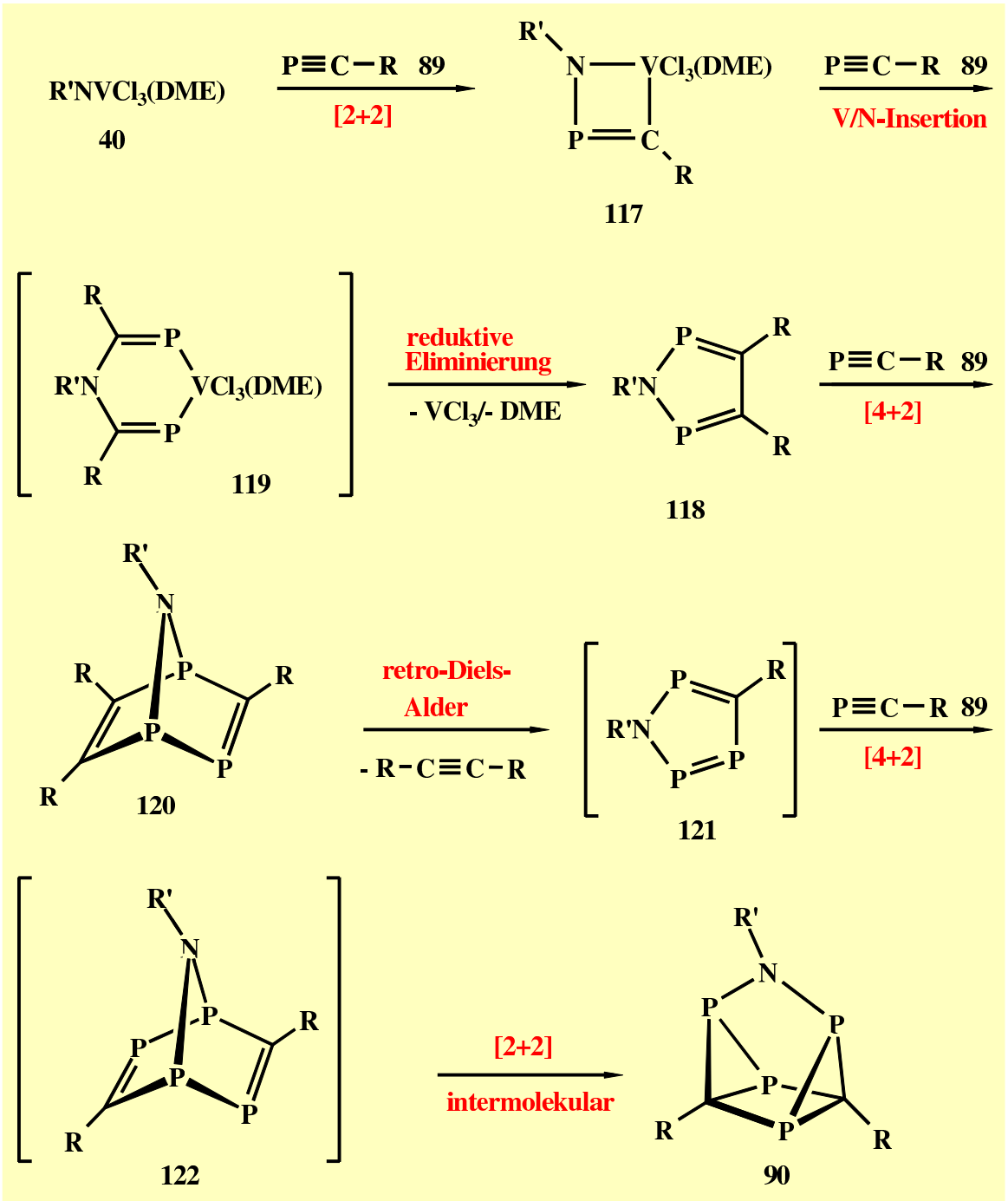
117 entzieht sich bei Entfernung des Lösungsmittels jedoch der Isolierung.

Eine Erhöhung der Stöchiometrie von **89a** um ein Äquivalent auf 1:2 liefert ein Gemisch von **90a** und dem 1,2,5-Azadiphosphol **118a**. Dieses stellt den ersten Vertreter dieses bisher unbekannten heterocyclischen Systems dar und kann zweifelsfrei NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



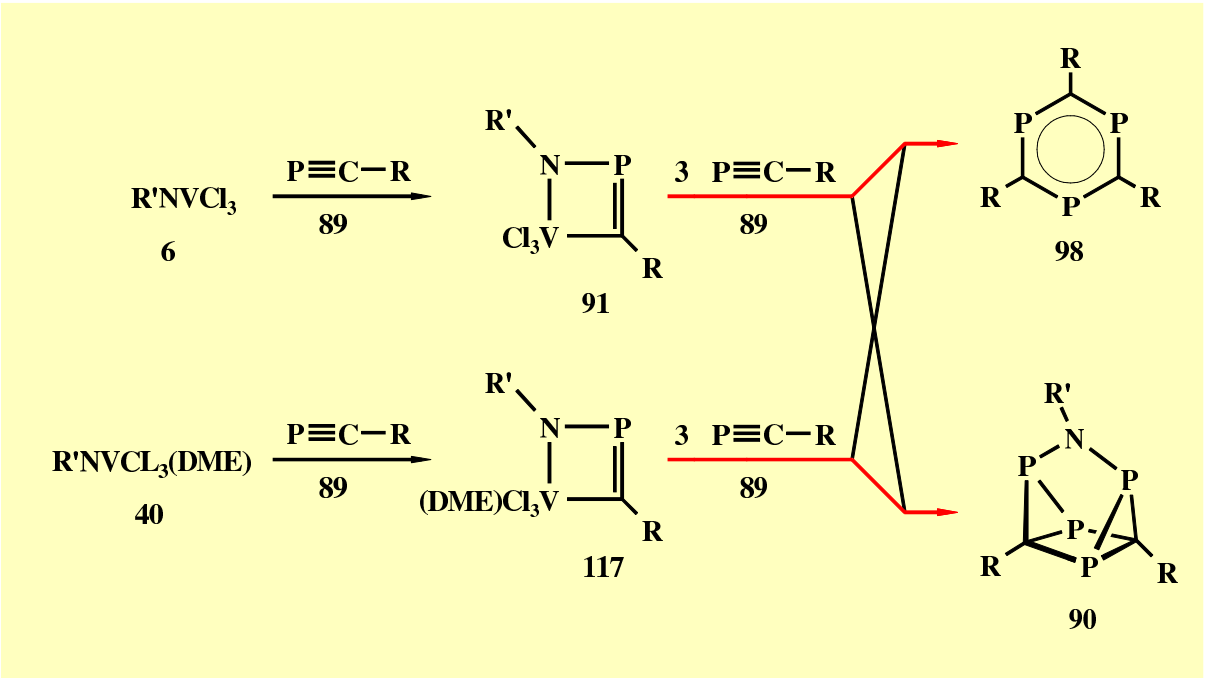
Überzeugend belegen läßt sich, daß **118a** eine Zwischenstufe auf dem Weg zum Quadricyclan **90a** darstellt. Gibt man zu dem Gemisch von **118a** und **90a** bei Raumtemperatur Phosphaalkin

89a im Überschuß, so reagiert **118a** erwartungsgemäß zu **90a.** Eine nach der Azadiphospholbildung weitere Beteiligung des Übergangsmetalls an der Reaktionsequenz kann dadurch ausgeschlossen werden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigt, daß die Bildung von **90a** über das Intermediat **120a** erfolgt, welches jedoch auf Grund seiner geringen Stabilität nicht isolierbar ist. Auf Grund dieser experimentellen Nachweise läßt sich für die Bildung der Quadricyclane folgender schlüssiger Mechanismus formulieren.



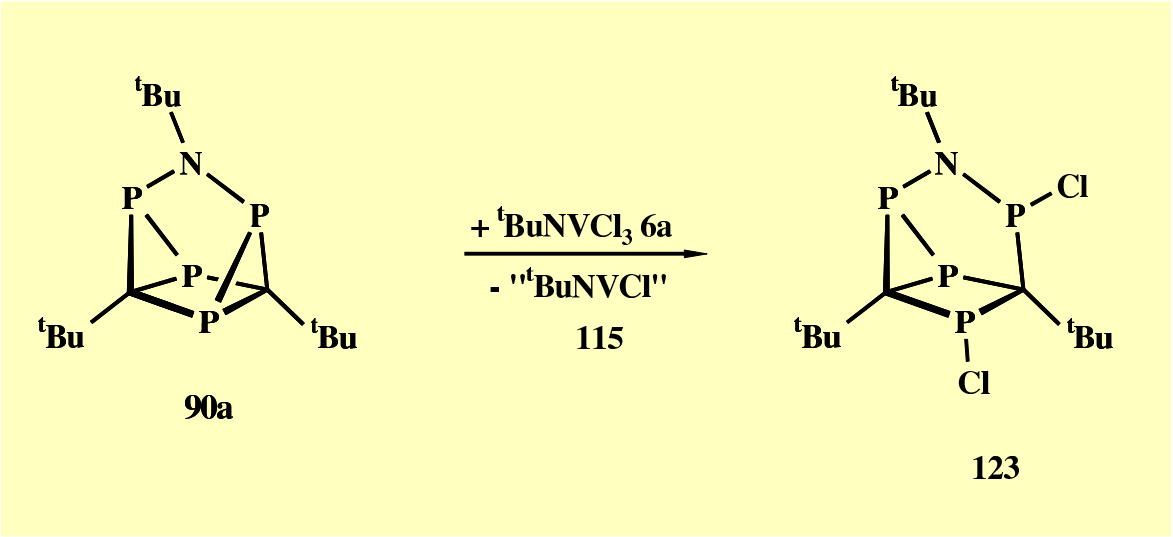
4.19 Resümee der Umsetzung der freien und komplexierten Trichloroimidovanadium(V)-Komplexe 6 und 40 mit Phosphaalkinen 89

Aus den durchgeführten mechanistischen Studien an beiden Systemen geht hervor, daß lediglich die Reaktionen der all-*tert*-Butyl-Systeme **6a/89a** und **40a/89a** spezifisch unter Bildung des Triphosphabenzols **98a** bzw. Azatetraphosphaquadricyclans **90a** verlaufen. Sämtliche Variationen der Reste R' (außer R = ^{i}Pr) sowie R führen in einer Nebenreaktion zur Bildung der entsprechenden Quadricyclane **90** bzw. Triphosphabenzole **98.** Dies zeigt, daß sowohl eine Insertion von **89** in die V-C- ,als auch in die V-N-Bindung der Metallacyclen **91** und **117** prinzipiell möglich ist.



4.20 Ligandverhalten des Azatetraphosphaquadricyclans 90a gegenüber 6a

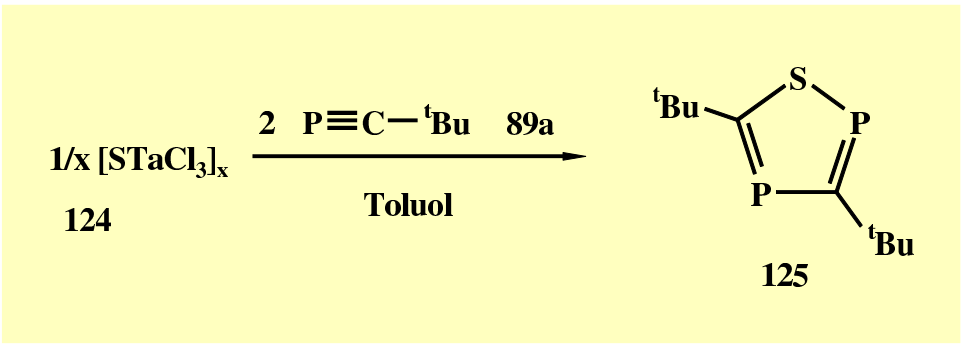
Im Unterschied zu den tertiären Phosphanen wie PMe_3 oder PPh_3 bildet die Lewis-Säure **6a** mit der Käfigverbindung **90a** keine definierte 1:1-Addukt-Verbindung der allgemeinen Zusammensetzung $^tBuNVCl_3$*[P-Donor]. Sattdessen erfolgt eine Redoxreaktion unter Bildung des chlorierten Tricyclus **123.**



Die Bildung von **123** stellt das bislang erste Beispiel einer Redoxreaktion zwischen einer Imidovanadium(V)-Verbindung und einem Phosphan-Liganden dar. Da es nicht gelingt das theoretisch in der Reaktion gebildete "^{t}BuNVCl" (**115**) nachzuweisen und keine Zwischenstufen NMR-spektroskopisch detektierbar sind, können keine fundierten Aussagen über den mechanistischen Verlauf der Reaktion gemacht werden.

4.21 1,2,4-Thiadiphosphol

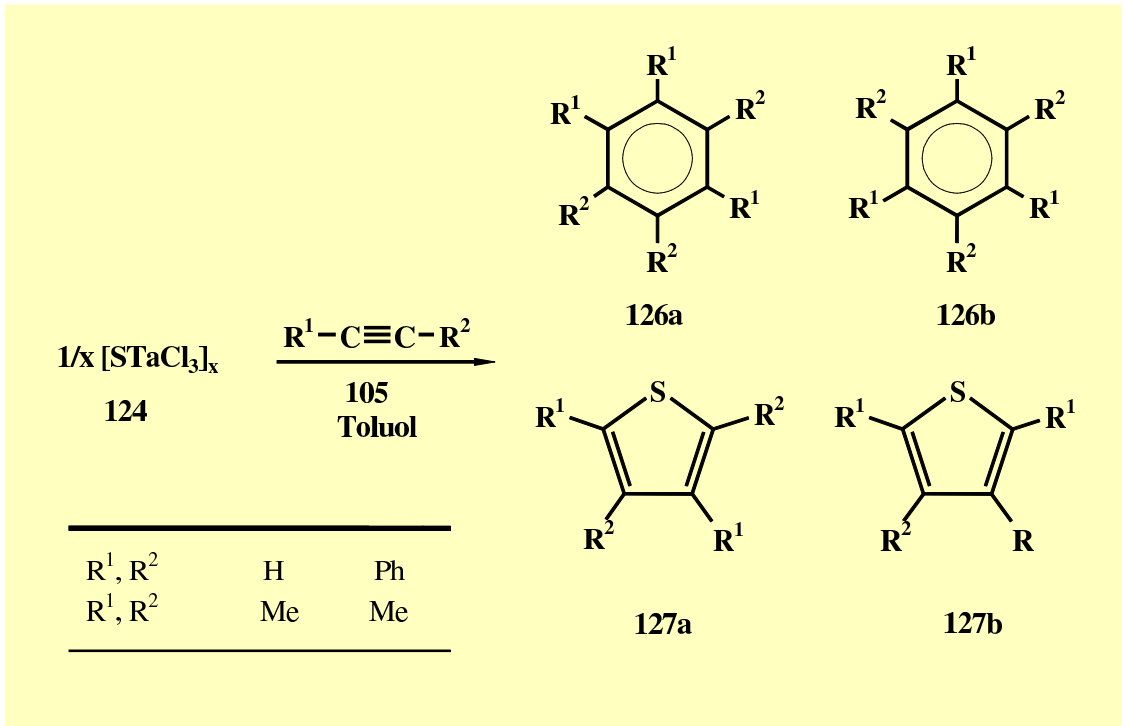
Die oxidative Verknüpfung zweier Phosphaalkin-Moleküle **89a** und des Thio-Liganden von $S{=}TaCl_3$ (**124)** liefert das bekannte 1,2,4-Thiaphosphol **125.**



Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Imidovanadium(V)-Verbindungen handelt es sich hier um eine heterogene Reaktion. Die extreme Schwerlöslichkeit der hochpolymeren Tantalverbindung **124** erlaubt es ebenfalls nicht, die Reaktion NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

4.22 Reaktionsverhalten von Trichlorothiotantal(V) (124) gegenüber Acetylenen

Das Reaktionsverhalten von **124** gegenüber dem Phosphaalkin **89a** läßt sich ebenfalls auf die Acetylene **105a,e** übertragen. Trichlorothiotantal(V) **124** reagiert mit den Acetylenen **105a,e** primär unter oxidativer Kupplung zweier Acetylenbausteine und eines Thio-Liganden zu den Thiophenen **127**. Das dabei gebildete $TaCl_3$ liefert in einer katalytischen Trimerisierungsreaktion der Alkine die substituierten Benzole **126.**



5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik und Geräte

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Inertgas (Argon 4.8 der Firma Messer-Griesheim Reinheit > 99.998 %, welches zusätzlich über BTS-Katalysator getrocknet wurde) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch am Ölpumpenvakuum ausgeheizt und anschließend mit Argon belüftet.
Die eingesetzten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung absolutiert und unter Schutzgas aufbewahrt.
Die zur Säulenchromatographie benötigten Trägermaterialien wurden 8h bei 175°C am Ölpumpenvakuum getrocknet und mit argongesättigtem Wasser desaktiviert (4 %, Brockmann-Aktivität II).
Zur spekroskopischen und analytischen Untersuchung, sowie zur Darstellung der beschriebenen Verbindungen kamen folgende Geräte zum Einsatz:

Kugelrohrdestillation:	Kugelrohrdestillationsapparatur Büchi GKR 50; die angegebenen Temperaturen entsprechen denen des Heizmantels.
Chromatographie:	Wassergekühlte Glassäulen, Säulenlänge: 40 cm, Säulendurchmesser: 1-3 cm.
Elementaranalysen:	Perkin-Elmer Elemental Analyser EA 240, Perkin-Elmer Elemental Analyser 2400 CHN. Der Chlorgehalt wurde potentiometrisch durch Titration mit einer $AgNO_3$-Lösung, der Vanadiumgehalt ferrometrisch bestimmt.
Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 90; Angabe der Signalintensität erfogt in % bezogen auf den Basispeak. Chlorhaltigen Verbindungen werden auf das Isotop-^{35}Cl bezogen.
Molmassenbestimmung:	Kryoskopisch in Benzol bestimmt und in [$gmol^{-1}$] angegeben.

GC-MS:	Hewlett Packard HP 6890, GC/MSD-System.
^{1}H-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (200.06 MHz), Bruker AMX 400 (400.13 MHz), Lösungsmittel als interner Standard.
^{13}C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (50.32 MHz), Bruker AMX 400 (100.64 MHz), Lösungsmittel als interner Standard.
^{31}P-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (80.82 MHz), Bruker AMX 400 (161.64 MHz), Bruker AMX 300 (121.23 MHz), 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard.
^{51}V-NMR-Spektroskopie:	Bruker AC 200 (52.63 MHz), Bruker AMX 400 (105.25 MHz), $OVCl_3$ als externer Standard.
ESR-Spektroskopie:	Bruker ESP 300, die Hyperfeinkopplungskonstante a_v wird in Gauss angegeben.

Allen Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die δ-Skala [ppm] zugrunde. Die Werte der Kopplungskonstanten J sind in [Hz] ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung der Spinmultiplizität dienen folgende Abkürzungen:
s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sp = Septett, o = Oktett dd = Doppeldublett, qt = Quartett von Tripletts, m = Multiplett.

5.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

Nr	Verbindung	Lit.
6a	Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V)	[11]
6b	Trichloro-1-adamantylimidovanadium(V)	[104]
6c	Trichloro-*iso*-propylimidovanadium(V)	[21]
12	Dichloro(η^5-cyclopentadienyl)-*tert*-butylimdovanadium(V)	[17]
14a	Tribromo-*tert*-butylimidovanadium(V)	[21]
19a	Trichloro-trimethylphosphan-*tert*-butylimidovanadium(V)	[20]
19b	Trichloro-triphenylphosphan-*tert*-butylimidovanadium(V)	[20]
40a	Trichloro-dimethoxoethan-*tert*-butylimidovanadium(V)	[23]
40c	Trichloro-dimethoxoethan-1-adamantylimidovanadium(V)	[105]
71a	Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid-tris(tetrahydofuran)	[116]
71c	Lithium-mesityl(trimethylsilyl)phosphid	[117]
89a	2,2-Dimethylpropylidinphosphan	[106]
89b	(1-Adamantyl)methylidinphoshan	[107]
95	Dichlorobis(*tert*-butylimido)chrom(VI)	[108]
111	(2,2-Dimethyl-1-trimethylsiloxypropyliden)-trimethylsilylphosphan	[109]
124	Trichlorothiotantal(V)	[110]

Die verwendeten Lithiumalkoxide und -amide wurden durch die Umsetzung der Alkohole bzw. Amine mit *n*-Butyllithium dargestellt. Sonstige Chemikalien wurden käuflich erworben.

5.3 Dimethoxyethan-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (43a)

1.280 g (5.604 mmol) **6a** werden in 100 ml DME gelöst, mit 0.541 g (22.258 mmol) Magnesiumpulver bei 0°C versetzt und gerührt. Nach erfolgtem Farbumschlag von braun nach grün wird die Lösung vom Unlöslichen abgetrennt und bis auf 25 ml eingeengt. Der sich dabei bildende Niederschlag wird mit einer D3-Fritte abgetrennt, mit 25 ml kaltem DME gewaschen und im Hochvakuum 25°C/10^{-2} mbar getrocknet. Man erhält ein mintgrünes Pulver.
Ausbeute: 1.237 g (78 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 7 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$
369 (M^+- CH_3, 2 %)
328 (M^+- C_4H_8, 17 %)
313 (M^+- C_4H_9N, 9 %)
256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 2 %)
221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 4 %)
207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 9 %)
121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 2 %)
86 (M^+- $C_8H_{18}Cl_3N_2V$, 4 %)
90 ($C_4H_{10}O_2^+$, 5 %)
45 ($C_2H_5O^+$, 25 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_8H_{19}Cl_2NO_2V$ (283.10 g/mol):

ber. :	**C**	33.9 %	**H**	6.8 %	**N**	4.9 %	**Cl**	25.0 %	**V**	18.0 %
gef. :	**C**	33.9 %	**H**	6.8 %	**N**	4.4 %	**Cl**	25.3 %	**V**	17.7 %

5.4 Bis(1,4-dioxan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (44)

3.31 g (14.49 mmol) **6a** werden in 200 ml 1,4-Dioxan gelöst, mit 0.33 g (14.35 mmol) Natriumsand versetzt und 2 Tage gerührt. Nach erfolgtem Farbumschlag von braun nach grün wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 100 ml THF aufgenommen und vom

Unlöslichen abgetrennt. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels wird mit 25 ml 1,4-Dioxan digeriert, der Niederschlag mit einer D3-Fritte abgetrennt und im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar getrocknet (blaugrünes Pulver).

Ausbeute: 1.86 g (35 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 9 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$
369 (M^+- CH_3, 1 %)
328 (M^+- C_4H_8, 25 %)
313 (M^+- C_4H_9N, 13 %)
256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 4 %)
221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 10 %)
207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 5 %)
121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 22 %)
86 (M^+- $C_8H_{18}Cl_3N_2V$, 8 %)
88 ($C_4H_8O_2^+$, 1 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_{12}H_{25}Cl_2NO_4V$ (369.184 g/mol):

ber. :	**C**	39.0 %	**H**	6.8 %	**N**	3.8 %
gef. :	**C**	38.6 %	**H**	6.5 %	**N**	3.8 %

5.5 Bis(tetrahydrofuran)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (45)

3.32 g (14.53 mmol) **6a** werden in 100 ml THF gelöst, mit 0.33 g (14.35 mmol) Natriumsand versetzt und 2 Tage gerührt wobei sich die Farbe von braun nach grün ändert. Es wird vom Unlöslichen abgetrennt und die erhaltene Lösung bis auf 25 ml eingeengt. Die Kristallisation bei -78°C und nachfolgendes Trocknen bei 25°C/10^{-2} mbar liefert **45** in Form eines grünen Pulvers.

Ausbeute: 1.04 g (21 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 20 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$

369 (M^+- CH_3, 5 %)

328 (M^+- C_4H_8, 57 %)

313 (M^+- C_4H_9N, 31 %)

256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 12 %)

221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 30 %)

207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 18 %)

121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 49 %)

86 (M^+- $C_8H_{18}Cl_3N_2V$, 75 %)

72 ($C_4H_8O^+$, 100 %)

$C_{12}H_{25}Cl_2NO_2V$ (337.185 g/mol):

ber. :	**C**	42.8 %	**H**	7.5 %	**N**	4.2 %
gef. :	**C**	42.3 %	**H**	7.1 %	**N**	4.3 %

5.6 Bis(trimethylphosphan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (47a)

Zu einer Suspension von 1.69 g (5.97 mmol) ^{t}BuNVCl_3*DME (**43a**) in 25 ml Toluol wird bei Raumtemperatur 0.91 g (11.94 mmol) PMe_3 zugesetzt und 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Während dieses Zeitraums tritt vollständige Auflösung der ursprünglichen Suspension mit einer Farbvertiefung nach blaugrün ein. Die Lösung wird über eine D4-Fritte von noch nicht umgesetztem **43a** befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar wird **47a** in Form eines hellblauen Pulvers erhalten.

Ausbeute: 1.97 g (96 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 2 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$

328 (M^+- C_4H_8, 5 %)

313 (M^+- C_4H_9N, 3 %)

256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 1 %)

221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 2 %)

207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 1 %)

192 ($M^+/2$, 12 %)

121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 4 %)

86 (M^+- $C_8H_{18}Cl_3N_2V$, 5 %)

76 ($PC_3H_9^+$, 36 %)

57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_{10}H_{27}Cl_2NP_2V$ (345.13 g/mol): **gef.:** 348 g/mol

ber. :	**C**	34.8 %	**H**	7.9 %	**N**	4.1 %
gef. :	**C**	33.7 %	**H**	7.5%	**N**	4.4%

5.7 Bis(triethylphosphan)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (47b)

1.28 g (4.52 mmol) **43a** wird in 20 ml Toluol suspendiert und mit 1.07 g (9.04 mmol) PEt_3 bei Raumtemperatur versetzt. Nach 2 h wird das Lösungsmittels im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar abdestilliert und der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen. Durch Kristallisation bei -20°C werden nach 12 h blaue Kristalle von **47b** erhalten.

Ausbeute: 1.51g (78 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = = 384 (M^+, 1 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$

328 (M^+- C_4H_8, 3 %)

313 (M^+- C_4H_9N, 2 %)

256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 1 %)

221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 2 %)

207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 1 %)

192 ($M^+/2$, 4 %)

121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 3 %)

118 ($PC_6H_{15}^+$, 45 %)

89 ($PC_4H_{10}^+$, 64 %)

57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_{16}H_{39}Cl_2NP_2V$ (429.29 g/mol): **gef.:** 413 g/mol

ber. :	**C**	44.8 %	**H**	9.2 %	**N**	3.3 %
gef. :	**C**	43.9 %	**H**	9.0 %	**N**	2.8 %

5.8 Dimethoxyethan-dibromo-*tert*-butylimidovanadium(IV) (43b)

1.20 g (3.45 mmol) $^tBuNVBr_3$ (**14a**) werden in 100 ml DME gelöst, mit 1.00 g (41.14 mmol) Magnesiumpulver bei 0°C versetzt und gerührt. Nach erfolgtem Farbumschlag von rotbraun nach grün wird die Lösung vom Unlöslichen abgetrennt und bis auf 25 ml eingeengt. Der sich dabei bildende Niederschlag wird mit einer D3-Fritte abgetrennt, mit 25 ml kaltem DME gewaschen und im Hochvakuum bei 25°C/10^{-2} mbar getrocknet. Man erhält ein grünes Pulver. **Ausbeute:** 1.28 g (80 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 560 (M^+, 3 %) M = $C_8H_{18}Br_4N_2V_2$

504 (M^+- C_4H_8, 7 %)

489 (M^+- C_4H_9N, 5 %)

353 (M^+- $C_8H_{18}BrN$, 9 %)

339 (M^+- $C_8H_{18}BrN_2$, 9 %)

57 ($C_4H_9^+$, 97 %)

45 ($C_2H_5O^+$, 100 %)

$C_8H_{19}Br_2NO_2V$ (372.02 g/mol):

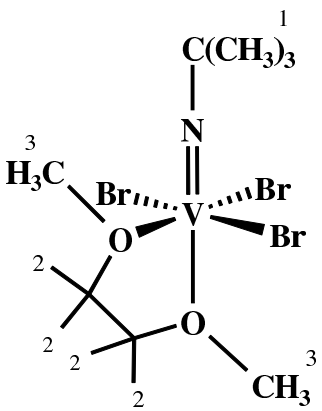
ber. :	**C**	25.8 %	**H**	5.2 %	**N**	3.8 %
gef. :	**C**	25.6 %	**H**	5.3 %	**N**	3.5 %

5.9 Dimethoxyethan-tribromo-*tert*-butylimidovanadium(V) (40f)

Zu 0.85 g (2.348 mmol) **14a** gelöst in 100 ml *n*-Pentan tropft man bei Raumtemperatur 25 ml DME und rührt 2 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und 1 h digeriert. Über eine D3-Fritte wird vom Löslichen abgetrennt und der verbleibende Rückstand zweimal mit je 25 ml *n*-Pentan gewaschen. Das anschließend Trocknen im Vakuum (25°C/10^{-2} mbar) liefert ein weinrotes Pulver.

Ausbeute: 0.89 g (83 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400 MHz) :



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	1.55	9	s
2	3.35	4	s, breit
3	3.33	6	s, breit

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	345	s	610
	284	s	464

MS (EI, 70 eV): m/z = 359 (M^+- $C_4H_{10}O_2$, 6 %)
344 (M^+- $C_5H_{13}O_2$, 13 %)
329 (M^+- $C_6H_{16}O_2$, 6 %)
288 (M^+- $C_8H_{19}O_2$, 6 %)
209 (M^+- $C_8H_{19}BrO_2$, 6 %)
45 ($C_2H_5O^+$, 100 %)

$C_8H_{19}Br_3NO_2V$ (451.89 g/mol):

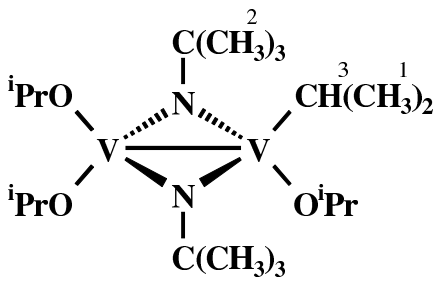
ber. :	**C**	21.3 %	**H**	4.3 %	**N**	3.1 %
gef. :	**C**	21.9 %	**H**	4.3 %	**N**	3.1 %

5.10 Tetrakis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53a)

Methode A: Zu einer Suspension von 0.80 g (2.83 mmol) **43a** in 25 ml Toluol tropft man unter ständigem Rühren bei -78°C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 0.37 g (5.62 mmol) Lithium-*iso*-propanolat (**52a**) in 50 ml Toluol. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12 h. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar abdestilliert. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C wird **53a** in Form eines rotbraunen Kristallpulvers erhalten.
Ausbeute: 0.35 g (52 %).

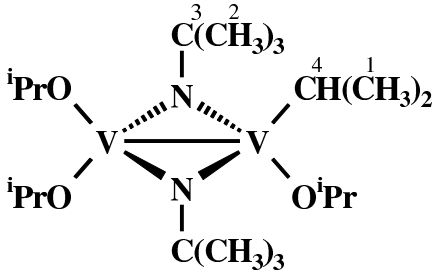
Methode B: Zu einer Lösung von 0.92 g (2.13 mmol) **57** in 25 ml Toluol wird bei -78°C eine Lösung von 0.28 g (4.24 mmol) Lithium-*iso*-propanolat (**52a**) in 25 ml Toluol getropft. Reaktionsführung und Aufarbeitung s.o..
Ausbeute: 0.87 g (85 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.00	24	d	$^3J_{PH} = 6.0$
2	1.73	18	s	-
3	4.07	4	h	$^3J_{PH} = 6.0$

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 100.62 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	26.6	q	$^1J_{CH}$ = 126.1
2	33.4	q	$^1J_{CH}$ = 126.5
3	69.2	s	-
4	76.6	d	$^1J_{CH}$ = 143.8

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	136	s	296

MS (EI, 70 eV): m/z = 480 (M^+, 54 %)
421 (M^+- C_3H_7O, 2 %)
378 (M^+- $C_6H_{14}O$, 3 %)
43 ($C_3H_7^+$, 100 %)

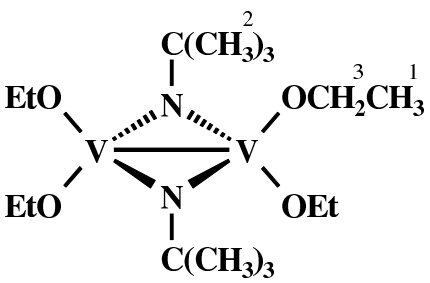
$C_{20}H_{46}N_2O_4V_2$ (480.48 g/mol): gef.: 474 g/mol

ber. :	**C**	50.0 %	**H**	9.7 %	**N**	5.8 %	**V**	21.2 %
gef. :	**C**	49.4 %	**H**	9.6 %	**N**	5.5 %	**V**	20.8 %

5.11 Tetrakis(ethoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53b)

Zu einer Suspension von 1.88 g (6.64 mmol) **43a** in 30 ml Toluol tropft man unter ständigem Rühren bei -78°C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 0.69 g (13.26 mmol) Lithiumethanolat (**52b**) in 60 ml Toluol. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12 h. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar abdestilliert. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C wird **53b** in Form eines rotbraunen Kristallpulvers erhalten.
Ausbeute: 0.54 g (38 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.97	12	t	$^{3}J_{HH}$ = 6.8
2	1.69	18	s	-
3	3.78	8	q	$^{3}J_{HH}$ = 6.8

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	164	s	252

MS (EI, 70 eV): m/z = 424 (M^+, 44 %)
368 (M^+- C_4H_8, 4 %)
322 (M^+- $C_6H_{14}O$, 5 %)
266 (M^+- $C_{10}H_{22}O$, 2 %)

$C_{16}H_{38}N_2O_4V_2$ (424.37 g/mol):

ber. :	**C**	45.3 %	**H**	9.0 %	**N**	6.6 %
gef. :	**C**	45.0 %	**H**	8.8 %	**N**	5.4 %

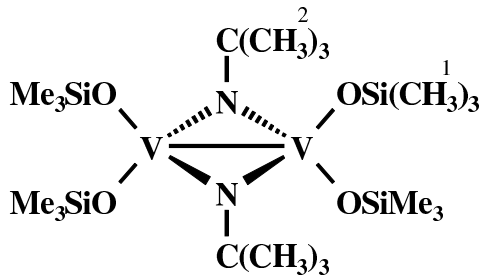
5.12 Tetrakis(trimethylsiloxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (53c)

Eine Suspension von 1.52 g (5.37 mmol) **43a** in 25 ml Toluol wird bei -78°C mit 1.04 g (10.82 mmol) $LiOSiMe_3$ (**52b**) gelöst in 50 ml Toluol in einem Zeitraum von 0.5 h versetzt. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12 h. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile wird das so erhaltene Rohprodukt einer säulenchromato-

graphischen Reinigung an neutralem Aluminiumoxid (mit 4% Wasser desaktiviert, Säule: 40×2 cm) unterzogen. Die mit *n*-Pentan erhaltene braune Fraktion wird im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar getrocknet.

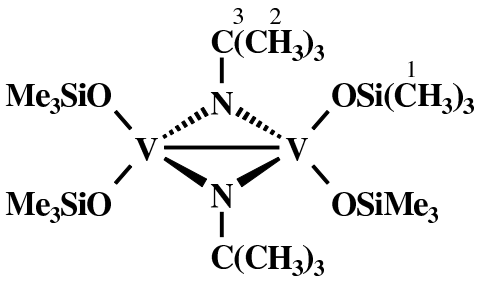
Ausbeute: 0.16 g (10 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	- 0.03	36	s
2	1.53	18	s

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 100.62 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.
1	2.6	s
2	32.2	s
3	69.7	s

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	163	s	375

MS (EI, 70 eV): m/z = 600 (M^+, 100 %)
585 (M^+- CH_3, 4 %)
544 (M^+- C_4H_8, 12 %)
528 (M^+- C_4H_9N, 2 %)

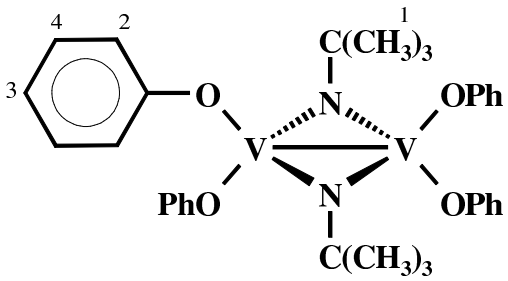
$C_{20}H_{54}N_2O_4Si_4V_2$ (600.89 g/mol):

ber. :	**C**	40.0 %	**H**	9.0 %	**N**	4.7 %	**V**	17.0 %
gef. :	**C**	39.3 %	**H**	8.6 %	**N**	4.3 %	**V**	16.5 %

5.13 Tetrakis(phenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55a)

Zu 1,25 g (4.42 mmol) **43a,** vorgelegt in 30 ml Toluol, werden bei -78°C innerhalb von 30 min. 0.88 g (8.80mmol) Lithiumphenolat (**54a**) in 50 ml Toluol unter magnetischem Rühren zugesetzt. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetauen und rührt weitere 12 h. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert und nochmals mit 30 ml Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der Lösungen wird im Vakuum bis auf ca. 20 ml eingeengt. Durch Kristallisation bei -78°C erhält man **55a** als rotbraunes Pulver.
Ausbeute: 0.87 g (64 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.56	18	s	-
2	6.57	8	d	$^3J_{HH}$ = 7.4
3	6.69	4	t	$^3J_{HH}$ = 7.4
4	6.88	8	t	$^3J_{HH}$ = 7.4

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	270	s	622

MS (EI, 70 eV): m/z = 616 (M^+, 100 %)
560 (M^+- C_4H_8, 24 %)
504 (M^+- C_8H_{16}, 48 %)
410 (M^+- $C_{14}H_{22}O$, 27 %)
316 (M^+- $C_{20}H_{28}O_2$, 55 %)
94 ($C_6H_6O^+$, 48 %)
57 ($C_4H_9^+$, 42 %)

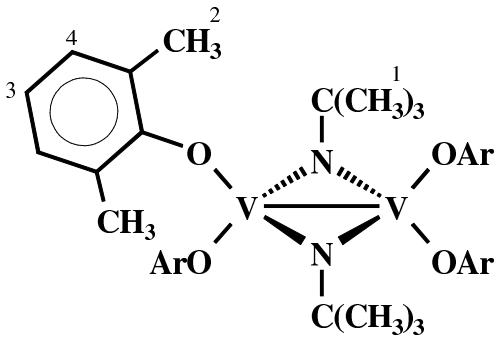
$C_{32}H_{38}N_2O_4V_2$ (616.55 g/mol):

ber. :	**C**	62.3 %	**H**	6.2 %	**N**	4.5 %
gef. :	**C**	62.7 %	**H**	6.4 %	**N**	4.4 %

5.14 Tetrakis(2,6-dimetyhlphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55b)

Zu einer Suspension von 1.71 g (6.04 mmol) **43a** in 30 ml Toluol werden innerhalb von 30 min. 1.53 g (11.94 mmol) Lithium-2,6-dimethylphenolat (**54b**) in 50 ml Toluol unter magnetischem Rühren zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur gebracht und weitere 12 h gerührt. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert und nochmals mit 30 ml Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der Lösungen werden im Vakuum alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Durch Umkristallisation aus Dichlormethan bei -78°C erhält man **55b** als rotes Pulver.
Ausbeute: 0.81 g (37 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



Ar = 2,6-$Me_2C_6H_3$

H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.54	18	s	-
2	2.10	24	s	-
3	6.71	4	t	$^3J_{HH}$ = 7.4
4	6.89	8	d	$^3J_{HH}$ = 7.4

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	327	s	2235

MS (EI, 70 eV): m/z = 728 (M^+, 100 %)
672 (M^+- C_4H_8, 40 %)
616 (M^+- C_6H_{14}, 18 %)
122 ($C_8H_{10}O^+$, 2 %)
57 ($C_4H_9^+$, 29 %)

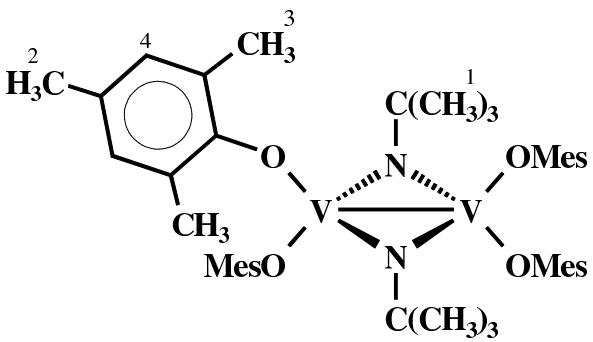
$C_{40}H_{54}N_2O_4V_2$ (728.77 g/mol):

ber. :	**C**	65.9 %	**H**	7.5 %	**N**	3.8 %
gef. :	**C**	64.1 %	**H**	7.3 %	**N**	3.7 %

5.15 Tetrakis(2,4,6-trimetyhlphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (55c)

Zu einer Suspension von 0.77 g (2.72 mmol) **43a** in 30 ml Toluol tropft man bei -78°C eine Lösung von 0.76 g (5.35mmol) Lithium-2,4,6-trimethylphenolat (**54c**) in 50 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 12 h gerührt. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert und nochmals mit 20 ml Toluol gewaschen. Nach Vereinigung der Lösungen wird im Vakuum bis auf ca. 20 ml eingeengt. Durch Kristallisation bei -78°C erhält man **55c** als rot-oranges Pulver.
Ausbeute: 0.87 g (64 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	1.59	18	s
2	2.11	12	s
3	2.23	24	s
4	6.69	8	s

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	319	s	1866

MS (EI, 70 eV): m/z = 784 (M^+, 40 %)
728 (M^+- C_4H_8, 61 %)
698 (M^+- C_6H_{14}, 24 %)
136 ($C_9H_{12}O^+$, 47 %)
91 ($C_6H_3O^+$, 100 %)
57 ($C_4H_9^+$, 30 %)

$C_{44}H_{62}N_2O_4V_2$ (784.87 g/mol):

ber. :	**C**	67.3 %	**H**	8.0 %	**N**	3.6 %
gef. :	**C**	64.8 %	**H**	8.0 %	**N**	3.4 %

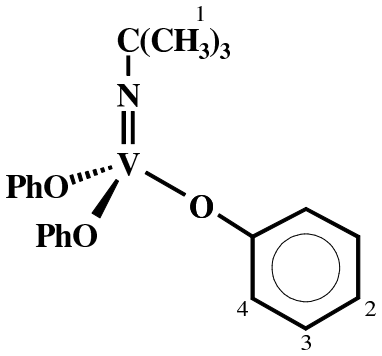
5.16 Tris(phenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56a)

Eine Lösung von 1.25 g (5.47 mmol) Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (**6a**) gelöst in 40 ml Toluol wird unter Rühren bei -78°C mit 1.65 g (16.49 mmol) Lithiumphenolat (**54a**) in 40 ml Toluol versetzt. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch

Zentrifugieren wird vom Unlöslichen abgetrennt und die Lösung auf ein Volumen von ca. 20 cm^3 eingeengt. Die Kristallisation bei -30°C liefert nach Entfernen des anhaftenden Lösungsmittels im Vakuum ein grünes Pulver.

Ausbeute: 1.50 g (68 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.21	9	s	-
2	6.81	3	t	$^3J_{HH}$ = 7.4
3	7.11	6	t	$^3J_{HH}$ = 7.4
4	7.39	6	d	$^3J_{HH}$ = 7.4

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	- 479	s	1157

MS (EI, 70 eV): m/z = 401 (M^+, 100 %)
386 (M^+- CH_3, 97 %)
330 (M^+- C_4H_9N, 65 %)
237 (M^+- $C_{10}H_{14}NO$, 44 %)
94 ($C_6H_6O^+$, 99 %)
57 ($C_4H_{10}^+$, 81 %)

$C_{22}H_{24}NO_3V$ (401.38 g/mol):

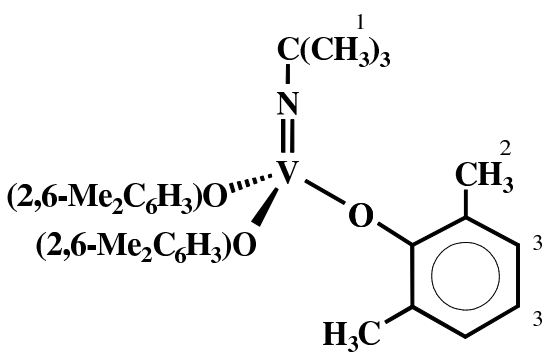
ber. :	**C**	65.8 %	**H**	6.0 %	**N**	3.5 %
gef. :	**C**	64.6 %	**H**	6.0 %	**N**	3.5 %

5.17 Tris(2,6-dimethylphenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56b)

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.38 mmol) **6a** in 40 ml Toluol wird bei -78°C eine Lösung von 1.68 g (13.11 mmol) Lithium-2,6-dimetylphenolat (**54b**) in 40 ml Toluol innerhalb von 30 min. zugetropft. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch 2 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Entfernen der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan wird ein orangerotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 1.53 g (72 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	0.64	9	s
2	2.44	18	s
3	6.7 - 7.0	9	m

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	- 546	t	$^{1}J_{VN}$ = 96

MS (EI, 70 eV): m/z = 485 (M^+, 66 %)
429 (M^+- C_4H_8, 10 %)
330 (M^+- $C_5H_{12}N$, 15 %)
94 ($C_8H_{10}O^+$, 100 %)
57 ($C_4H_9^+$, 46 %)

$C_{28}H_{36}NO_3V$ (485.54 g/mol):

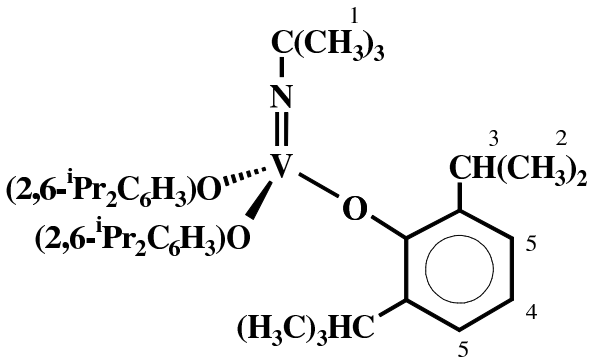
ber. :	**C**	69.3 %	**H**	7.4 %	**N**	2.9 %
gef. :	**C**	68.6 %	**H**	7.5 %	**N**	2.9 %

5.18 Tris(2,6-di-*iso*-propylphenolato)-*tert*-butylimidovanadium(V) (56d)

Methode A: Man versetzt eine Suspension von 1.20 g (4.24 mmol) **43a** in 20 ml Toluol bei -78°C mit 1.55 g (8.42 mmol) Lithium-(2,6-di-*iso*-propylphenolat) (**54d**) und läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen. Nach 12 h Rühren werden alle unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum (25°C/10^{-2} mbar) entfernt. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C wird **56d** als oranges Pulver erhalten.
Ausbeute: 0.42 g (15 %).

Methode B: Zu einer Lösung von 1.31 g (5.74 mmol) Trichloro-*tert*-butylimidovanadium(V) (**6a**) in 40 ml Toluol wird bei -78°C 1.68 g (13.11 mmol) Lithium(2,6-di-*iso*-propylphenolat) (**54d**) gelöst in 40 ml Toluol innerhalb von 30 min. zugegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur rührt man das Reaktionsgemisch 12 h bei dieser Temperatur. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C wird ein oranges Pulver erhalten.
Ausbeute: 2.44 g (65 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.74	9	s	-
2	1.29	36	d	$^3J_{HH} = 6.8$
3	3.88	6	h	$^3J_{HH} = 6.8$
4	6.98	3	t	$^3J_{HH} = 7.6$
5	7.11	6	d	$^3J_{HH} = 7.6$

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	- 535	s	500

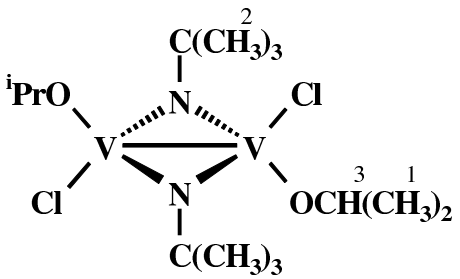
MS (EI, 70 eV): m/z = 653 (M^+, 100 %)
582 (M^+- C_4H_9N, 31 %)
330 (M^+- $C_4H_{10}N$, 70 %)
178($C_{12}H_{18}O^+$, 21 %)
94 ($C_{12}H_{19}^+$, 81 %)
57 ($C_4H_9^+$, 18 %)

$C_{28}H_{36}NO_3V$ (653.87 g/mol)

5.19 Dichloro-bis(*iso*-propoxo)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (57)

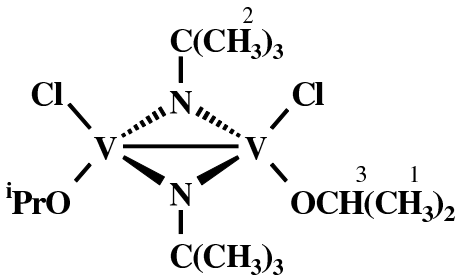
Zu einer Suspension von 1.10 g (3.89 mmol) **43a** in 25 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 0.26 g (3.89 mmol) Lithium-*iso*-propanolat (**52a**) in 25 ml Toluol. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut und 12 h gerührt. Nach Entfernen des unlöslichen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar abdestilliert. Durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C erhält man **57** in Form eines schwarzbraunen Pulvers.
Ausbeute: 0.25 g (15%).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



57A

H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.83	12	d	$^3J_{HH}$ = 6.3
2	1.64	18	s	-
3	4.33	2	sp	$^3J_{HH}$ = 6.3



57B

H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.71	12	d	$^3J_{HH}$ = 6.3
2	1.75	18	s	-
3	4.11	2	sp	$^3J_{HH}$ = 6.3

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
57A	487	s	303
57B	255	s	442

MS (EI, 70 eV): m/z = 432 (M^+, 28 %)
376 (M^+- C_4H_8, 6 %)
334 (M^+- C_7H_{14}, 23 %)
292 (M^+- $C_{10}H_{20}$, 38 %)
236 (M^+- $C_{14}H_{28}$, 4 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)
43 ($C_3H_7^+$, 60 %)

$C_{14}H_{32}Cl_2N_2O_4V_2$ (433.21g/mol):

ber. :	**C**	38.8 %	**H**	7.5 %	**N**	6.5 %
gef. :	**C**	38.8 %	**H**	7.5 %	**N**	6.4 %

5.20 Bis(pyridin)-dichloro-*tert*-butylimidovanadium(IV) (58a)

Methode A: 0.63 g (1.46 mmol) **57** werden in 10 ml Pyridin gelöst. Nach 12 h entfernt man das überschüssige Pyridin im Hochvakuum bei 25°C/10^{-5} mbar und nimmt den verbleibenden Rückstand in 20 ml Hexan auf. Über eine D-4-Fritte wird die braune Lösung vom unlöslichen

Niederschlag abgetrennt und wäscht diesen zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan. Durch Trocknen am Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar erhält man **58a** als olivgrünes Pulver .

Ausbeute: 0.42 g (42 %).

Methode B: Zu einer Lösung von 1.32 g (5.78 mmol) **6a** in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C 0.76 g (2.89 mmol) einer Lösung des *E/Z*-Isomerengemisches des Phosphaalkens **111** in 10 ml Toluol. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und setzt nach 12 h 6 ml Pyridin zu. Nach weiteren 2 h trennt man den erhaltenen Niederschlag von der Lösung ab und wäscht mit 25 ml Toulol. Durch Trocknen im Vakuum wird **58a** als olivgrüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.86 g (92 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 10 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$
369 (M^+- CH_3, 1 %)
328 (M^+- C_4H_8, 19 %)
313 (M^+- C_4H_9N, 11 %)
221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 5 %)
79 ($C_5H_5O^+$, 100 %)

$C_{14}H_{19}Cl_2N_3V$ (351.17 g/mol):

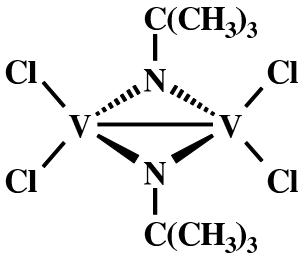
ber. :	**C**	47.9 %	**H**	5.5 %	**N**	12.0 %
gef. :	**C**	48.0 %	**H**	5.3 %	**N**	11.5 %

5.21 Tetrachloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (59)

Zu einer Lösung von 0.50 g (1.04 mmol) **53a** in 10 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.34g (2.08 mmol) $TiCl_4$. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur auftauten und vermißt direkt ^{51}V-NMR-spektroskopisch.

Ausbeute: 100% (NMR-Kontrolle).

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):



V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	1003	s	589

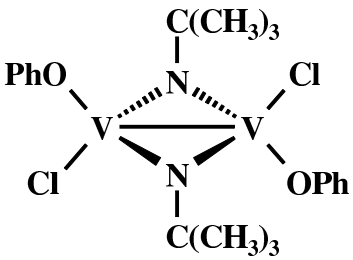
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 60a-f:

Zu einer Suspension von **43a** in 20 ml Toluol wird bei -78°C unter Rühren eine Lösung des Lithiumsalzes (**54a-f**) in 30 ml Toluol zugetropft. Anschließend wird auf Raumtemperatur aufgetaut und weitere 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert, zweimal mit je 20 ml Toluol gewaschen und die vereinigten Extrakte am Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Durch Kristallisation aus Toluol bei -78°C erhält man die Komplexe **60b-f** in Form eines Kristallpulvers.

5.22 Dichloro-bis(phenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60a)

Ansatz: 1.50 g (5.30 mmol) **43a,**
0.53 g (5.30 mmol) LiOPh (**54a**),
60a läßt sich auch durch Umkristallisieren nicht rein Darstellen.

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):



V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	528	s	622

MS (EI, 70 eV): m/z = 500 (M^+, 7 %)
388 (M^+- C_8H_{16}, 31 %)
352 (M^+- $C_8H_{17}Cl$, 12 %)
316 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2$, 100 %)
94 ($C_6H_6O^+$, 7 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_{20}H_{28}Cl_2N_2O_2V_2$ (501.25 g/mol)

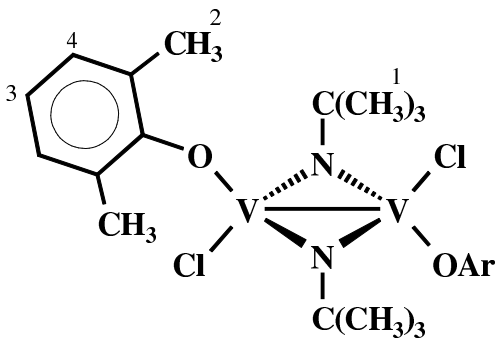
5.23 Dichloro-bis(2,6-dimethylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60b)

Ansatz: 1.45 g (5.12 mmol) **43a,**
0.65 g (5.07 mmol) LiO(2,6-$Me_2C_6H_3$) (**54b**).

.

Ausbeute: 0.49 g (34 %), rotes Pulver.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



Ar = 2,6-$Me_2C_6H_3$

H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.49	18	s	-
2	2.14	12	s	-
3	6.71	2	t	$^3J_{HH}$ = 7.3
4	6.81	4	d	$^3J_{HH}$ = 7.3

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	574	s	533

MS (EI, 70 eV): m/z = 556 (M^+, 40 %)
500 (M^+- C_4H_8, 22 %)
485 (M^+- C_5H_{11}, 96 %)
444 (M^+- C_8H_{16} 100 %)
122 ($C_8H_{10}O^+$, 43 %)
57 ($C_4H_9^+$, 72 %)

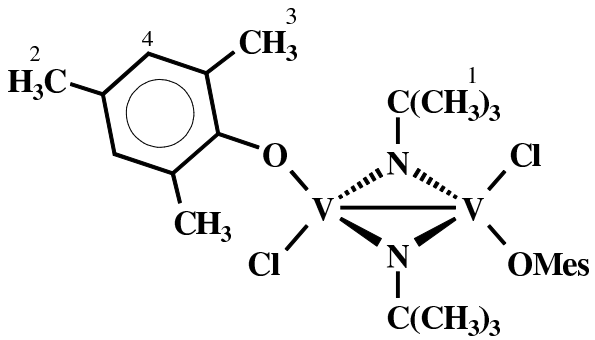
$C_{24}H_{36}Cl_2N_2O_2V_2$ (557.35 g/mol)

5.24 Dichloro-bis(2,4,6-dimethylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60c)

Ansatz: 0.83 g (2.93 mmol) **43a,**
0.41 g (2.88 mmol) LiO(2,4,6-$Me_3C_6H_2$) (**54c**).

Ausbeute: 0.27 g (31%), rotes Pulver.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	1.52	18	s
2	2.04	6	s
3	2.16	12	s
4	6.60	4	d

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	571	s	812

MS (EI, 70 eV): m/z = 584 (M^+, 36 %)
528 (M^+- C_4H_8, 24 %)
513 (M^+- C_5H_{11}, 66 %)
472 (M^+- C_8H_{16}, 72 %)
136 ($C_9H_{12}O^+$, 52 %)
91 ($C_6H_3O^+$, 100 %)
57 ($C_4H_9^+$, 34 %)

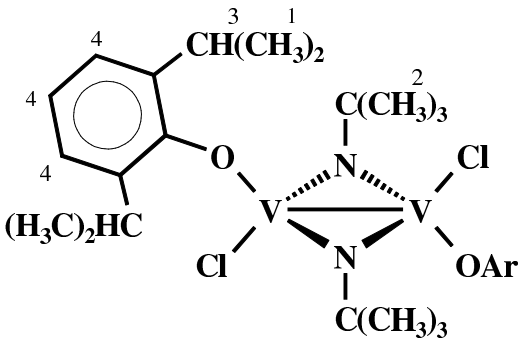
$C_{24}H_{40}Cl_2N_2O_2V_2$ (585.41 g/mol)

5.25 Dichloro-bis(2,6-di-*iso*-propylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60d)

Ansatz: 0.87 g (3.07 mmol) **43a,**
0.56 g (3.04 mmol) LiO(2,6-^{i}Pr$_2$C$_6$H$_3$) (**54c**).

Ausbeute: 0.38 g (37 %), weinrotes Pulver.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.22	24	d	$^3J_{PH}$ = 6.8
2	1.55	18	s	-
3	3.20	4	d	$^3J_{PH}$ = 6.8
4	6.84-7.09	6	m	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	549	s	1035

MS (EI, 70 eV): m/z = 668 (M^+, 65 %)
612 (M^+- C_4H_8, 43 %)
556 (M^+- C_8H_{16}, 77 %)
178($C_9H_{12}O^+$, 3 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

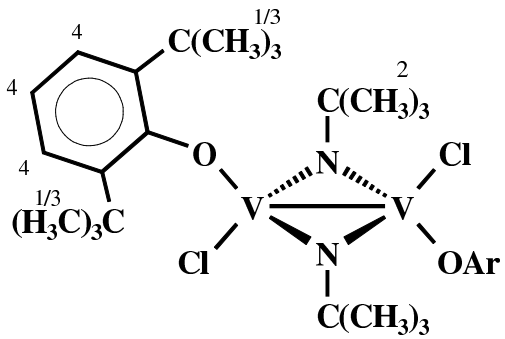
$C_{32}H_{52}Cl_2N_2O_2V_2$ (669.57 g/mol)

5.26 Dichloro-bis(2,6-di-*tert*-butylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60e)

Ansatz: 1.84 g (6.50 mmol) **43a,**
1.37 g (6.45 mmol) LiO(2,6-^{t}Bu$_2$C$_6$H$_3$) (**54e**).

Ausbeute: 1.00 g (42 %), violettes Pulver.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



Ar = 2,6-^{t}Bu$_2$C$_6$H$_3$

H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	0.94	18	s
2	1.73	18	s
3	2.03	18	s
4	6.90-7.14	6	m

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	701	s	1653

MS (EI, 70 eV): m/z = 724 (M^+, 32 %)
612 (M^+- C_8H_{16}, 11 %)
556 (M^+- $C_{12}H_{24}$, 35 %)
500 (M^+- $C_{16}H_{32}$, 29 %)
191($C_{13}H_{19}O^+$, 14 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

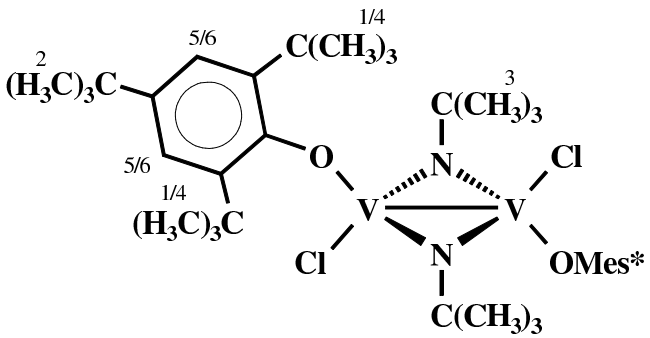
$C_{36}H_{60}Cl_2N_2O_2V_2$ (725.68 g/mol)

5.27 Dichloro-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolato)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (60f)

Ansatz: 0.90 g (3.18 mmol) **43a,**
0.85 g (3.17 mmol) LiO(2,4,6-^{t}Bu$_3$C$_6$H$_2$) (**54f**).

Ausbeute: 0.51 g (38 %), violettes Pulver.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/4	1.01	18	s	-
2	1.29	18	s	-
3	1.73	18	s	-
1/4	2.09	18	s	-
5/6	7.38	2	d	$^4J_{HH}$ = 2.6
5/6	7.59	2	d	$^4J_{HH}$ = 2.6

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	695	s	1764

MS (EI, 70 eV): m/z = 836 (M^+, 82 %)
724 (M^+- C_8H_{16}, 6 %)
668 (M^+- $C_{12}H_{24}$, 39 %)
612 (M^+- $C_{16}H_{32}$, 20 %)
556 (M^+- $C_{20}H_{40}$, 4 %)
262 ($C_{18}H_{30}O^+$, 8 %)
247 ($C_{17}H_{27}O^+$, 51 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

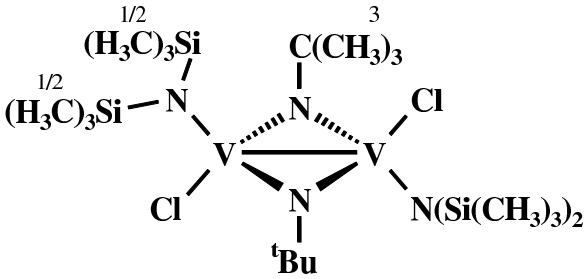
$C_{44}H_{76}Cl_2N_2O_2V_2$ (837.89 g/mol):

ber. :	**C**	63.1 %	**H**	9.1 %	**N**	3.3 %
gef. :	**C**	62.8 %	**H**	9.0 %	**N**	3.3 %

5.28 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (62a)

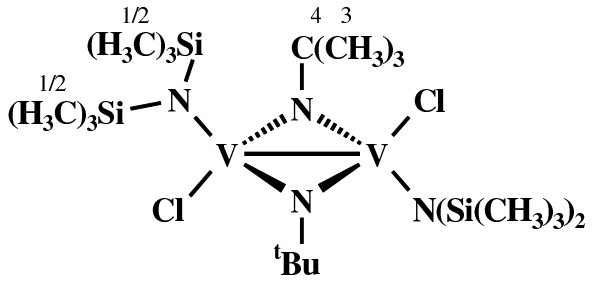
Zu einer Suspension von 1.13 g (3.99 mmol) **43a** in 25 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 0.67g (4.00mmol) $LiN(SiMe_3)_2$ (**61a**) in 50 ml Toluol. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und 10 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des ausgefallen LiCl wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar abdestilliert. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhält man **62a** in Form weinroter Kristalle.
Ausbeute: 0.96 g (76 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1/2	0.03	18	s
1/2	0.81	18	s
3	1.92	18	s

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 100.62 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.
1/2	6.8	s
1/2	7.3	s
3	32.7	s
4	75.9	s

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	955	s	589

MS (EI, 70 eV): m/z = 634 (M^+, 100 %)
619 (M^+- CH_3, 34 %)
599 (M^+- Cl, 9 %)
542 (M^+- C_4H_9Cl, 13 %)
526 (M^+- C_3H_9ClSi, 72 %)
317 (M^+/2, 65 %)

$C_{20}H_{54}Cl_2N_4Si_4V_2$ (635.81 g/mol): **gef.: 619 g/mol**

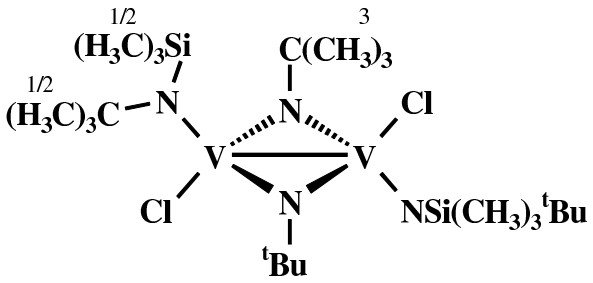
ber. :	**C**	37.8 %	**H**	8.6 %	**N**	8.8 %	**Cl**	11.2 %	**V**	16.0 %
gef. :	**C**	37.9 %	**H**	8.4 %	**N**	8.5 %	**Cl**	11.0 %	**V**	15.9 %

5.29 Bis[N-*tert*-butyl,N-(trimethylsilyl)amido]-dichloro-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (62b)

Zu einer Suspension von 1.32 g (4.66 mmol) **43a** in 25 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C innerhalb von 15 min. eine Lösung von 0.35g (2.33mmol) $LiN^tBu(SiMe_3)$ (**61b**) in 50 ml Toluol. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut und 10 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des ausgefallen LiCl wird das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Durch Kristallisation aus *n*-Pentan erhält man **62b** in Form violetter Kristalle.

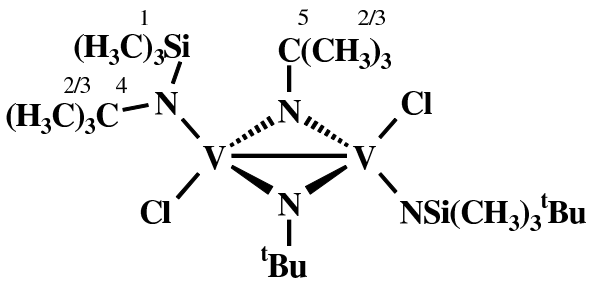
Ausbeute: 0.96 g (76 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1/2	0.85	18	s
1/2	0.86	18	s
3	2.00	18	s

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 100.62 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.
1	9.2	s
2/3	33.9	s
2/3	35.9	s
4	64.9	s
5	-	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	965	s	515

MS (EI, 70 eV): m/z = 602 (M^+, 40 %)
510 (M^+- C_4H_9Cl, 64 %)
494 (M^+- C_3H_9ClSi, 70 %)
301 ($M^+/2$, 13 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

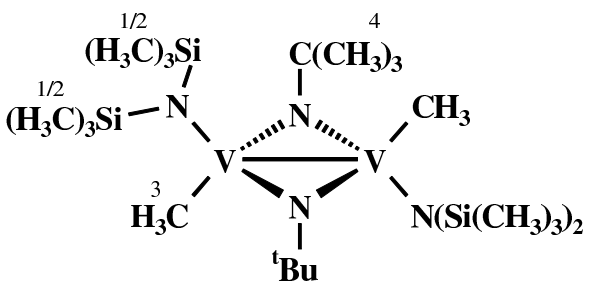
$C_{22}H_{54}Cl_2N_4Si_2V_2$ (603.66 g/mol):

ber. :	**C**	43.8 %	**H**	9.0 %	**N**	9.3 %	**Cl**	11.8 %	**V**	16.9 %
gef. :	**C**	43.3 %	**H**	8.8 %	**N**	8.9 %	**Cl**	11.3 %	**V**	16.7 %

5.30 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-dimethyl-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (64a)

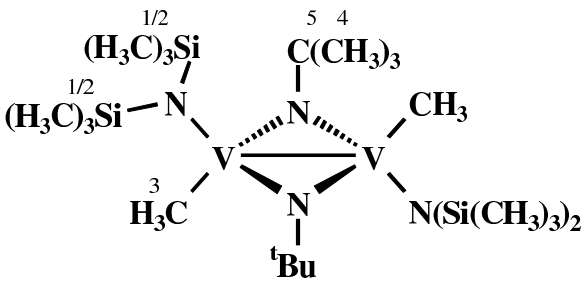
Zu einer Lösung von 0.35 g (0.55 mmol) **62a** in 25 ml Toluol tropft man bei -78°C 0.56 ml (1.10 mmol) einer 1.96 mol/l MeLi-Lösung in Ether innerhalb von 20 min.. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur aufgetaut und anschließend 1 h gerührt. Das gebildete LiCl wird über eine mit Celite (3 cm) beschichtete D-3-Fritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Man erhält **64a** durch Umkristallisation aus 5 ml *n*-Pentan in Form grüner, rautenförmiger Kristalle.
Ausbeute: 0.31 g (95 %).

^{1}H-NMR (C_7D_8; RT; 400.13 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1/2	0.26	18	s
1/2	0.84	18	s
3	1.15	6	s
4	1.90	18	s

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_7D_8; RT; 100.62 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.
1/2	10.1	s
1/2	10.3	s
3	nicht gefunden	-
4	35.7	s
5	79.8	s

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	1291	s	643

MS (EI, 70 eV): m/z = 594 (M^+, 83 %)
579 (M^+- CH_3, 55 %)
564 (M^+- C_2H_6, 26 %)
282 ($C_{10}H_{27}N_2Si_2V^+$, 45 %)
146 ($C_5H_{16}NSi_2^+$, 100 %)

$C_{22}H_{60}N_4Si_4V_2$ (594.98 g/mol):

ber. :	**C**	44.4 %	**H**	10.2 %	**N**	9.4 %
gef. :	**C**	44.1 %	**H**	10.3 %	**N**	9.3 %

5.31 Bis[bis(trimethylsilyl)amido]-(*sec*-butyl)-bis(μ-*tert*-butylimido)-divanadium(IV) (64b)

Zu einer Lösung von 0.44 g (0.69 mmol) **62a** in 25 ml Toluol tropft man bei -78°C 0.92 ml (1.38 mmol) einer 1.5 mol/l ^{sec}BuLi-Lösung in *n*-Pentan innerhalb von 20 min.. Die Reaktionslösung wird direkt nach erreichen der Raumtemperatur ^{51}V-NMR-spektroskopisch vermessen.

^{51}V-NMR (C_6D_6; -78°C; 105.25 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	1377	s	688

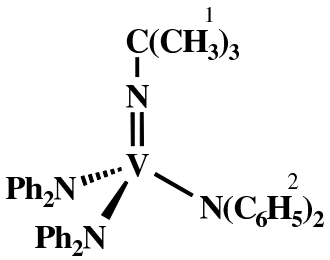
$C_{28}H_{72}N_4Si_4V_2$ (679.14 g/mol)

5.32 Tris(diphenylamido)-*tert*-butylimidovanadium(V) (66)

Eine Suspension von 2.54 g (8.97 mmol) **43a** in 25 ml Toluol wird bei -78°C mit 3.13 g (17.86 mmol) Lithiumdiphenylamid (**65**) in 50 ml Toluol versetzt, man läßt unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen und rührt anschließend weitere 12 h bei dieser Temperatur. Die unlöslichen Bestandteile werden durch zentrifugieren abgetrennt, der verbleibende Rückstand zweimal mit je 25 ml Toluol gewaschen und die vereinigten Fraktionen im Vakuum (25°C/10^{-2} mbar) vom Lösungsmittel befreit. Durch Kristallisation aus Diethylether bei -25°C wird **66** in Form eines dunkelroten Kristallpulvers erhalten.

Ausbeute: 2.08 g (37 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 400 MHz) :



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	0.82	9	s
2-p	6.81	6	m
2-m/o	6.98	12	m
2-m/o	7.05	12	m

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz) :

V	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	- 219	t	$^1J_{VN}$ = 101

MS (CI ,Isobutan, 120 eV): m/z = 626 (M^+, 100 %)
458 (M^+- $C_{12}H_{10}N$, 10 %)
443 (M^+- $C_{13}H_{13}N$, 4 %)
170 ($C_{12}H_{12}N^+$, 31 %)

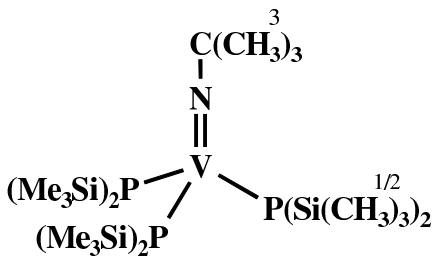
$C_{40}H_{39}N_4V$ (626.72 g/mol) :

ber. :	**C**	76.7 %	**H**	6.3 %	**N**	8.9 %
gef. :	**C**	75.4 %	**H**	6.2 %	**N**	8.7%

5.33 Tris[bis(trimethylsilyl)phosphanido]-*tert*-butylimidovanadium(V) (73a)

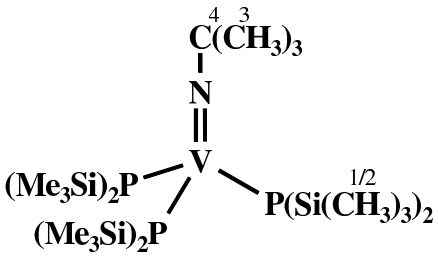
Zu einer Suspension von 2.04 g (7.19 mmoll) **43a** in 25 ml Toluol wird bei -78°C eine Lösung von 2.10 g (7.18 mmol) $LiP(SiMe_3)_2$*1.5 THF (**71a**) in 30 ml Toluol zugetropft und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach weiteren 12 h wird das Lösungsmitel im Vakuum entfernt, das erhaltene Rohprodukt in 50 ml *n*-Pentan aufgenommen und vom Unlöslichen abgetrennt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan bei -78°C kann **73a** als dunkelviolettes Kristallpulver isoliert werden.
Ausbeute : 0.47 g (10 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz) :



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	0.51	27	d	$^3J_{PH}$ = 3.0
1/2	0.54	27	d	$^3J_{PH}$ = 3.0
3	1.84	9	s	-

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz) :



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	4.8	d	$^2J_{PH}$ = 6.1
1/2	5.0	d	$^2J_{PH}$ = 6.1
3	34.1	s	-
4	76.1	s	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz) :

V	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	875	qt	$^1J_{VP}$ = 255 $^1J_{VN}$ = 82

^{31}P-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz) :

P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	197.8	o	$^1J_{VP} \approx 260$

MS (EI, 70 eV): m/z = 653 (M^+, 27 %)
638 (M^+- CH_3, 9 %)
475 (M^+- $C_6H_{19}PSi_2$, 50 %)
403 (M^+- $C_9H_{27}PSi_3$, 53 %)
299 (M^+- $C_{12}H_{26}P_2Si_4$, 50 %)
226 (M^+- $C_{15}H_{35}P_2Si_5$, 50 %)
178 ($C_6H_{19}PSi_2^+$, 20 %)
73 ($C_3H_9Si^+$, 100 %)

$C_{22}H_{63}NP_3Si_6V$(654.13 g/mol)

5.34 Tris[P-mesityl,P-(trimethylsilyl)phosphanido]-*tert*-butylimidovanadium(V) (73c)

Ansatz: 1.53 g (5.40 mmol) **43a,**
1.24 g (5.38 mmol) LiPMes(Tms) (**71c**),
Reaktionsführung erfolgt analog zu **73a**,
73c kann jedoch nicht durch Kristallisation gereinigt werden.

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz) :

V	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	634	q	$^1J_{VP}$ = 368

^{31}P-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz) :

P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	245.3	o	$^1J_{VP} \approx 360$

MS (EI, 70 eV): m/z = 791 (M^+, 2 %)
568 (M^+- $C_{12}H_{20}PSi$, 2 %)
345 (M^+- $C_{24}H_{40}P_2Si_2$, 1 %)
151 ($C_9H_{12}P^+$, 12 %)
119 ($C_9H_{11}^+$, 20 %)
73 ($C_3H_9Si^+$, 100 %)

$C_{40}H_{69}NP_3Si_3V$ (792.12 g/mol)

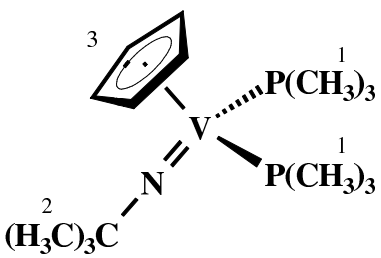
5.35 Bis(trimethylphosphan)-η^5-cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(III) (83)

Eine Lösung von 2.01 g (7.81 mmol) **12** in 70 ml THF wird mit 1.19 g (15.63 mmol) PMe_3 und 2.30 g (94.63 mmol) Magnesiumpulver versetzt und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 25°C/10^{-2} mbar wird der lösliche Anteil

mit 75 ml *n*-Pentan extrahiert. Die erhaltene grüne Lösung wird auf ¼ ihres Volumens eingeengt. Durch Kristallisation bei -78°C erhält man **83** in reiner Form als dunkelgrünes Kristallpulver.

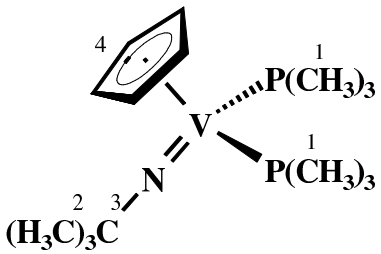
Ausbeute: 1.90 g (72 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz) :



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.09	18	pt	J_{PH} = 2.4
2	1.37	9	s	-
3	4.78	5	s	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz) :



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	25.1	dd	J_{PH} = 10.1 J_{PH} = 5.3
2	34.5	s	-
3	67.8	s	-
4	92.0	s	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz) :

V	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	- 104	pt	$^{1}J_{VP}$ = 397

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz) :

P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	103.2	o	$^{1}J_{PV} \approx 400$

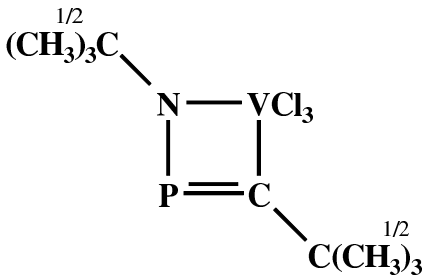
MS (EI, 70 eV): m/z = 339 (M^+, 30 %)
263 (M^+- C_3H_9P, 75 %)
248 (M^+- $C_4H_{12}P$, 34 %)
187 (M^+- $C_6H_{18}P$, 18 %)
116 ($C_5H_5V^+$, 58 %)
76 ($C_3H_9P^+$, 91 %)
61 ($C_2H_6P^+$, 100 %)

$C_{15}H_{32}NP_2V$ (339.32 g/mol)

5.36 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (91a)

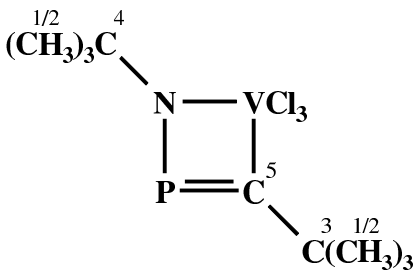
Zu einer Lösung von 0.26 g (1.15 mmol) ^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.12 g (1.15 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Es wird weitere 30 min. bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Man erhält quantitativ **91a** als braunen Feststoff.
Ausbeute: 0.38 g (100%).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	1.39	9	s	-
1/2	1.41	9	d	$^4J_{P,H}$ = 1.2

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	31.8	d	$^{3}J_{P,C}$ = 6.4
1/2	32.9	d	$^{3}J_{P,C}$ = 6.4
3	55.9	s, breit	-
4	73.8	s, breit	-
5	314.2	s, sehr breit	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\nu_{1/2}$ [Hz]
1	310	s	209

$^{31}P\{^{1}H,^{14}N\}$-NMR (C_6D_6; RT; 121.23 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	-73.0	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 327 (M^+, 2 %)
270 (M^+- C_4H_9, 7 %)
235 (M^+- C_4H_9Cl, 6 %)

$C_9H_{18}Cl_3NPV$ (328.52 g/mol):

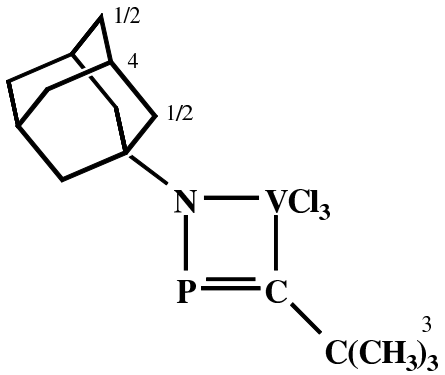
ber. :	**C**	32.9 %	**H**	5.5 %	**N**	4.3 %
gef. :	**C**	32.7 %	**H**	5.5 %	**N**	4.1 %

5.37 1-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)-cyclobuten (91b)

Zu einer Lösung von 0.13 g (0.41 mmol) 1-AdNVCl$_3$ (**6b**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.04 g (0.41 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt nach Auftauen auf Raumtemperatur weitere 30 min. rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 25°C/10^{-2} mbar erhält man quantitativ **91b** in Form eines braunen Feststoffs.

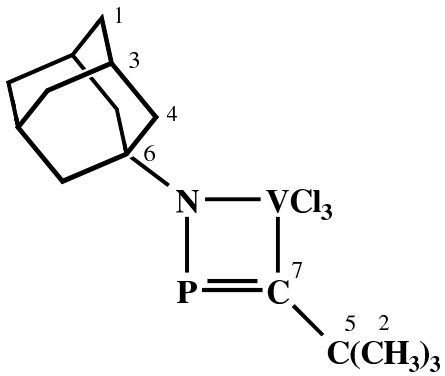
Ausbeute: 0.17 g (100 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1/2	1.41	6	m
3	1.52	9	s
4	1.88	3	m
1/2	2.20	6	m

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	30.8	s	-
2	31.9	d	$^3J_{PC}$ = 6.6
3	35.7	s	-
4	47.0	d	$^3J_{PC}$ = 4.0
5	55.9	s, breit	-
6	75.9	s, breit	-
7	nicht gefunden	-	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	316	s	193

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	- 73.5	s

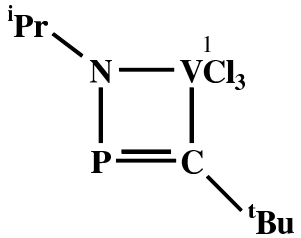
MS (EI, 70 eV): m/z = 135 ($C_{10}H_{15}^{+}$, 80 %)
92 ($C_7H_8^{+}$, 100 %)
57 ($C_4H_9^{+}$, 8 %)

$C_{15}H_{24}Cl_3NPV$ (406.64 g/mol)

5.38 3-*tert*-Butyl-4,4,4-trichloro-1-*iso*-propyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)-cyclobuten (91c)

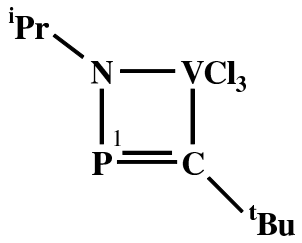
Zu einer Lösung von 0.25 g (1.17 mmol) $^{i}PrNVCl_3$ (**6c**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.17g (1.17 mmol) $^{t}BuC{\equiv}P$ (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Der Komplex **91c** zersetzt sich in Lösung innerhalb von 24 h, weshalb die NMR-Daten direkt nach Erreichen der Raumtemperatur aus der Rohlösung ermittelt werden.

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):



V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	315	s	232

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.
1	- 69.4	s

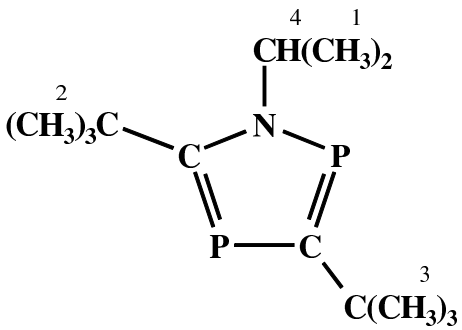
$C_8H_{16}Cl_3NPV$ (314.50 g/mol)

5.39 3,5-Di-*tert*-butyl-1-*iso*-propyl-1,2,4-azadiphosphol (92c)

Zu einer Lösung von 0.14 g (0.63 mmol) $^{i}PrNVCl_3$ (**6c**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.06 g (0.63 mmol) $^{t}BuC{\equiv}P$ (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 24 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar. Der Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und über eine D-4-Fritte mit 3 cm Celite vom Unlöslichen abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 25°C/10^{-2} mbar und anschließender Kugelrohrdestillation bei 130°C/10^{-2} mbar erhält man **92c** als weißen Feststoff.

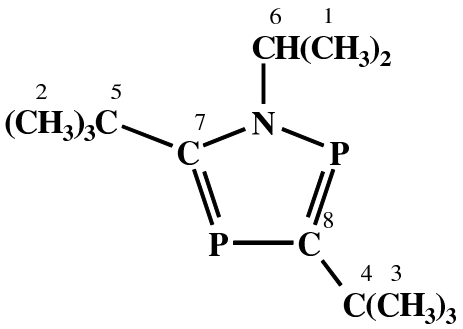
Ausbeute: 0.055 g (67 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



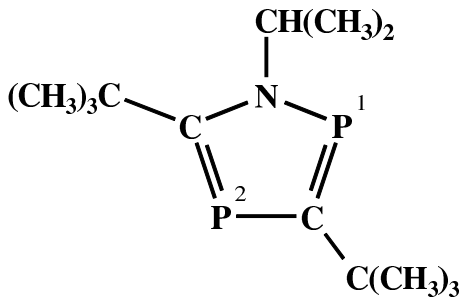
H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.38	6	d	$^{3}J_{HH} = 6.6$
2	1.39	9	d	$^{4}J_{PH} = 2.2$
3	1.63	9	dd	$^{4}J_{PH} = 1.8$ $^{4}J_{PH} = 0.7$
4	4.69	1	dsp	$^{3}J_{HH} = 6.6$ $^{3}J_{HP} = 2.7$

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	27.6	d	$^3J_{PC}$ = 12.1
2	32.0	d	$^3J_{PC}$ = 13.4
3	35.4	dd	$^3J_{PC}$ = 11.0 $^3J_{PC}$ = 8.6
4	37.4	dd	$^2J_{PC}$ = 21.8 $^2J_{PC}$ = 17.3
5	38.2	dd	$^2J_{PC}$ = 19.1 $^3J_{PC}$ = 2.5
6	53.2	dd	$^2J_{PC}$ = 17.1 $^3J_{PC}$ = 2.5
7	193.8	dd	$^1J_{PC}$ = 59.8 $^2J_{PC}$ = 3.7
8	202.2	dd	$^1J_{PC}$ = 62.3 $^1J_{PC}$ = 52.5

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	247.3	d	$^2J_{PP}$ = 34.9
2	148.1	d	$^2J_{PP}$ = 34.9

MS (EI, 70 eV): m/z = 257 (M^+, 29 %)
242 (M^+- CH_3, 6 %)
200 (M^+- C_3H_7N, 12 %)
186 (M^+- $C_7H_{15}N$, 7 %)
57 ($C_4H_9^+$, 20 %)
43 ($C_3H_7^+$, 11 %)

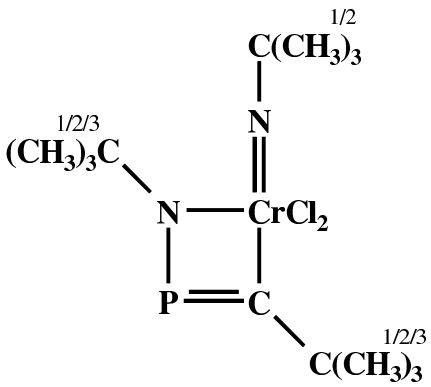
$C_{13}H_{25}NP_2$ (257.30 g/mol)

5.40 1,3-Di-*tert*-butyl-4,4-dichloro-4-*tert*-butylimido-1,4,2-azachroma(VI)phospha-cyclobuten (96)

Eine Lösung von 0.18 g (0.66 mmol) (^{t}BuN)$_2$CrCl$_2$ (**95**) in 5 ml Toluol wird unter Rühren bei -78°C mit 0.07 g (0.70 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) versetzt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach weiteren 30 min. bei RT wird das Lösungsmittel bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt und man isoliert **96** in Form eines grünen Feststoffs.

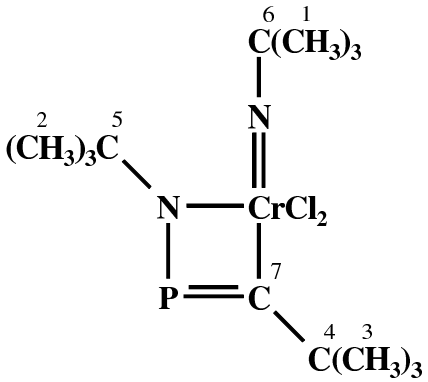
Ausbeute: 0.25 g (100 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	1.24	s	9	-
1/2	1.32	s	9	-
3	1.44	d	9	$^4J_{PH}$ = 1.1

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	31.4	s	-
2	33.1	d	$^3J_{PC}$ = 7.3
3	34.1	d	$^3J_{PC}$ = 8.6
4	49.9	d	$^2J_{PC}$ = 19.5
5	65.9	d	$^2J_{PC}$ = 12.2
6	81.1	s	-
7	301.3	d	$^1J_{PC}$ = 108.6

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	-76.2	s

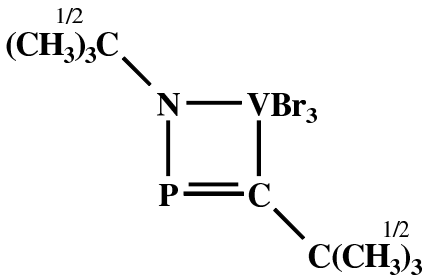
MS (EI, 70 eV): m/z = 364 (M^+, 16 %)
349 (M^+- CH_3, 17 %)
293 (M^+- NC_4H_9, 67 %)
114 ($C_5H_9NP^+$, 77 %)
57 ($C_4H_9^+$, 48 %)

$C_{13}H_{27}Cl_2CrNP$ (365.25 g/mol)

5.41 4,4,4,-Tribromo-1,3-di-*tert*-butyl-1,2,4-azaphosphavanada(V)cyclobuten (97)

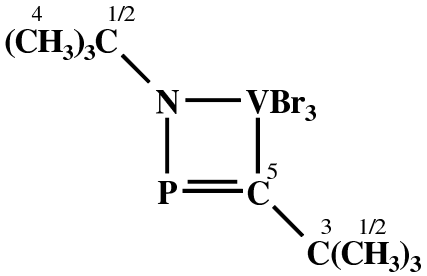
Zu einer Lösung von 0.16 g (0.45 mmol) ^{t}BuNVBr_3 (**14a**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.04 g (0.44 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Es wird weitere 30 min. bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel bei 25°C/10^{-2} mbar entfernt. Man erhält **97** quantitativ als einen rot-braunen Feststoff.
Ausbeute: 0.20 g (100 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1/2	1.48	9	s
1/2	1.50	9	s

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	32.0	d	$^3J_{PC}$ = 6.6
1/2	33.0	d	$^3J_{PC}$ = 6.6
3	56.0	s, breit	-
4	74.3	s, breit	-
5	319.0	s, sehr breit	-

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):

V	δ [ppm]	Mult.	$\Delta\nu_{1/2}$ [Hz]
1	472	s	191

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	- 62.4	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 349 (M^+- C_8H_{16}, 2 %)
100 ($C_5H_9P^+$, 5 %)
57 ($C_4H_9^+$, 100 %)

$C_9H_{18}Br_3NPV$ (461.88 g/mol)

5.42 2,4,6-Tri-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (98a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Zu einer Lösung des Imidovanadiumtrihalogenids **6** oder **14a** in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C vier Äquivalente ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach Eindampfen des Lösungsmittels bei 25°C/10^{-2} mbar arbeitet man den Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid auf (mit 4 % Wasser desaktiviert;

Säule: 15 × 1.0 cm). Mit *n*-Pentan erhält man eine gelben Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum reines **98a** liefert.

^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**):	0.10 g (0.44 mmol)
^{t}BuC≡P (**89a**):	0.18 g (1.80 mmol)
Ausbeute:	0.19 g (68 %)

1-AdNVCl$_3$ (**6b**):	0.08 g (0.26 mmol)
^{t}BuC≡P (**89a**):	0.11 g (1.10 mmol)
Ausbeute:	0.04 g (41 %)

^{t}BuNVBr$_3$ (**14a**):	0.08 g (0.22 mmol)
^{t}BuC≡P (**89a**):	0.09 g (0.90 mmol)
Ausbeute:	0.05 g (63 %)

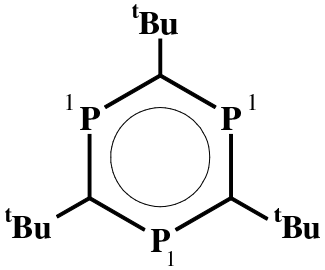
Ansatz bei katalytischer Reaktionsführung:

Zu 0.09 g (0.39 mmol) **6a** gelöst in 1 ml Toluol wird unter magnetischem Rühren bei -78°C 0.32 g (3.20 mmol) **89a** zugesetzt und über einen Zeitraum von 2 h langsam auf Raumtemperatur aufgetaut. Anschließend rührt man noch weitere 8 h bei Raumtemperatur. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift.

1. Fraktion: 0.21 g (66 %) reines **98a**.

2.Fraktion: 0.01 g (Gemisch aus Barrelen 100, Quadricyclan **90a**, Triphosphabenzol **89a**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.
1	232.6	s

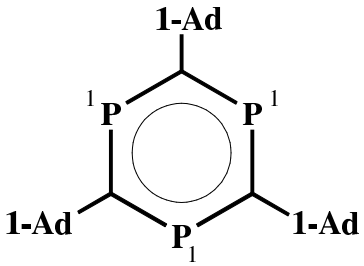
Alle weiteren Daten stimmen ebenfalls mit den Literaturwerten[87] überein.

5.43 2,4,6-Tris(1-adamantyl)-1,3,5-triphosphabenzol (98b)

Zu einer Lösung von 0.14 g (0.60 mmol) **6a** in 3 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.428 g (2.402 mmol) 1-AdC≡P (**89b**) gelöst in 3 ml Toluol und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 12 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (mit 4 % Wasser desaktiviert; Säule: 20× 1.5 cm) mit *n*-Pentan auf. Die gelbe Fraktion liefert nach Eindampfen **98b** in Form eines gelben Pulvers.

Ausbeute: 0.15 g (36 %).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz) :



P	δ [ppm]	Mult.
1	238.2	s

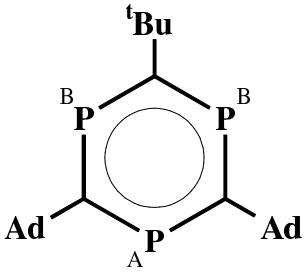
Die gefundenen NMR/MS-Daten stimmen mit den Literaturwerten [87] überein.

5.44 2,4-Di(1-adamantyl)-6-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (104a)

Einer Lösung von 0.14 g (0.59 mmol) ^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**) in 5 ml Toluol wird bei -78°C unter Rühren 0.06 g (0.60 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) zugesetzt und auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird das Reaktionsgemisch mit 0.32 g (1.77 mmol) 1-AdC≡P (**89b**) gelöst in 2 ml Toluol vermischt und bei Raumtemperatur weitere 12 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu **98a**.

Ausbeute: 0.21 g (Gemisch aus **104a** und **98b**).

^{31}P-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz)*:



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
P_A	237.2	AB_2-	J_{AB} = 6.2
P_B	237.0	Spinnsystem	

MS* (EI, 70 eV): m/z = 456 (M^+, 5 %)

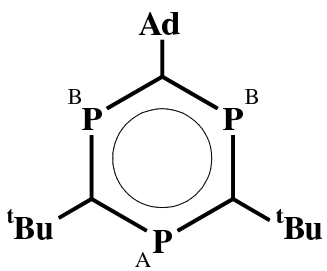
*Daten aus dem Gemisch von **104a** und **98b** ermittelt.

$C_{27}H_{39}P_3$ (456.53g/mol)

5.45 6-(1-Adamantyl)-2,4-di-*tert*-butyl-1,3,5-triphosphabenzol (104b)

Die Lösung von 0.15 g (0.66 mmol) **6a** in 7 ml Toluol versetzt man bei -78°C unter Rühren mit 0.12 g (0.66 mmol) 1-AdC≡P (**89b**) gelöst in 3 ml Toluol und läßt auf Raumtemperatur kommen. Nach erneutem Abkühlen auf -78°C wird das Reaktionsgemisch mit 0.20 g (2.00 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) versetzt und bei Raumtemperatur weitere 12 h gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zur Darstellung von **98a**.
Ausbeute: 0.21 g (Gemisch aus **104b** und **98a**).

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz)*:



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
P_A	235.4	AB_2-	J_{AB} = 7.9
P_B	235.2	Spinnsystem	

MS* (EI, 70 eV): m/z = 378 (M^+, 14 %)

*Daten aus dem Gemisch von **104b** und **98a** ermittelt.

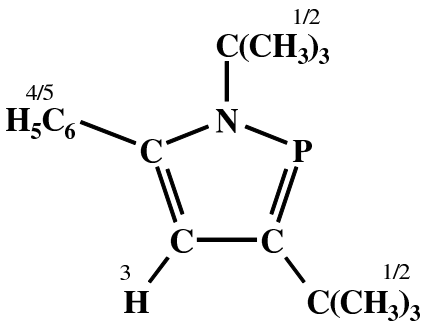
$C_{21}H_{33}P_3$ (378.42 g/mol)

5.46 1,3-Di-*tert*-butyl-5-phenyl-1,2-azaphosphol (106a)

Methode A: Zu einer Lösung von 0.19 g (0.84 mmol) **6a** in 5 ml Toluol gibt man bei -78°C unter Rühren 0.09 g (0.90 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen. Anschließend wird 0.75 ml Phenylacetylen (**105a**) zugesetzt. Nach 12 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar, nimmt den Rückstand in 25 ml Toluol auf und trennt die unlöslichen Bestandteile mittels einer D4-Fritte mit 3 cm Celite ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 25°C/10^{-2} mbar und anschließender Kugelrohrdestillation bei 120°C/10^{-2} mbar wird **106a** als weißer Feststoff erhalten.
Ausbeute: 0.16 g (69%).

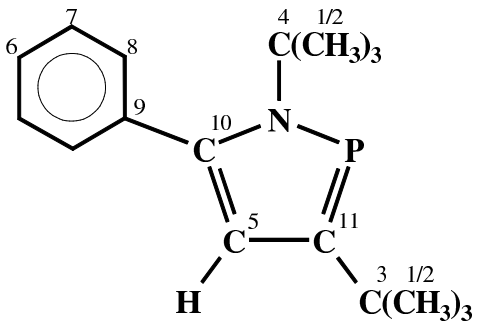
Methode B: Zu einer Lösung von 0.28 g (1.20 mmol) **6a** in 5 ml Toluol und 1 ml Phenylacetylen (**105a**) gibt man unter Rühren bei -78°C 0.120 g (1.204 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**), läßt das Gemisch auf Raumtemperatur auftauen und rührt weitere 12 h bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung erfolgt analog zu Methode A.
Ausbeute: 0.23 g (71 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	1.4	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.4
1/2	1.5	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.5
3	6.7	1	d	$^{3}J_{PH}$ = 5.9
4/5	7.1	3	m	-
4/5	7.3	2	m	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	33.0	d	$^{3}J_{PC}$ = 10.2
1/2	33.6	d	$^{3}J_{PC}$ = 11.4
3	34.4	d	$^{2}J_{PC}$ = 16.8
4		d	$^{3}J_{PC}$ = 11.4
5	120.4	d	$^{2}J_{PC}$ = 6.0
6	127.4	s	-
7	127.8	s	-
8	131.2	d	$^{4}J_{PC}$ = 1.8
9	139.4	d	$^{3}J_{PC}$ = 4.2
10	148.7	d	$^{2}J_{PC}$ = 1.8
11	177.7	d	$^{1}J_{PC}$ = 43.7

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	182.2	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 273 (M^+, 100 %)
217 (M^+- C_4H_8, 14 %)
202 (M^+- C_4H_9N, 58 %)

$C_{17}H_{24}NP$ (273.36 g/mol):

ber. :	**C**	74.6 %	**H**	8.9 %	**N**	5.1 %
gef. :	**C**	74.1 %	**H**	8.9 %	**N**	5.2 %

5.47 1-(1-Adamantyl)-3-*tert*-butyl-5-phenyl-1,2-azaphosphol (106b)

Methode A:

Ansatz: 0.10 g (0.31 mmol) 1-AdNVCl$_3$ (**6b**),

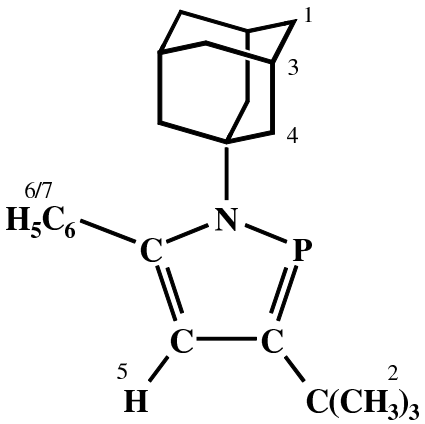
0.03 g (0.30 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**),

0.2 ml Phenylacetylen (**105a**),

Kugelrohrdestillation bei 170°C/10^{-2} mbar.

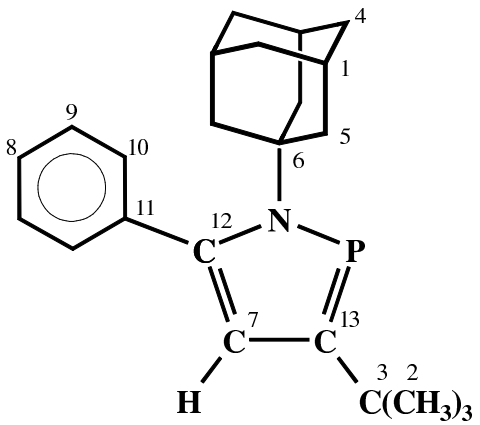
Ausbeute: 0.04g (40 %), weißer Feststoff.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.34	6	t	$^3J_{HH}$ = 3.1
2	1.50	9	d	$^4J_{PH}$ = 1.7
3	1.80	3	m	-
4	2.26	6	d	$^3J_{HH}$ = 3.1
5	6.72	1	d	$^3J_{PH}$ = 7.1
6	7.07	3	m	-
7	7.33	2	m	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	30.5	d	$^4J_{PC}$ = 2.2
2	33.0	d	$^3J_{PC}$ = 10.2
3	34.4	d	$^2J_{PC}$ =17.4
4	36.1	s	-
5	46.0	d	$^3J_{PC}$ = 12.4
6	60.6	d	$^2J_{PC}$ = 9.5
7	120.4	d	$^2J_{PC}$ = 5.8
8	127.4	s	-
9	128.1	s	-
10	131.1	d	$^4J_{PC}$ = 2.2
11	140.1	d	$^3J_{PC}$ = 3.6
12	148.2	s	-
13	177.7	d	$^1J_{PC}$ = 43.6

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	179.2	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 351 (M^+, 12 %)
135 ($C_{10}H_{15}^+$, 26 %)
102 ($C_8H_6^+$, 100 %)

$C_{23}H_{30}NP$ (351.47 g/mol)

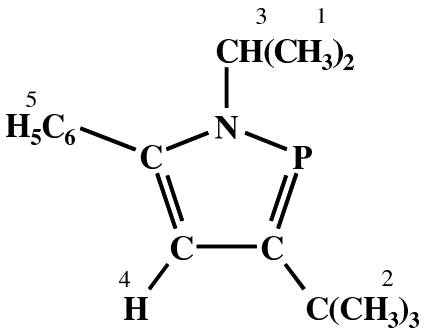
5.48 3-*tert*-Butyl-5-phenyl-1-*iso*-propyl-1,2-azaphosphol (106c)

Methode B:

Ansatz: 0.21 g (0.98 mmol) $^{i}PrNVCl_3$ (**6c**),
0.10 g (0.10 mmol) $^{t}BuC{\equiv}P$ (**89a**),
0.8 ml Phenylacetylen (**105a**),
Kugelrohrdestillation bei 140°C/10^{-2} mbar.

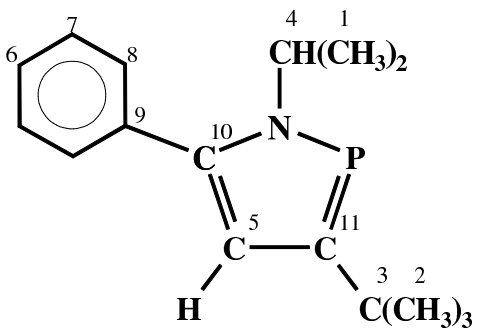
Ausbeute: 0.16 g (65%), farbloses Öl.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.27	d	6	$^{3}J_{HH} = 6.6$
2	1.49	d	9	$^{3}J_{PH} = 1.7$
3	4.39	pso	1	$^{3}J_{HH} = {}^{3}J_{PH} = 6.6$
4	6.77	d	1	$^{3}J_{PH} = 6.1$
5	7.10-7.26	m	5	-

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	26.7	d	$^3J_{PC}$ = 10.5
2	33.1	d	$^3J_{PC}$ = 9.5
3	34.6	d	$^2J_{PC}$ = 17.2
4	50.0	d	$^2J_{PC}$ = 12.4
5	116.7	d	$^2J_{PC}$ = 5.7
6	127.8	s	-
7	128.5	s	-
8	129.5	d	$^4J_{PC}$ = 1.9
9	135.7	d	$^3J_{PC}$ = 3.8
10	149.2	s	-
11	180.6	d	$^1J_{PC}$ = 43.8

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	172.5	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 259 (M^+, 94 %)
244 (M^+- CH_3, 100 %)
202 (M^+- C_4H_9, 64 %)
77 ($C_6H_5^+$, 5 %)
57 ($C_4H_9^+$, 3 %)

$C_{16}H_{22}NP$(259.33 g/mol)

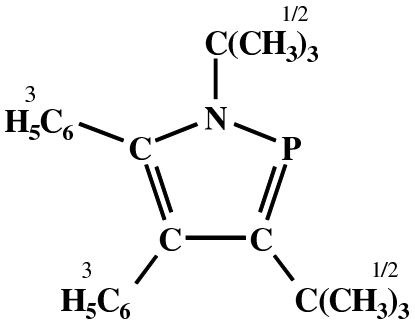
5.49 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-diphenyl-1,2-azaphosphol (106d)

Methode A:

Ansatz: 0.29 g (1.29 mmol) ^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**),
0.13 g (1.30 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**),
0.46 g (2.56 mmol) Tolan (**105d**),
Kugelrohrdestillation bei 220°C/10^{-2} mbar.

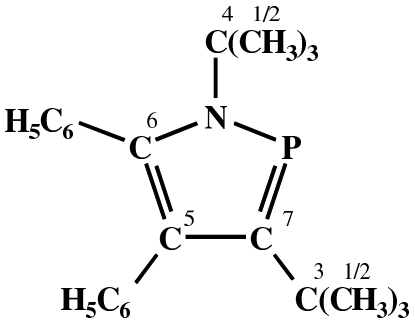
Ausbeute: 0.24 g (67 %), weißer Feststoff.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	1.43	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.5
1/2	1.48	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 2.4
3	6.77-7.23	10	m	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1/2	33.1	d	$^{3}J_{PC}$ = 13.6
1/2	33.5	d	$^{3}J_{PC}$ = 11.9
3	35.7	d	$^{2}J_{PC}$ = 18.7
4	59.3	d	$^{2}J_{PC}$ = 11.0
5	127.0	d	$^{2}J_{PC}$ = 5.9
6	148.1	d	$^{2}J_{PC}$ = 1.7
7	174.4	d	$^{1}J_{PC}$ = 44.1
C-Ph	126.2	s	-
C-Ph	128.3	s	-
C-Ph	132.5	d	J_{PC} = 2.6
C-Ph	133.8	s	-
C-Ph	133.9	d	J_{PC} = 5.9
C-Ph	138.2	d	J_{PC} = 3.4
C-Ph	140.2	s	-
C-Ph	140.2	s	-

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	173.4	s

$C_{17}H_{24}NP$ (273.36 g/mol)

5.50 1,3-Di-*tert*-butyl-4,5-dimethyl-1,2-azaphosphol (106e)

Methode A:

Ansatz: 0.25 g (1.10 mmol) ^{t}BuNVCl$_3$ (**6a**),

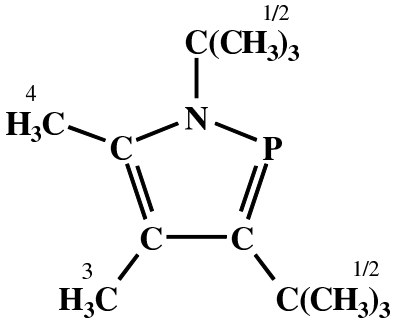
0.11 g (1.10 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**),

1 ml 2-Butin (**105e**),

Kugelrohrdestillation bei 140°C/10^{-2} mbar.

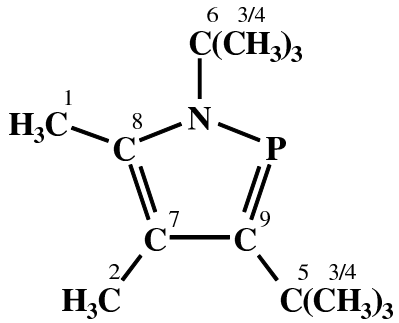
Ausbeute: 0.08 g (31 %), weißer Feststoff.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.41	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.7
2	1.41	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 2.4
3	2.11	3	d	$^{4}J_{PH}$ = 2.2
4	2.14	3	s	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	14.6	s	-
2	16.9	d	$^{3}J_{PC}$ = 4.2
3/4	31.9	d	$^{3}J_{PC}$ = 13.6
3/4	32.0	d	$^{3}J_{PC}$ = 11.9
5	34.5	d	$^{2}J_{PC}$ = 11.0
6	57.2	d	$^{2}J_{PC}$ = 11.9
7	123.8	d	$^{2}J_{PC}$ = 5.1
8	142.4	d	$^{2}J_{PC}$ = 2.5
9	173.6	d	$^{1}J_{PC}$ = 40.7

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):

P	δ [ppm]	Mult.
1	168.8	s

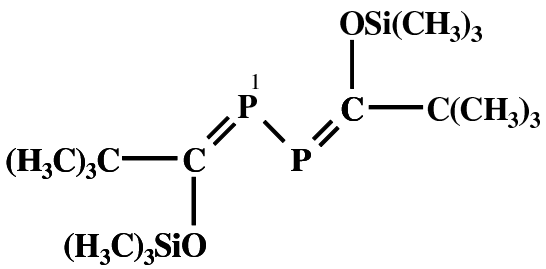
MS (EI, 70 eV): m/z = 225 (M^+, 89 %)
168 (M^+- C_4H_9, 100 %)
112 (M^+- C_8H_{17}, 13 %)
57 ($C_4H_9^+$, 66 %)

$C_{13}H_{24}NP$ (225.32 g/mol)

5.51 1,2-Bis(2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden)diphosphan (112)

Eine Lösung von 0.12 g (0.45 mmol) des E/Z-Isomerengemisches des Phosphaalkens **111** in 4 ml Toluol wird bei Raumtemperatur zu 0.10 g (0.45 mmol) **6a** in 3 ml Toluol getropft. Nach 24 h entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an silyliertem Kieselgel auf. Mit *n*-Pentan erhält man das Diphosphan **112** als weißen Feststoff.
Ausbeute: 0.06 g (71 %).

^{31}P-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.
1	135.8	s

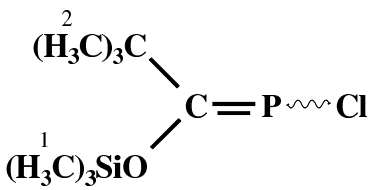
MS (EI, 70 eV): m/z = 378 (M^+, 43 %)
158 ($C_4H_9(C_3H_9SiO)C^+$, 35 %)
101 ($(C_3H_9SiO)C^+$, 18 %)
73 ($C_3H_9Si^+$, 100 %)
57 ($C_4H_9^+$, 30 %)

$C_{16}H_{36}O_2P_2Si_2$ (378.58 g/mol)

5.52 Chlor[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]phosphan (113)

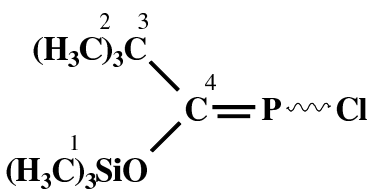
Zu einer Lösung von 1.80 g (7.88 mmol) **6a** in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C 1.04 g (3.94 mmol) eine Lösung des *E/Z*-Isomerengemisches des Phosphaalkens **111** in 10 ml Toluol. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und entfernt nach 12 h das Lösungsmittel bei 15 mbar/25°C. Der so erhaltene Rückstand wird in 50 ml *n*-Pentan suspendiert und vom Unlöslichen befreit. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Vakuumdestillation wird **113** als fahl-gelbes Öl erhalten.
Ausbeute: 0.62 g (70 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz) :



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.33	9	s	-
2	1.10	9	d	$^4J_{PH}$ = 3.2

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz) :



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.3	s	-
2	28.2	d	$^3J_{PC}$ = 16.0
3	42.4	d	$^2J_{PC}$ = 26.7
4	219.0	d	$^1J_{PC}$ = 98.4

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz) :

P	δ [ppm]	Mult.
1	185.3	s

$C_8H_{18}ClOPSi$ (224.74 g/mol)

5.53 Dichloro-tetramethylethylendiamin -*tert*-butylimidovanadium(IV) (58b)

Zu einer Lösung von 1.68 g (7.37 mmol) **6a** in 40 ml Toluol tropft man unter Rühren bei -78°C 0.97g (3.68 mmol) eine Lösung des *E/Z*-Isomerengemisches des Phosphaalkens **111** in 10 ml Toluol. Man läßt auf Raumtemperatur auftauen und setzt nach 12 h 6 ml Tetramethylethylendiamin zu. Nach weiteren 2 h wird der erhaltene Niederschlag von der Lösung abgetrennt und mit 25 ml Toulol gewaschen. Durch Trocknen im Vakuum wird **58b** als blauer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.027 g (89 %).

MS (EI, 70 eV): m/z = 384 (M^+, 1 %) M = $C_8H_{18}Cl_4N_2V_2$
328 (M^+- C_4H_8, 2 %)
313 (M^+- C_4H_9N, 1 %)
256 (M^+- $C_8H_{18}N$, 1 %)
221 (M^+- $C_8H_{18}ClN$, 1 %)
207 (M^+- $C_8H_{18}ClN_2$, 1 %)
121 (M^+- $C_8H_{18}Cl_2N_2V$, 1 %)
86 (M^+- $C_8H_{18}Cl_3N_2V$, 2 %)
116 ($C_6H_{16}N_2^+$, 6 %)
58 ($C_3H_8N^+$, 100 %)

$C_{10}H_{25}Cl_2N_3V$ (309.18 g/mol):

ber. :	**C**	38.9 %	**H**	8.2 %	**N**	13.6 %	**Cl**	22.9 %	**V**	16.5 %
gef. :	**C**	38.8 %	**H**	8.3 %	**N**	13.8 %	**Cl**	22.7 %	**V**	16.4 %

5.54 3,5,7-Tri-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetra-cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan (90a)

Methode A: Zu einer Suspension von 0.15 g (0.47 mmol) ^{t}BuNVCl$_3$*DME (**40a**) in 5 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.19 g (1.90 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 12 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (mit 4 % Wasser desaktiviert; Säule: 20 × 1.5 cm) mit *n*-Pentan auf. Die gelbe Fraktion liefert nach Eindampfen und Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C hellgelbe Kristalle **90a**.

Ausbeute: 0.12 g (76 %).

Analoge Reaktionsführung, sowie Aufarbeitung für **Methode B** und **C**.

Methode B: 0.13 g (0.45 mmol) ^{t}BuNVCl$_2$*DME (**43a**),

0.18 g (1.80 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**),

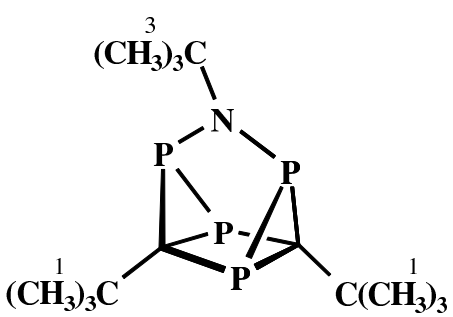
Ausbeute: 0.08 g (54 %).

Methode C: 0.19 g (0.51 mmol) ^{t}BuNVBr$_2$*DME (**43b**),

0.20 g (2.00 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**),

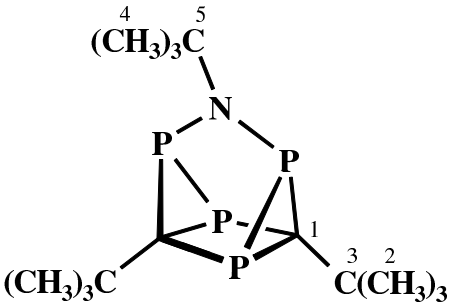
Ausbeute: 0.10 g (59 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



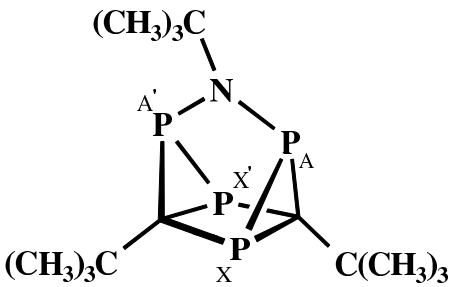
H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	0.99	18	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.2
2	1.53	9	t	$^{4}J_{PH}$ = 0.9

^{13}C-{^{1}H}NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	28.8-31.7	m, br	-
2	30.1	m	-
3	32.1	m	-
4	34.0	t	$^{3}J_{PC}$ = 10.6
5	56.8	t	$^{2}J_{PC}$ = 14.4

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
A/A'	- 7.4	AA'XX-Spinsystem	$J_{AX} = J_{A'X'}$ = 163.7
			$J_{AA'}$ = 22.3
X/X'	-123.0		$J_{XX'}$ = 5.7
			$J_{AX'} = J_{A'X}$ = 2.3 *

* Kopplungskonstanten bestimmt aus dem XX'- Teil, AA'-Teil nicht vollständig aufgelöst.

MS (EI, 70 eV): m/z = 333 (M^+, 63 %)
233 (M^+- C_5H_9P, 57 %)
177 (M^+- C_9H_9P, 100 %)
162 (M^+- C_9H_9NP, 38 %)
57 ($C_4H_9^+$, 21 %)

$C_{14}H_{27}NP_4$ (333.27 g/mol):

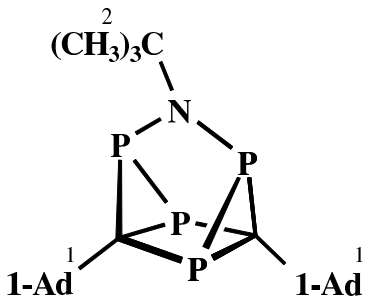
ber. :	**C**	50.4 %	**H**	8.2 %	**N**	4.2 %
gef. :	**C**	50.4 %	**H**	8.2 %	**N**	4.1 %

5.55 5,7-Di(1-adamantyl)-3-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90b)

Zu einer Suspension von 0.18 g (0.57 mmol) **40a** in 5 ml Toluol wird unter Rühren eine Lösung von 0.40 g (2.26 mmol) (1-Adamantyl)methylidinphosphan (**89b**) in wenig Toluol bei -78°C zugesetzt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum. Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgt analog zu **90a** und liefert eine hellgelbe Fraktion, die neben **90d** noch Bis(1-adamantyl)acetylen enthält. Das Acetylen wird mittels Kugelrohrdestillation bei 140°C/10^{-2} mbar abgetrennt und man erhält **90b** als hellgelbes Pulver.

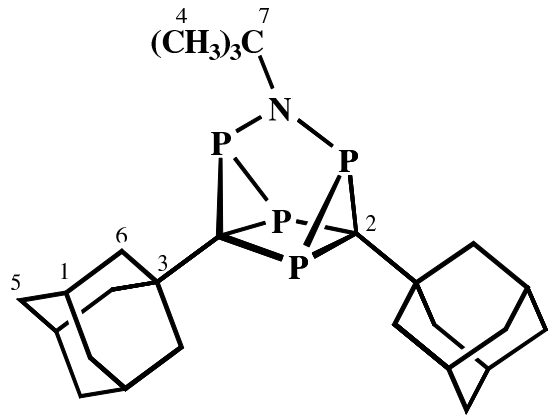
Ausbeute: 0.15 g (55%).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz) :



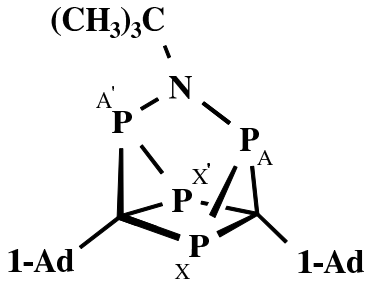
H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	1.42-1.96	30	m
2	1.66	9	s

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz) :



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	28.7	s	-
2	30.0-32.9	m,br	-
3	33.2	m	-
4	34.1	t	$^{3}J_{PC}$ = 10.5
5	36.8	s	-
6	43.3	m	
7	56.8	t	$^{2}J_{PC}$ = 14.4

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
A/A'	-14.9	AA'XX'-Spinsystem	$J_{AX} = J_{A'X'} = 162.5$ $J_{AA'} = 22.6$ $J_{XX'} = 4.7$ $J_{AX'} = J_{A'X} = 1.7$
X/X'	-129.3		

MS (EI, 70 eV): m/z = 489 (M^+, 50 %)
335 (M^+- $C_9H_{15}P$, 100 %)
311 (M^+- $C_{11}H_{15}P$, 15 %)
255 (M^+- $C_{15}H_{23}P$, 8 %)
135 ($C_{10}H_{15}^+$, 16 %)
57 ($C_4H_9^+$, 7 %)

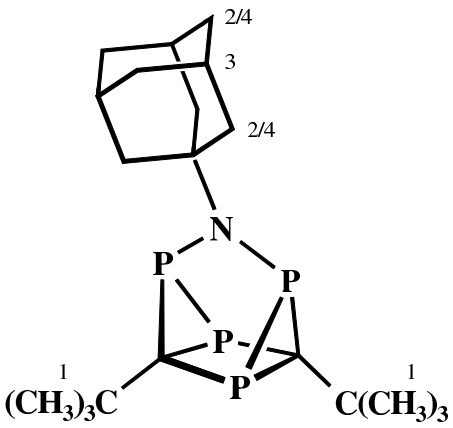
$C_{26}H_{39}NP_4$ (489.50 g/mol)

5.56 3-(1-Adamantyl)-5,7-di-*tert*-butyl-3-aza-1,2,4,6-tetraphosphatetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan (90f)

0.23 g (0.58 mmol) 1-AdNVCl$_3$*DME (**40c**) werden in 5 ml Toluol suspendiert, unter Rühren bei -78°C mit 0.23 g (2.32 mmol) *tert*-Butylphosphaalkin (**89a**) versetzt und anschließend auf Raumtemperatur aufgetaut. Nach 12 h entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar und arbeitet den Rückstand säulenchromatographisch an neutralem Aluminiumoxid (mit 4 % Wasser desaktiviert; Säule: 20 × 1.5 cm) mit *n*-Pentan auf. Die gelbe Fraktion liefert nach Eindampfen und Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -78°C **90f** in Form gelber Kristalle.

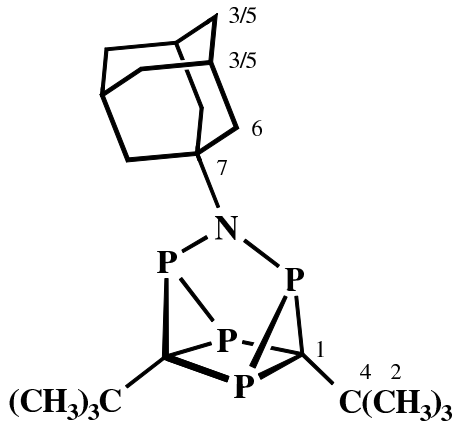
Ausbeute: 0.081 g (34 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



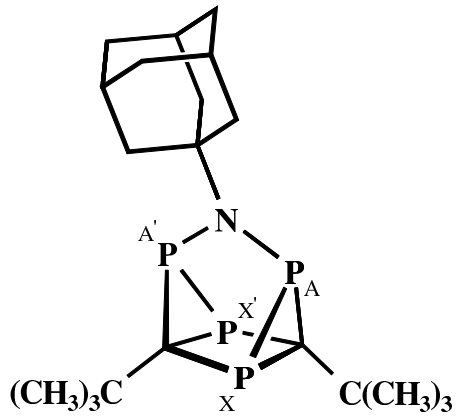
H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.12	18	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.2
2/4	1.54	6	m	-
3	1.99	3	m	-
2/4	2.38	6	m	-

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	29.8-31.7	m, br	-
2	29.9	m	-
3/5	30.7	s	-
4	32.3	m	-
3/5	36.0	s	-
6	47.8	t	$^{3}J_{PC}$ = 10.9
7	57.1	t	$^{2}J_{PC}$ = 12.9

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
A/A'	- 13.5	AA'XX-Spinsystem	$J_{AX} = J_{A'X'}$ = 161.0 $J_{AA'}$ = 21.5 $J_{XX'}$ = 5.8 $J_{AX'} = J_{A'X}$ = 1.9 *
X/X'	-124.8		

* Kopplungskonstanten bestimmt aus dem XX'-Teil, AA'-Teil nicht vollständig aufgelöst.

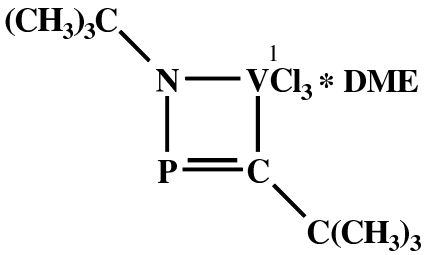
MS (EI, 70 eV): m/z = 411 (M^+, 28 %)
311 (M^+- C_5H_9P, 85 %)
162 (M^+- $C_{15}H_{24}NP$, 14 %)
135 ($C_{10}H_{15}^+$, 100 %)
57 ($C_4H_9^+$, 50 %)

$C_{20}H_{33}NP_4$ (411.39 g/mol)

5.57 1,3-Di-*tert* -butyl-4,4,4-trichloro-1,2,4-azaphosphavanada(V)-(dimethoxyethan)cyclobuten (117a)

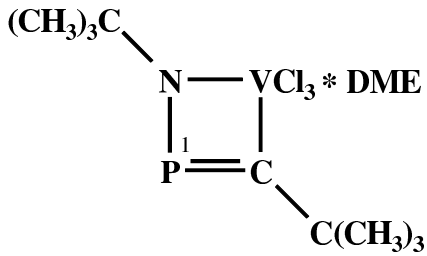
0.02 g (0.20 mmol) *tert*-Butylmethylidinphosphan (**89a**) werden bei -78°C zu einer Lösung von 0.07 g (0.20 mmol) **40a** in 5 ml Toluol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur aufgetaut und NMR-spektroskopisch untersucht. Nach 12 h ist vollständige Zersetzung eingetreten.

^{51}V-NMR (C_6D_6; RT; 52.61 MHz):



V	δ [ppm]	Mult.	$\nu_{1/2}$ [Hz]
1	307	s	367

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



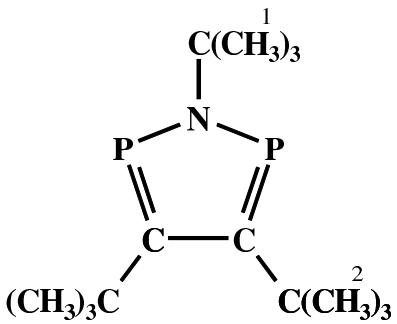
P	δ [ppm]	Mult.
1	-73.0	s

$C_{13}H_{28}Cl_3NO_2PV$ (418.65 g/mol)

5.58 3,4-Di-*tert*-butyl-1,2,5-azadiphosphol (118a)

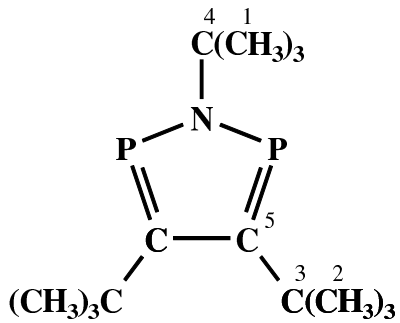
Zu einer Lösung von 0.17 g (0.53 mmol) **40a** in 12 ml Toluol gibt man unter Rühren bei -78°C 0.11 g (1.10 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Nach 30 min. entfernt man alle flüchtigen Bestandteile bei 25°C/10^{-2} mbar. Der verbleibende Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und vom Unlöslichen abgetrennt. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation bei 140°C/10^{-2} mbar erhält man ein Gemisch aus **90a** und **118a**.

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz)*:



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.59	9	t	$^{4}J_{PH}$ = 0.9
2	1.66	18	d	$^{4}J_{PH}$ = 3.0

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz)*:



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	34.9	t	$^{3}J_{PC}$ = 9.3
2	35.3	d	$^{3}J_{PC}$ = 19.5
3	37.6	dd	$^{2}J_{PC}$ = 27.2 $^{3}J_{PC}$ = 1.7
4	59.4	t	$^{2}J_{PC}$ = 12.7
5	180.7	dd	$^{1}J_{PC}$ = 47.5 $^{3}J_{PC}$ = 11.4

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz)*:

P	δ [ppm]	Mult.
1	285.8	s

$C_{14}H_{27}NP_2$ (271.324 g/mol)

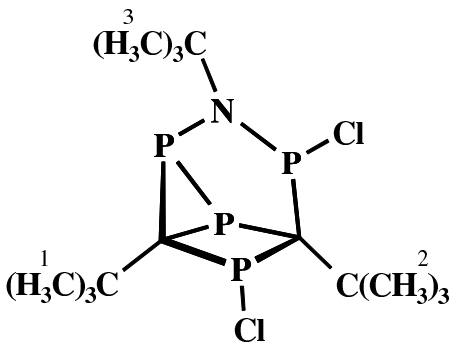
* NMR-Daten aus dem Gemisch von **90a** und **118a** ermittelt.

5.59 3,5,7-Tri-*tert*-butyl-4,6-dichlor-3-aza-1,4,6-triphosphatricyclo[3,2,0,$0^{2,7}$]-heptan (123)

Man tropft 0.11 g (0.34 mmol) **90a** in 5 ml Toluol zu einer Lösung von 0.08 g (0.34 mmol) **6a** in 5 ml Toluol und rührt 1 Woche bei Raumtemperatur. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum wird in einem Gemisch aus 5 ml *n*-Pentan und 5 ml Toluol suspendiert, vom Unlöslichen mittels einer D-4 Fritte abgetrennt und das Lösungsmittelvolumen auf ca. 10 % vermindert. Durch Kristallisation bei -78°C kann **123** als weißes Pulver erhalten werden.

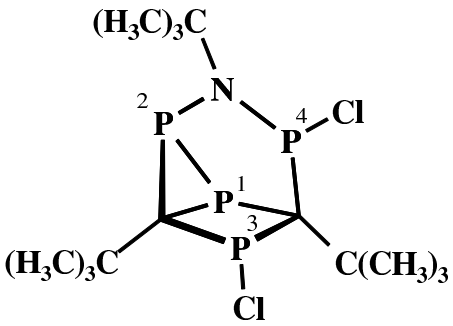
Ausbeute: 0.02 g (18 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.03	9	pt	$^{4}J_{PH}$ = 1.3
2	1.32	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.5
3	1.54	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 2.2

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	- 112.3	ddd	$^{1}J_{PP}$ = 207.5 $^{2}J_{PP}$ = 44.8,12.2
2	- 9.1	ddd	$^{1}J_{PP}$ = 207.5 $^{2}J_{PP}$ = 20.4, 8.1
3	93.9	dd	$^{2}J_{PP}$ = 44.8, 8.1
4	225.5	dd	$^{2}J_{PP}$ = 20.4, 12.2

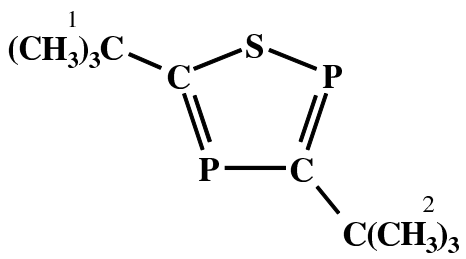
MS (EI, 70 eV): m/z = 403 (M^+, 44 %)
346 (M^+- C_4H_9, 20 %)
266 (M^+- $C_5H_{11}ClP$, 100 %)
231 (M^+- $C_5H_{11}Cl_2P$, 51 %)
57 ($C_4H_9^+$, 65 %)

$C_{14}H_{27}Cl_2NP_4$ (404.178 g/mol)

5.60 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2,4-thiadiphosphol (125)

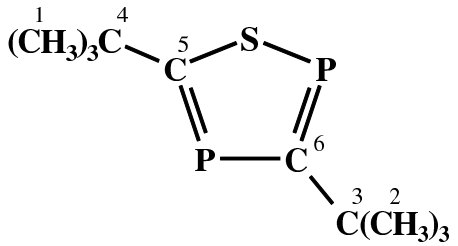
0.12 g (0.38 mmol) $STaCl_3$ (**124**) suspendiert in 5 ml Toluol wird bei Raumtemperatur mit 0.08 g (0.80 mmol) ^{t}BuC≡P (**89a**) versetzt. Nach 24 h Rühren entfernt man das Lösungsmittel am Ölpumpenvakuum. Der verbleibende Rückstand wird in 20 ml *n*-Pentan aufgenommen und mittels einer D4-Fritte vom Unlöslichen abgetrennt. Durch anschließende Kugelrohrdestillation bei 150°C/10^{-2} mbar wird **125** als farbloses Öl erhalten.
Ausbeute: 0.04 g (48 %).

^{1}H-NMR (C_6D_6; RT; 200 MHz):



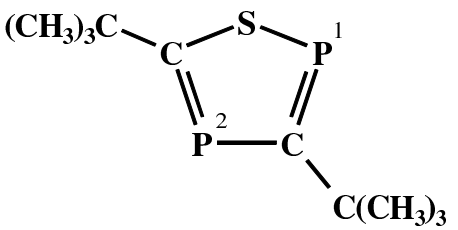
H	δ [ppm]	Anz.	Mult.	Kopplung [Hz]
1	1.48	9	d	$^{4}J_{PH}$ = 1.4
2	1.55	9	dd	$^{4}J_{PH}$ = 2.1
				$^{4}J_{PH}$ = 0.5

^{13}C{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	34.6	d	$^{3}J_{PC}$ = 11.0
2	35.6	dd	$^{3}J_{PC}$ = 12.6
			$^{3}J_{PC}$ = 9.3
3	40.9	pt	$^{2}J_{PC}$ = 19.4
4	41.6	dd	$^{2}J_{PC}$ = 17.6
			$^{2}J_{PC}$ = 5.9
5	209.5	dd	$^{1}J_{PC}$ = 66.9
			$^{1}J_{PC}$ = 3.5
6	220.9	dd	$^{1}J_{PC}$ = 77.5
			$^{1}J_{PC}$ = 69.3

^{31}P{^{1}H}-NMR (C_6D_6; RT; 81 MHz):



P	δ [ppm]	Mult.	Kopplung [Hz]
1	266.0	d	$^{2}J_{PP}$ = 52.0
2	254.5	d	$^{2}J_{PP}$ = 52.0

MS (EI, 70 eV): m/z = 232 (M^+, 100 %)
217 (M^+- CH_3, 83 %)
175 (M^+- C_4H_9, 82 %)
132 (M^+- C_5H_9P, 12 %)
69 ($C_5H_9^+$, 36 %)
57 ($C_4H_9^+$, 63 %)

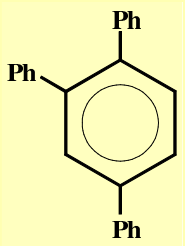
$C_{10}H_{18}P_2S$ (232.26 g/mol)

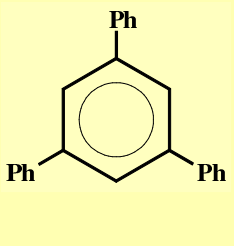
5.61 1,2,4-/1,3,5-Triphenylbenzol (126a/126b)

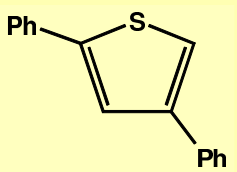
Zu einer Suspension von 0.20 g (0.63 mmol) $STaCl_3$ (**124**) in 5 ml Toluol wird 4.78 g (46.88 mmol) Phenylacetylen (**105a**) zugesetzt und 2 h magnetisch bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum, nimmt den Rückstand in 200 ml Pentan auf und trennt vom unlöslichen Anteil ab. Das Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man ein Gemisch von **126a/b**.

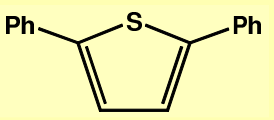
Ausbeute: 3.30 g (69 %).

GC-MS:









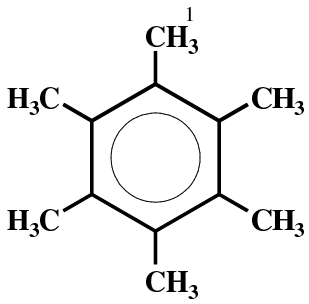
Verbindung	126a	126b	127a	127b
Anteil [%]	83.16	15.91	0.53	0.4

5.62 Hexamethylbenzol (126c)

0.12 g (0.38 mmol) $STaCl_3$ (**124**) wird in 8 ml Toluol suspendiert und mit 3.45 g (63.69 mmol) 2-Butin (**105e**) versetzt. Nach 3 h werden alle flüchtigen Bestandteile am Ölpumpenvakuum bei 10^{-2} mbar/25°C abdestilliert. Mit 100 ml *n*-Pentan als Lösungsmittel wird vom Unlöslichen abgetrennt und nach erneutem Eindampfen des Lösungsmittels bei 10^{-2} mbar/45C° erhält man reines Hexamethylbenzol (**126c**).

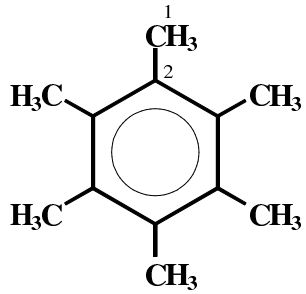
Ausbeute: 2.94 g (85 %).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$; RT; 200 MHz):



H	δ [ppm]	Anz.	Mult.
1	2.21	18	s

^{13}C-NMR ($CDCl_3$; RT; 50.32 MHz):



C	δ [ppm]	Mult.
1	16.7	s
2	131.9	s

MS (EI, 70 eV): m/z = 162 (M^+, 66 %)
147 (M^+- CH_3, 100 %)

6 Kristallstrukturdaten

6.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung 47b

XP-Plot [111] siehe Abbildung 1. Diffraktometer STOE-IPDS. Strukturlösung: direkte Methode [112]. Strukturverfeinerung [113].

Summenformel: $C_{16}H_{39}Cl_2N_2P_2V$; Molmasse: 429.26 g/mol; Temperatur: 293(2) K; Wellenlänge: 0.71073 Å ; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/n$; Zelldimension: a = 12.312(2) Å , α = 90°, b = 12.4125(15) Å , β = 99.878(18)°, c = 16.673(2) Å , γ = 90°; Zellvolumen: 2510.1(6) $Å^3$; Z 4; Dichte (berechnet): 1.136 mg/m^3; Absorptionskoeffizient: 0.734 mm^{-1}; Kristallgröße: 0.60 x 0.50 x 0.45 mm; gemessener θ-Bereich: 3.20 bis 28.08°; Anzahl der gemessenen Reflexe: 24332; unabhängige Reflexe: 5613; Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2; Daten / Restraints / Parameter: 5613 / 39 /221; Goodness-of-Fit an F^2: 0.955; endgültiger R-Wert: [I>2 δ(I)], R1 = 0.0724, wR2 = 0.1742; R-Werte (sämtlicher Daten): R1 = 0.1620, wR2 = 0.2005; größtes Maximum und Minimum 0.619 and -0.429 e $Å^3$.

Bindungsabstände [pm]			
V1-N1	163.3(5)	**C1-C4A**	146(3)
V1-Cl2	232.49(18)	**C1-C3**	147.5(19)
V1-Cl1	233.07(18)	**C1-C2**	149.0(16)
V1-P1	253.5(2)	**C1-C2A**	153(3)
V1-P2	253.8(2)	**C1-C4**	156.4(17)
P1-C5	174.5(7)	**C1-C3A**	156(3)
P1-C7	174.7(8)	**C5-C6**	146.0(8)
P1-C9	178.6(7)	**C7-C8**	146.5(9)
P2-C11	174.1(7)	**C9-C10**	152.4(8)
P2-C15	175.7(8)	**C11-C12**	145.1(10)
P2-C13	178.4(9)	**C13-C14**	148.3(10)
N1-C1	145.9(8)	**C15-C16**	149.9(9)

Bindungswinkel [°]			
N1-V1-Cl2	113.24(19)	C4A-C1-C3	**52(2)**
N1-V1-Cl1	111.81(19)	N1-C1-C2	**110.9(8)**
Cl2-V1-Cl1	134.94(8)	C4A-C1-C2	**134.8(13)**
N1-V1-P1	100.0(2)	C3-C1-C2	**116.1(16)**
Cl2-V1-P1	86.88(7)	N1-C1-C2A	**106.7(13)**
Cl1-V1-P1	85.59(8)	C4A-C1-C2A	**111(2)**
N1-V1-P2	99.9(2)	C3-C1-C2A	**147.2(14)**
Cl2-V1-P2	85.80(8)	C2-C1-C2A	**51.1(19)**
Cl1-V1-P2	86.50(8)	N1-C1-C4	**108.0(7)**
P1-V1-P2	160.04(8)	C4A-C1-C4	**55(2)**
C5-P1-C7	98.1(9)	C3-C1-C4	**107.4(13)**
C5-P1-C9	102.2(7)	C2-C1-C4	**108.1(12)**
C7-P1-C9	101.6(8)	C2A-C1-C4	**61(2)**
C5-P1-V1	116.7(3)	N1-C1-C3A	**108.7(11)**
C7-P1-V1	121.2(4)	C4A-C1-C3A	**109(2)**
C9-P1-V1	114.0(3)	C3-C1-C3A	**62.9(15)**
C11-P2-C15	101.7(8)	C2-C1-C3A	**56.8(14)**
C11-P2-C13	108.5(7)	C2A-C1-C3A	**107(2)**
C15-P2-C13	99.3(8)	C4-C1-C3A	**143.2(12)**
C11-P2-V1	121.0(5)	C6-C5-P1	**127.9(7)**
C15-P2-V1	113.7(4)	C8-C7-P1	**128.5(9)**
C13-P2-V1	110.2(4)	C10-C9-P1	**121.5(6)**
C1-N1-V1	179.1(5)	C12-C11-P2	**128.9(10)**
N1-C1-C4A	114.3(12)	C14-C13-P2	**125.9(10)**
N1-C1-C3	106.0(9)	C16-C15-P2	**123.8(8)**

6.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung 62b

XP-Plot [111] siehe Abbildung 3. Diffraktometer STOE-IPDS. Strukturlösung: direkte Methode [112]. Strukturverfeinerung [113].

Summenformel: $C_{22}H_{54}Cl_2N_4Si_2V_2$; Molmasse: 603.66 g/mol; Temperatur: 293(2) K; Wellenlänge: 0.71073 Å; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; Zelldimension: a = 11.389(2) Å, α = 90°, b = 9.427(2) Å, β = 107.675(12)°, c =15.935(2) Å, γ = 90°; Zellvolumen: 1630.1(5) Å^3; Z 4; Dichte (berechnet): 1.230 mg/m^3; Absorptionskoeffizient: 0.827 mm^{-1}; F(000) 644; Kristallgröße: 0.3 x 0.3 x 0.1 mm; gemessener θ-Bereich: 4.19 bis 25.00°; Indexbereich: $-13 \le h \le 13$, $-11 \le k \le 11$, $-18 \le l \le 18$; Anzahl der gemessenen Reflexe: 2865; unabhängige Reflexe: 2296; Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2; Daten / Restraints / Parameter: 2865 / 0 / 181; Goodness-of-Fit an F^2: 1.022; endgültiger R-Wert: [I>2 δ(I)], R1 = 0.0363, wR2 = 0.0875; R-Werte (sämtlicher Daten): R1 = 0.0521, wR2 = 0.0952; größtes Maximum und Minimum 0.004 and 0.000 e Å^3.

Bindungsabstände [pm]			
V1-N1	184.4(2)	**N1-C1**	148.5(3)
V1-N1'	186.91(19)	**N1-V1**	184.4(2)
V1-N2	189.4(2)	**N2-C2**	152.2(3)
V1-Cl1	222.18(8)	**C1-C12**	151.5(4)
V1-V1'	253.04(9)	**C1-C13**	152.9(4)
Si1-N2	180.7(2)	**C1-C11**	152.9(4)
Si1-C43	185.8(4)	**C2-C23**	152.4(4)
Si1-C41	187.4(3)	**C2-C21**	152.9(4)
Si1-C42	188.5(4)		

Bindungswinkel [°]			
N1-V1-N1'	94.08(8)	**C1-N1-V1'**	137.37(17)
N1-V1-N2	116.79(9)	**V1-N1-V1'**	85.92(8)
N1'-V1-N2	116.30(9)	**C2-N2-Si1**	117.29(17)
N1-V1-Cl1	105.99(6)	**C2-N2-V1**	128.62(17)
N1'-V1-Cl1	110.37(6)	**Si1-N2-V1**	113.87(11)
N2-V1-Cl1	111.74(7)	**N1-C1-C12**	109.3(2)
N1-V1-V1'	47.46(6)	**N1-C1-C13**	108.3(2)
N1'-V1-V1'	46.62(6)	**C12-C1-C13**	109.8(3)
N2-V1-V1'	130.97(7)	**N1-C1-C11**	109.9(2)
Cl1-V1-V1'	117.25(3)	**C12-C1-C11**	110.8(3)
N2-Si1-C43	109.58(14)	**C13-C1-C11**	108.8(3)
N2-Si1-C41	110.67(14)	**N2-C2-C23**	110.6(2)
C43-Si1-C41	113.17(17)	**N2-C2-C21**	108.6(2)
N2-Si1-C42	116.89(16)	**C23-C2-C21**	108.3(3)
C43-Si1-C42	104.9(2)	**N2-C2-C22**	111.3(2)
C41-Si1-C42	101.42(18)	**C23-C2-C22**	110.9(3)
C1-N1-V1	136.53(16)	**C21-C2-C22**	106.9(3)

6.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 66

XP-Plot [111] siehe Abbildung 6. Diffraktometer STOE-IPDS. Strukturlösung: direkte Methode [112]. Strukturverfeinerung [113].

Summenformel: $C_{40}H_{39}N_3V$; Molmasse: 626.72 g/mol; Temperatur: 293(2) K; Wellenlänge: 0.71073 Å; Kristallsystem: orthorhombisch; Raumgruppe: P*bcn*; Zelldimension: a = 43.197(9) Å, α = 90°, b = 19.888(4) Å, β = 90°, c = 9.807(2) Å, γ = 90°; Zellvolumen: 8425(3) $Å^3$; Z 16; Dichte (berechnet): 1.360 mg/m^3; Absorptionskoeffizient: 0.495 mm^{-1}; F(000) 3568; Kristallgröße: 0.3 x 0.3 x 0.08 mm; gemessener θ-Bereich: 5.13 bis 22.50°; Indexbereich: $-46 \le h \le 46$, $-21 \le k \le 21$, $-9 \le l \le 9$; Anzahl der gemessenen Reflexe: 5075; unabhängige Reflexe: 1690; Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2; Daten/Restraints/Parameter: 5075 / 0 / 505; Goodness-of-Fit an F^2: 1.005;

endgültiger R-Wert: [I>2 Gs(I)], R1 = 0.0759, wR2 = 0.0887; R-Werte (sämtlicher Daten): R1 = 0.2445, wR2 = 0.1062; größtes Maximum und Minimum 7.480 and 0.419 e Å^{-3}.

Bindungsabstände [pm]			
V1-N1	165.1(3)	**C23-C32**	138.0(6)-
V1-N4	187.2(4)	**C24-C33**	139.1(6)
V1-N3	188.8(3)	**C24-C27**	141.1(5)
V1-N2	193.1(2)	**C29-C30**	140.7(5)
N1-C9	146.5(5)	**C30-C38**	141.5(7)
N2-C5	142.4(4)	**C31-C46**	136.3(7)
N2-C18	146.3(4)	**C35-C43**	139.6(6)
N3-C6	139.9(6)	**C36-C43**	137.8(6)
N3-C26	145.3(6)	**C40-C46**	138.1(7)
N4-C7	143.1(4)	**C41-C45**	137.1(7)
N4-C4	145.0(5)	**C6-C38**	139.4(7)
C4-C17	136.5(6)	**C6-C28**	140.5(5)
C4-C40	140.1(5)	**C7-C21**	138.8(5)
C5-C14	135.4(6)	**C7-C10**	138.5(6)
C5-C13	142.8(5)	**C9-C48**	150.1(6)
C9-C52	150.8(5)	**C16-C18**	139.6(6)
C9-C25	159.4(6)	**C16-C32**	140.9(5)
C10-C27	137.8(5)	**C18-C37**	138.4(6)
C11-C45	138.5(6)	**C19-C23**	136.1(6)
C11-C14	140.3(5)	**C19-C37**	141.1(5)
C12-C17	139.1(6)	**C20-C36**	136.2(7)
C12-C31	139.7(5)	**C20-C26**	141.0(5)
C13-C41	138.0(5)	**C21-C33**	140.1(5)
C15-C28	137.1(7)	**C22-C35**	140.1(7)
C15-C29	136.5(7)	**C22-C26**	142.7(5)

Bindungswinkel [°]			
N1-V1-N4	103.40(15)	**C36-C43-C35**	120.5(5)
N1-V1-N3	109.82(14)	**C41-C45-C11**	119.7(4)
N4-V1-N3	112.77(14)	**C31-C46-C40**	118.7(4)
N1-V1-N2	104.65(13)	**C14-C5-N2**	122.7(3)
N4-V1-N2	114.04(14)	**C14-C5-C13**	118.6(4)
N3-V1-N2	111.45(12)	**N2-C5-C13**	118.8(4)
C9-N1-V1	172.4(3)	**C38-C6-C28**	116.8(5)
C5-N2-C18	115.6(2)	**C38-C6-N3**	119.0(3)
C5-N2-V1	126.47(19)	**C28-C6-N3**	124.1(4)
C18-N2-V1	117.8(2)	**C21-C7-C10**	116.6(4)
C6-N3-C26	115.4(3)	**C21-C7-N4**	119.2(4)
C6-N3-V1	135.3(3)	**C10-C7-N4**	124.1(3)
C26-N3-V1	109.1(3)	**N1-C9-C48**	111.8(3)
C7-N4-C4	110.8(3)	**N1-C9-C52**	110.6(3)
C7-N4-V1	125.8(3)	**C48-C9-C52**	111.3(4)
C4-N4-V1	123.3(2)	**N1-C9-C25**	105.7(4)
C17-C4-C40	119.9(4)	**C48-C9-C25**	109.0(3)
C17-C4-N4	121.0(3)	**C52-C9-C25**	108.2(3)
C40-C4-N4	118.9(4)	**C27-C10-C7**	125.0(4)
C45-C11-C14	121.9(4)	**C20-C26-C22**	117.7(4)
C17-C12-C31	119.8(5)	**C20-C26-N3**	121.4(4)
C41-C13-C5	122.0(4)	**C22-C26-N3**	120.9(4)
C5-C14-C11	119.1(4)	**C10-C27-C24**	117.4(4)
C28-C15-C29	122.9(4)	**C15-C28-C6**	120.4(5)
C18-C16-C32	120.6(4)	**C15-C29-C30**	119.3(5)
C4-C17-C12	119.4(4)	**C29-C30-C38**	117.5(5)
C37-C18-C16	119.5(3)	**C46-C31-C12**	121.1(5)
C37-C18-N2	121.0(4)	**C23-C32-C16**	119.0(4)
C16-C18-N2	119.6(4)	**C24-C33-C21**	120.8(4)
C23-C19-C37	121.4(4)	**C43-C35-C22**	120.3(4)

C36-C20-C26	122.4(4)	**C43-C36-C20**	119.7(5)
C7-C21-C33	120.8(4)	**C18-C37-C19**	119.0(4)
C35-C22-C26	119.1(4)	**C6-C38-C30**	123.0(4)
C19-C23-C32	120.5(4)	**C46-C40-C4**	121.0(4)
C33-C24-C27	119.3(4)	**C45-C41-C13**	118.6(4)

6.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 106a

XP-Plot [111] siehe Abbildung 11. Diffraktometer Siemens P4. Strukturlösung: direkte Methode [112]. Strukturverfeinerung [113].

Summenformel: $C_{17}H_{24}NP$; Molmasse: 273.34 g/mol; Temperatur: 293(2) K; Wellenlänge: 0.71073 Å; Kristallsystem: monoklin; Raumgruppe: $P2_1/c$; Zelldimension: a = 5.925(2) Å, α = 90°, b = 10.3776(14) Å, β = 90.140(13)°, c = 26.598(4) Å, γ = 90°; Zellvolumen: 1635.4(5) $Å^3$; Z 4; Dichte (berechnet): 1.110 mg/m^3; Absorptionskoeffizient: 0.157 mm^{-1}; F(000) 592; Kristallgröße: 0.30 x 0.20 x 0.15 mm; gemessener θ-Bereich: 1.53 bis 25.00°; Indexbereich: $-1 \le h \le 7$, $-1 \le k \le 12$, $-31 \le l \le 31$; Anzahl der gemessenen Reflexe: 4278; unabhängige Reflexe: 2847 (R_{int} = 0.0247); Strukturverfeinerung Vollmatrix Least-Squares an F^2; Daten/Restraints/Parameter: 2427 / 0 / 172; Goodness-of-Fit an F^2: 1.045; endgültiger R-Wert: [I>2 Gs(I)], R1 = 0.0840, wR2 = 0.1150; R-Werte (sämtlicher Daten): R1 = 0.1797, wR2 = 0.1557; größtes Maximum und Minimum 0.183 and -0.231 e $Å^3$.

Bindungsabstände [pm]			
P-N	172.8(4)	**C4-C5**	138.0(6)
P-C7	171.3(5)	**C4-C14**	138.1(6)
N-C10	151.5(5)	**C2-N**	137.7(5)
C8-C19	154.0(7)	**C2-C9**	137.2(6)
C8-C18	151.6(7)	**C2-C4**	148.5(6)
C8-C13	152.5(6)	**C11-C14**	138.2(6)
C7-C9	139.5(6)	**C11-C12**	136.7(7)
C7-C8	152.0(6)	**C10-C17**	150.9(7)

C6-C12	136.9(7)	**C10-C16**	151.5(7)
C5-C6	138.6(6)	**C10-C15**	152.6(7)

Bindungswinkel [°]			
C7-P-N	91.5(2)	**C18-C8-C13**	109.0(5)
C9-C2-N	111.2(4)	**C7-C8-C13**	109.5(4)
C9-C2-C4	121.5(4)	**C18-C8-C19**	109.2(5)
N-C2-C4	127.4(4)	**C7-C8-C19**	109.5(4)
C2-N-C10	126.1(4)	**C13-C8-C19**	109.0(4)
C2-N-P	112.3(3)	**C2-C9-C7**	115.3(4)
C10-N-P	121.6(3)	**C17-C10-C16**	109.6(5)
C14-C4-C5	118.0(4)	**C17-C10-N**	110.5(4)
C14-C4-C2	120.2(4)	**C16-C10-N**	108.8(4)
C5-C4-C2	121.4(4)	**C17-C10-C15**	110.4(4)
C4-C5-C6	120.8(5)	**C16-C10-C15**	108.3(5)
C12-C6-C5	120.2(5)	**N-C10-C15**	109.3(4)
C9-C7-C8	124.5(4)	**C12-C11-C14**	120.2(5)
C9-C7-P	109.7(4)	**C11-C12-C6**	119.6(5)
C8-C7-P	125.7(3)	**C4-C14-C11**	121.1(5)
C18-C8-C7	110.5(4)		

7 Abkürzungsverzeichnis

1-Ad	=	1-Adamantyl
Cp	=	Cylopentadienyl
DIPP	=	2,6-Di-*iso*-propylphenolat
DME	=	Dimethoxoethan
Et	=	Ethyl
^{i}Pr	=	iso-Propyl
Me	=	Methyl
Mes	=	2,4,6-Trimethylphenyl
Mes*	=	2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl
neop	=	2,2-Dimethylpropan
neophyl	=	2-Methyl-2-phenylpropan
p-tolyl	=	4-Methylphenyl
Ph	=	Phenyl
Py	=	Pyridin
^{sec}Bu	=	*sec*-Butyl
^{t}Bu	=	*tert*-Butyl
THF	=	Tetrahydofuran
Tms	=	Trimethylsilan
COT	=	Cyclooctatetraen
TMEDA	=	N,N,N',N'-Tertamethylethylendiamin
dppb	=	1,4-Bis(diphenylphosphano)butan

8 Literaturverzeichnis

[1] F. Trifiro, I. Pasquon, *J. Catal*. **1968**, *12*, 412.

[2] a.) W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coor. Chem. Rev*., **1980**, *31* 123.

b.) T. L. Breen, D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11914.

c.) D. E. Wigley, *Prog. Inorg. Chem.*, **1994**, *42*, 239.

d.) W. A. Nugent, J. M. Mayer: *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.

e.) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.*, **1995**, *43*, 353.

f.) F. A. Cooton, C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.*, **1972**, *16*, 487.

g.) E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem*., **1970**, *24*, 407.

[3] D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc*., **1981**, *103*, 1572.

[4] M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc*., **1979**, *101*, 7256

[5] a.) R. K. Grasselli, J. D. Burrington, J. F. Brazdil, *Faraday Discuss. Chem. Soc*., **1982**, *72*, 203.

b.) W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc*., **1980**, *102*, 1759.

[6] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 1269.

[7] H. Bürger, O. Smrekar, U. Wannagat, *Mh. Chem*., **1964**, *95*, 292.

[8] J. Strähle, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, *338*, 287.

[9] A. Slawisch, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1970**, *374*, 291.

[10] F. Preuss, W. Towae, *Z. Naturforsch*., **1981**, *36b*, 1130.

[11] F. Preuss, E. Fuchslocher, W. Towae, E. Leber, *Z. Naturforsch*., **1989**, *44b*, 271.

[12] D. D. David, J. D. Lichtenhan, F. Takusagawa, E. A. Maatta, J. Am. Chem. Soc., 1987, 7408.

[13] F. Preuss, H. Noichl, *Z. Naturforsch*., **1986**, *41b*, 1085.

[14] E. Fuchslocher, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[15] H. Noichl, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[16] W. Towae, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[17] F. Preuss, H. Becker, H.-J. Häusler, *Z. Naturforsch*., **1987**, *42b*, 881.

[18] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, *Z. Naturforsch*., **1990**, *45b*, 191.

[19] F. Preuss, T. Wieland, J. Perner, G. Heckmann, *Z. Naturforsch*., **1992**, *47b*, 1355.

[20] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1997**, *623*, 1220.

[21] F. Preuss, W. Kruppa, V. Towae, E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39b*, 1510.

[22] K. R.Bridwhistell, T.Boucher, M. Ensminger, S. Harris, M. Johnson, S. Toporek, *Organometallics*, **1992**, *12*, 1023.

[23] F. Preuss, G. Hornung, W. Frank, G. Reiß, S. Müller-Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 1663.

[24] K. P. Lörcher, J. Strähle, I. Walker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1979**, *452*, 123.

[25] H. Funk, W. Weiss, M. Zeising, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1958**, *296*, 36.

[26] R. A. Henderson, A. Hills, D. L. Hughes, D. J. Lowe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1991**, 1755.

[27] G. Hornung, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[28] M. Billen, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern.

[29] J. de With, A.G. Orpen, A. D. Horton, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1493.

[30] F. Preuss, H. Becker, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 1195.

[31] J.-K. F. Buijink, A. Meetsma, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spel, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *497*, 161.

[32] F. Preuss, G. Overhoff, H. Becker, H. J. Häusler, W. Frank, G. Reiß, , *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1827.

[33] G. A. Solan, P. G. Cozzi, C. Floriani, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2572.

[34] J.-K. F. Buijink, J. H. Teuben, *Organometallics*, **1994**, *13*, 2922.

[35] B. Gelhausen, persönliche Mitteilung.

[36] P. Krauß, E. Bayer, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39b*, 829.

[37] M. Steidel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[38] G. Hornung, persönliche Mitteilung.

[39] T. Wieland, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[40] F. Preuss, W. Towae, V. Kruppa, E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch.*, **1984**, *39b*, 1510.

[41] W. H. Leung, A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.,* **1991**, 2051.

[42] G. Overhoff, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[43] L. Pauling: *The nature of the chemical bond*, Ithaca, New York, **1960**.

[44] J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1991**, 214.

[45] C. Le Floc'h, R. A. Henderson, D. L. Hughes, R. L. Richards,
J. Chem. Soc. Chem. Commun., **1993**, 175.

[46] F. A. Cotton, M. J. Millar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 7886.

[47] H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **1978**, *111*, 3472.

[48] W. A. Nugent, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.,* **1979**, *18*, 2030.

[49] Ch. Elschenbroich, A. Salzer: *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **1990**.

[50] H. Günther: *NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, New York, **1983**.

[51] J.-I. Song, S. Gambarotta, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1258.

[52] M. Vogel, persönliche Mitteilung.

[53] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, *J. Organomet. Chem*, **1994**, *479*, 125.

[54] E. Hey-Hawkins, S. Kurz, *Z. Naturforsch.*, **1995**, *50b*, 239.

[55] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S.G. Bott,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 597.

[56] L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Augart, *Organometallics*, **1987**, *6*, 2484.

[57] F. Lindenberger, E. Hey-Hawkins, *J. Organomet. Chem*, **1992**, *435*, 291.

[58] E. Hey-Hawkins, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S.G. Bott,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1991**, 939.

[59] A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1987**, 994.

[60] K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert,
Angew. Chem., **1986**, *98*, 103.

[61] M. Regitz, O. J. Scherer: *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, New York, **1990**, und darin zitierte Literatur.

[62] H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, *467*, 105.

[63] L. Weber, K. Reizig, *Z. Naturforsch.*, **1984** ,*39b*, 1350.

[64] L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics*, **1987**, *6*, 110.

[65] L. Weber, G. Meine, *Chem. Ber.*, **1987**, *120*, 457.

[66] R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics*, **1983**, *2*, 1049.

[67] A. O. Chong, K. Oshima, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3420.

[68] P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8729.

[69] D. S. Glueck, F. J. Hollander, R. G. Bergman,
J. Am. Chem. Soc., **1989**, *111*, 2719.

[70] A. Nachbauer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[71] A. Mack, F. Tabellion, C. Peters, A. Nachbauer, U. Bergsträßer,
F. Preuss, M. Regitz, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, im Druck.

[72] H. Becker, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[73] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski: *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*,
Band III, *^{31}P-NMR-Spektroskopie*, Thieme, Stuttgart, New York.

[74] E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Busch, C. Krüger, P. Betz,
M. Regitz, *Chem. Ber.*, **1991**, *124*, 2843.

[75] E. Fuchs, F. Krebs, H. Heydt, M. Regitz, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 759.

[76] Die ^{31}P{^{1}H, ^{14}N}-NMR-Spektren von **91a** wurden von D. Gudat gemessen
und mit dem Programm Q*U*A*D*C*A simuliert.

[77] D. Reder, *Bull. Magn. Reson.*, **1982**, *4*, 33.

[78] J. Mason: *Multinuclear NMR*, Plenium Press, New York, London, **1987**.

[79] U. Fischbeck, persönliche Mitteilung.

[80] K. Karaghiosoff in Ref. [61], S. 463ff.

[81] A. S. Ionkin, S. N. Ignat'eva, I .A. Litvinov, V. A. Naumov, B. A. Arbuzov,
Heteroatom Chemistry, **1991**, *2*, 577.

[82] A. Mack, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[83] S. Krill, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[84] C. Peters, persönliche Mitteilung.

[85] C. Ergezinger, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.*, **1988**, *43b*, 1621.

[86] F. Tabellion, A. Nachbauer, S. Leininger, C. Peters, M. Regitz, F. Preuss,
Angew. Chem., **1998**, *110*, 1318.

[87] a.) P. Binger, S. Leininger, J. Stannek, B. Gabor, R. Mynott, J. Bruckmann,
C. Krüger, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 2411;
b.) J. Stannek, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[88] P. Binger, G. Glaser, B. Gabor, R. Mynott, *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 114.

[89] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz,
Angew. Chem., **1989**, *101*, 1035.

[90] S. Leininger, pesönliche Mitteilung.

[91] J. Stannek, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[92] K. Karaghiosoff, H. Klehr, A. Schmidpeter, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 410.

[93] M. Hermsdorf, M. Birkel, H. Heydt, P. Binger, M. Regitz, *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **1989**, *46*, 31.

[94] a.) J. Heinicke, *Tetrahedron Lett.,* **1986**, *27*, 5699.
b.) B. Burkhart, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[95] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.*, **1983**, *116*, 938.

[96] B. Breit, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[97] T. Wettling, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[98] J. Fawcett, R. D. Russel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 958.

[99] B. Geisler, T. Wettling, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *Synthesis*, **1994**,1337.

[100] M. Birkel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[101] E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson: *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**.

[102] M. A. Bruck, A. S. Copenhaver, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 6526.

[103] T. Masuda, T. Mouri, T. Higashimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, *53*, 1152.

[104] 1-AdNVCl$_3$ (**6b**) wurde leicht abgewandelt zur Lit.[11] dargestellt.

[105] 1-AdNVCl$_3$*DME (**40c**) wurde analog zur Lit.[27] dargestellt.

[106] M. Regitz, A. Hoffmann, U. Bergstäßer, in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, New York, **1995**, S. 173ff.

[107] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis*, **1986**, 31.

[108] A. A. Danopoulos W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *Polyhedron.,* **1990**, *9*, 2625.

[109] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1977**, *430*, 66.

[110] V. C. Gibson, A. Shaw., D. N. Williams, *Polyhedron*, **1989**, *8*, 549.

[111] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Version 4.1, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, **1993**.

[112] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1990**.

[113] G. M. Sheldrick, SHELXl-97, Universität Göttingen, **1997**.

[114] A. K. Fazlur-Rahman, V. G. Young, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 2285.

[115] W. Plass, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, *622*, 1756.

[116] G. Becker, W. Hölderisch, *Chem. Ber.*, **1975**, *108*, 2484.

[117] E. P. O. Fuchs, H. Heydt, M. Regitz, W. W. Schoeller, T. Busch, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, *30*, 5111.

Dank

Mein ausdrücklicher Dank gilt all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich möchte ich mich besonders bedanken bei:

Herrn Prof. Dr. M. Regitz

für die und lehrreiche Diskussionen und die hervorragende Kooperation mit seinem Arbeitskreis.

Herrn Dr. D. Gudat

für die Aufnahme des $^{31}P\{^{1}H,^{14}N\}$-NMR-Spektrums von **91a** und die Spektrensimulation:

Frau Dr. A. Nachbauer

für die Bereitstellung der Phosphaalkine **89**, die Einführung in die 31P-NMR- Spektroskopie sowie für ihre ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. C. Peters

für die gute Zusammenarbeit im Bereich der Additionschemie meiner Arbeit.

Frau Dr. G. Hornung

für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren, die zahlreichen interessanten Diskussionen, die nicht nur die Chemie betrafen sowie vor allen Dingen für die gute Arbeitskreisgemeinschaft.

Herrn Dr. M. Scherer und Herrn U. Fischbeck

für das angenehme Arbeitsklima im Labor und ihre unendliche Geduld.

Herrn Dr. A. Mack

für seine allseitige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. U. Bergsträßer, Herrn Dr. G. Reiß und Herrn Dr. G. Wolmershäuser

für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Herrn W. Martin

für die Anfertigung zahlreicher Ausgangsverbindungen und Molmassenbestimmungen.

Frau M. Alester und Frau B. Dusch

für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Frau H. Ruzek

für die Aufnahme vieler NMR-Spektren.

Herrn U. Fischbeck, Frau Dr. A. Nachbauer und Frau Dr. G. Hornung

für das gewissenhafte Korrekturlesen.

Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer

für die Übernahme des Korreferats.

Dem Land Rheinland-Pfalz danke ich für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotionszeit.

Meinem verehrten Lehrer Herrn Prof. F. Preuss

der all dies erst ermöglicht hat.

Meinem Eltern

für ..... alles.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Frank Michael Tabellion
Geburtsdatum:	02.08.1968
Geburtsort:	Zweibrücken
Nationalität:	deutsch
Familienstand:	ledig
Eltern:	Dorothea Tabellion, geb. Schäfer
	Georg Tabellion

Ausbildung

August 1975 – Juli 1977	Grundschule Contwig
August 1977 – Juni 1979	Grundschule Waldfischbach-Bg.
August 1979 – Juni 1988	Staatl. Leibniz-Gymnasium Pirmasens
Oktober 1988 – September 1995	Studium an der Universität Kaiserslautern
Januar 1995 – September 1995	Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. F. Preuss: „Darstellung und Eigenschaften von *tert*-Butylimidovanadium(IV)-Komplexen“
Oktober 1995 – Mai 1999	Promotion im Arbeitskreis von Herrn Prof. F. Preuss: „*tert*-Butylimidovanadium(IV)/(V)-Komplexe -Substitutions- und Additionsverhalten-“
07.05.1999	Tag der wissenschaftlichen Aussprache