

- [7] G. Fachinetti, G. Fochi u. C. Floriani, J. Organomet. Chem. 57, C 51 (1973).
- [8] Nach $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + 2(2a) \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot (2a)] + \text{N}_2 + 2\text{Me}_3\text{SiCl}$ und $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 + (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2\text{Li}_2 \rightarrow [\text{Cp}_2\text{Ti} \cdot (2a)] + 2\text{LiCl}$ ist auch ein bei 60°C/HV sublimierbarer, dunkelvioletter, diamagnetischer Titankomplex zugänglich, der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein einziges Trimethylsilyl-Protonensignal bei $\delta = -17.5$ Hz (TMS int., Et_2O) aufweist und dem wohl analog $\text{Cp}_2\text{VNN}(\text{SiMe}_3)_2$ die Struktur $\text{Cp}_2\text{TiNN}(\text{SiMe}_3)_2$ zukommt.
- [9] M. Veith, Angew. Chem. 88, 384 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 6 (1976).
- [10] $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}=\text{N}$ kann als Vierelektronendonator fungieren.

Struktur eines „Isodiimin“-Komplexes: Bis(trimethylsilyl)isodiazenbis(cyclopentadienyl)vanadium

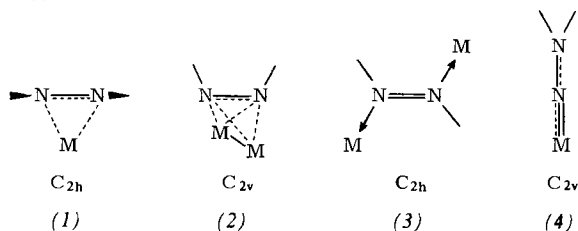
Von Michael Veith^[*]

Komplexe von Diazen(Diimin)-Derivaten mit Übergangsmetallen können nach Strukturmerkmalen unterschieden werden:

1. Die Azogruppe bildet eine π -Bindung zum Metall aus, wobei die Substituenten an der NN-Einheit *trans*-konfiguriert sind (Typ (1)). Im Falle zweikerniger Komplexe überbrückt das Diazen die Koordinationszentren in der Weise, daß aus den zwei Metall- und den zwei Stickstoffatomen ungefähr ein Tetraeder entsteht (Typ (2)). Die N—N-Bindungslänge ist bei beiden Strukturtypen beträchtlich größer als im freien Molekül und erreicht fast den Wert einer Einfachbindung (137–139 pm)^[1].

2. Die Azogruppe ist über eine σ -Bindung am Metall koordiniert (Typ (3)). Die N—N-Bindungslänge wird hierbei nur wenig beeinflusst (125–126 pm). Zumeist fungieren Diazene so als zweizählige Brückenliganden zwischen zwei Metallatomen^[2].

3. Die Substituenten an der Azogruppe lagern sich während der Komplexbildung um, und der nummehr 1,1-disubstituierte Diazenligand wird mit dem endständigen Stickstoffatom über eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung koordiniert (Typ (4)).



Der zuletzt genannte Strukturtyp wird für den N_2H_2 -Ligand im Kation von $[\text{W}(\text{N}_2\text{H}_2)\text{Cl}(\text{diphos})_2]\text{BPh}_4$ angenommen; die Position der Wasserstoffatome konnte bei der Röntgen-Strukturanalyse^[3] nicht bestimmt werden, doch schließt man aufgrund der N—N-Bindungslänge von 137 pm, des WNN-Winkels von 171° und des kurzen W—N-Abstandes von 173 pm auf den Strukturtyp (4).

Im folgenden wird über Ergebnisse der Strukturbestimmung^[4] an einem Komplex berichtet, der bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diazen mit Bis(cyclopentadienyl)vanadium entsteht^[5]. Die Struktur dieses Komplexes (Abb. 1) gestattet erstmals Einblicke in die Geometrie eines monohapto-kooordinierten Isodiazens.

Das Molekül besitzt im Kristall streng die Symmetrie C_{2v} , wobei die Abweichung von der C_{2v} -Symmetrie nur unbedeutend ist. Die Atome V, N(1) und N(2) sind auf der zweizähligen

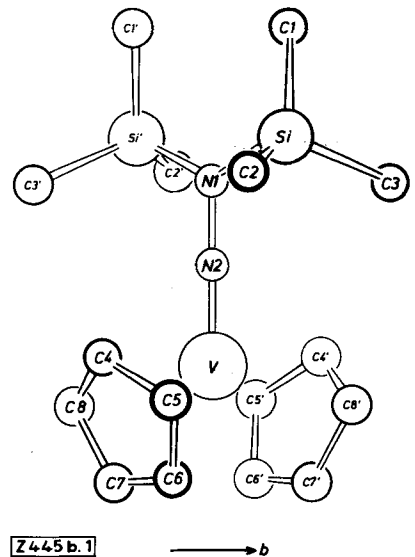


Abb. 1. Molekülstruktur von Bis(trimethylsilyl)isodiazenbis(cyclopentadienyl)vanadium.

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]:

V—N(2)	166.6(6)	Si—C	184(1) (Mittelwert)
N(1)—N(2)	136.9(9)	V—C	240(13) (Mittelwert)
Si—N(1)	175.6(3)		
$\angle \text{VN(1)N(2)}$	180	$\angle \text{SiN(1)Si'}$	136.7(4)

Achse, also linear angeordnet. Der gesamte Isodiazenligand ist streng planar, was eine Delokalisation von π -Elektronen vom Vanadium bis zum Silicium ermöglichen sollte. Weitere Besonderheiten der Molekülstruktur sind:

1. Die V—N-Bindungslänge ist außergewöhnlich kurz. Es liegt eine Metall-Stickstoff-Mehrfachbindung vor, wie sie auch in Cl_3VNCI (V—N: 164.2 pm^[6]) anzutreffen ist.

2. Die N—N-Bindungslänge ist im Vergleich zum freien Bis(trimethylsilyl)diazen (117.1(7) pm) erheblich aufgeweitet und liegt somit schon fast im Bereich der N—N-Einfachbindung^[7].

3. Mit der ekliptischen Stellung der Trimethylsilylgruppen zueinander geht eine deutliche Vergrößerung des SiN(1)Si'-Winkels einher. Der SiNSi-Winkel in Bis(dioxan)kalium-bis(trimethylsilyl)amid^[8] – einer Verbindung mit ebenfalls ekliptisch konformierten Me_3Si -Gruppen – beträgt 136.2°.

4. Die Cyclopentadienylliganden lassen eine Tendenz zur Trihapto- gegenüber der üblichen Pentahapto-Koordination erkennen. So sind die Vanadium-Kohlenstoff-Abstände für C(4), C(5) und C(8) um 20 pm kürzer als für C(6) und C(7). Der Cyclopentadienylring ist aus dem gleichen Grunde auch nicht streng planar, sondern setzt sich aus einem Dreieck [C(4), C(5), C(8)] und einem ebenen Viereck [C(5), C(6), C(7), C(8)] zusammen, deren Normalen einen Winkel von 6.2° einschließen; das Herausklappen aus der Planarität des Fünfringsystems erfolgt dabei vom Metallatom weg.

Eingegangen am 16. Februar 1976 [Z 445 b]

- [1] R. S. Dickson, J. A. Ibers, S. Otsuka u. Y. Tatsuno, J. Am. Chem. Soc. 93, 4636 (1971); R. J. Doedens u. J. A. Ibers, Inorg. Chem. 8, 2709 (1969).
- [2] K. K. Kakati u. B. Chaudhuri, Acta Crystallogr. B 24, 1645 (1968); G. Huttner, W. Gartzke u. K. Allinger, J. Organomet. Chem. 91, 47 (1975).
- [3] G. A. Heath, R. Mason u. K. M. Thomas, J. Am. Chem. Soc. 96, 259 (1974).
- [4] Röntgenbeugung am Einkristall (Picker-Vierkreis-Diffraktometer). Raumgruppe Fdd_2 ; Zellkonstanten: $a = 1692(1)$, $b = 2140(1)$, $c = 1105.3(7)$ pm; $Z = 8$. 1056 Reflexe, R-Wert: 4.6 %.
- [5] N. Wiberg, H. W. Häring u. O. Schieda, Angew. Chem. 88, 383 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 6 (1976).

[*] Dr. M. Veith

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Englerstraße 11, 7500 Karlsruhe 1

- [6] J. Strähle u. H. Bärnighausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 325 (1968).
 [7] M. Veith u. H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. B* 30, 1806 (1974); M. Veith, *ibid.* B 31, 678 (1975).
 [8] A. M. Domingos u. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. B* 30, 517 (1974).

Struktur des „echten“ Metavanadat-Ions

Von Joachim Fuchs, Soroush Mahjour und Joachim Pickardt[*]
 Professor Georg Manecke zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Untersuchungen^[1a] über Größe und Struktur des in wäßrigen Vanadat(V)-Lösungen bei $Z \approx 1$ ^[1b] ($\text{pH} \approx 7$) vorliegenden Isopolyvanadat-Ions haben zu widersprüchlichen Aussagen geführt. Diskutiert werden ketten- oder ringförmige Tri- oder Tetravanadat-Ionen mit vier- oder fünffach koordiniertem Vanadium. Strukturuntersuchungen an Salzen, die aus solchen Lösungen kristallisieren, ließen bisher keinen Aufschluß über den Lösungszustand zu, weil die Kristallisation aus wäßriger Lösung stets mit einer Polymerisation des Anions einhergeht. So bestehen die Anionen der wasserfreien Alkalimetall-„metavanadate“ aus zu unendlichen Ketten verknüpften VO_4 -Tetraedern (Diopsid- oder Spodumen-Typ)^[2]. $\text{KVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[2] und $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[3] enthalten Ketten aus kantenverknüpften VO_5 -Einheiten.

Durch Umsetzung von V_2O_5 mit alkoholischer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung^[4] wurde erstmals ein Isopolyvanadat der „Metavanadat“-Stufe mit diskretem Polyanion erhalten: $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$. Dieses Hydrogentetravanadat löst sich leicht in vielen organischen Solventien. Osmometrische Bestimmungen in Chloroform ergaben eine Molmasse von 1210 ($M_{\text{ber.}} = 1124$). Aus Lösungen in Aceton lassen sich durch Zugabe von Benzol Einkristalle züchten, die unter der Mutterlauge oder unter trockenem Benzol längere Zeit beständig sind. Mit einem Syntex-Vierkreisdiffraktometer wurden an einem im Mark-Röhrchen unter Benzol eingeschlossenen Kristall die Intensitäten von 1630 nichtäquivalenten Reflexen gemessen. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit den Gitterparametern: $a = 12.347 \pm 0.005$, $b = 24.463 \pm 0.005$, $c = 23.236 \pm 0.005$ Å; $\beta = 92.476 \pm 0.05^\circ$; $V = 7011.6$ Å³; $Z = 4$. Die Vanadiumpositionen wurden mit direkten Methoden, die Leichtatomlagen sukzessiv durch Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt. Wegen der ungünstigen Aufnahmebedingungen und einer teilweisen Fehlordnung der Kohlenstoffatome (Endglieder der Butylketten) konnte eine Verfeinerung nur bis zum R-Wert 12.8 % erreicht werden.

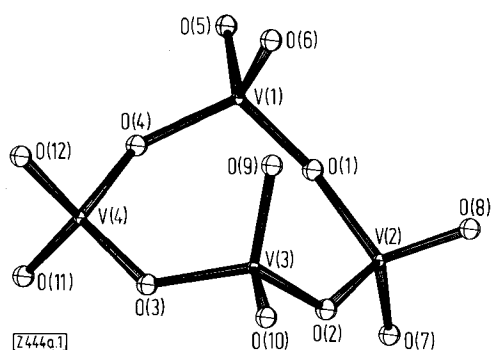


Abb. 1. Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumhydrogentetravanadats $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$.

[*] Prof. Dr. J. Fuchs und Dipl.-Chem. S. Mahjour
 Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, 1000 Berlin 33

Dr. J. Pickardt
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, 1000 Berlin 12

Das Anion erweist sich als ein Ring aus vier eckenverknüpften VO_4 -Tetraedern (Abb. 1), ähnlich dem Tetrametaphosphat^[5] sowie dem Cyclotetrasilicat-Ion^[6]. Die vier verbrückenden O-Atome bilden ein Quadrat, die V-Atome sind alternierend oberhalb und unterhalb dieser Ebene angeordnet (Eigensymmetrie des Rings $\approx \text{D}_{2d}$).

Die Abstände der brückenbildenden O-Atome zum Vanadium betragen im Mittel 1.80 Å, die der endständigen O-Atome mit Ausnahme von O(9) 1.62 Å. Das Sauerstoffatom O(9) fällt durch einen hohen Temperaturfaktor und seinen deutlich größeren V—O-Abstand (1.86 Å) auf; es liegt offenbar (bevorzugt) protoniert vor. Die Stickstoffatome der Kationen umgeben das Polyanion annähernd oktaedrisch. ¹H-NMR-Messungen in Deuteriochloroform zeigen, daß das OH-Proton sehr leicht ausgetauscht wird (Signal bei -3.99 ppm).

Das Raman-Spektrum des Tetrabutylammoniumsalzes gleicht dem Spektrum einer bis zur „Metavanadat“-Stufe ($Z = 1$) angesäuerten Alkalimetallvanadat-Lösung, was darauf schließen läßt, daß solche Lösungen ebenfalls das cyclische Tetravanadat-Ion enthalten. Die polarisierten Banden entsprechen totalsymmetrischen Schwingungen endständiger (947 cm^{-1}) und verbrückender (477 cm^{-1}) Sauerstoffatome sowie der Vanadiumatome (325 cm^{-1}). Die Banden bei 920 und 628 cm^{-1} sind asymmetrischen Schwingungen terminaler und verbrückender Sauerstoffatome zuzuordnen. Die symmetrische VOV-Valenzschwingung ist im Feststoffspektrum erwartungsgemäß aufgespalten (512 und 471 cm^{-1}); die Winkel $\text{V}(1)\text{—O}(1)\text{—V}(2)$ und $\text{V}(1)\text{—O}(4)\text{—V}(4)$ betragen 132° , die Winkel $\text{V}(2)\text{—O}(2)\text{—V}(3)$ und $\text{V}(3)\text{—O}(3)\text{—V}(4)$ 146° . Das Raman-Spektrum einer Natrium-„metavanadat“-Lösung bleibt auch bei hoher Verdünnung (bis $4 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ an V) unverändert; es findet sich kein Hinweis auf ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht zwischen Tetra- und Trivanadat-Ionen^[7].

Eingegangen am 12. Januar 1976 [Z 444a]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3\text{HV}_4\text{O}_{12}$: 59005-33-3.

- [1] a) Vgl. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst.-Nr. 48, Bd. 1, S. 149ff. (1967). – b) Z ist das Verhältnis von umgesetzten H^+ - zu ursprünglich vorhandenen HVO_4^{2-} -Ionen. Bei $Z = 1$ liegt formal H_2VO_4^- vor, das durch H_2O -Abspaltung (Bildung der „Metasäure“) formal in VO_3^- umgewandelt wird.
 [2] H. T. Evans Jr., *Z. Kristallogr.* 114, 257 (1960).
 [3] P. Sedlaczek u. K. Dornberger-Schiff, *Acta Crystallogr.* 18, 407 (1965).
 [4] J. Fuchs, S. Mahjour u. R. Palm, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
 [5] D. A. Koster u. A. J. Wagner, *J. Chem. Soc.* 1970, 435; H. M. Ondik, *Acta Crystallogr.* 17, 1139 (1964).
 [6] W. Hilmer, *Acta Crystallogr.* 17, 1063 (1964).
 [7] F. Brito, N. Ingri u. L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.* 18, 1557 (1964); P. H. Rieger, *Aust. J. Chem.* 26, 1173 (1973).

Anionenstruktur des Tetrabutylammoniumoctamolybdat- $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$

Von Joachim Fuchs und Hans Hartl[*]

Aus einer Lösung von Tetrabutylammoniumhexamolybdat, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$, in Aceton kristallisiert nach Zugabe alkoholischer Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung das Octamolybdat $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\text{Mo}_8\text{O}_{26}$. Die gleiche Verbindung ist in feinkristalliner Form auch aus schwach angesäuerter wäßriger Natriummolybdat-Lösung mit Tetrabutylammoniumbromid erhältlich.

[*] Prof. Dr. J. Fuchs und Prof. Dr. H. Hartl
 Institut für Anorganische Chemie FB21-WE1 der Freien Universität
 Fabeckstraße 34–36, 1000 Berlin 33