

- [8] Arbeitsvorschrift für **2**: Eine Mischung von 0.74 g (1.02 mmol) **1** und 0.433 g (5.7 mmol) PMe_3 wurde in 50 mL Toluol 24 h auf 55 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das gelbbraune feste Produkt abfiltriert und im Vakuum getrocknet; man erhält **2** als Toluol-Addukt (75%). Korrekte Elementaranalyse. ESR (CDCl_3 , 25 °C): Triplet ($g=1.98$; $A(^{31}\text{P})=25.9$ G; **2a**); Dublett ($g=1.96$; $A(^{31}\text{P})=25.0$ G; **2b**).
- [9] Arbeitsvorschrift für **3**: Eine Lösung von 0.82 g (0.91 mmol) **2** wurde in 80 mL Toluol unter N_2 mit Zn-Amalgam im Überschuss 36 h bei 55 °C gerührt, dann filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, der Extrakt filtriert und zur Trockne eingeengt; man erhält das Produkt als gelblichen Feststoff (63%). Korrekte Elementaranalyse. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): $\delta=6.89$ (s; C_6H_4), 1.56 (d, $^2J_{\text{PH}}=8.04$ Hz; *cis*- PMe_3), 1.51 (t, $^2J_{\text{PH}}=3.57$ Hz; *trans*- PMe_3).
- [10] a) C. Y. Chou, J. C. Huffman, E. A. Maatta, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 822; b) C. Y. Chou, D. D. Devore, S. C. Huckett, E. A. Maatta, J. C. Huffman, F. Takusagawa, *Polyhedron* 5 (1986) 301.
- [11] Arbeitsvorschrift für **4**: Eine Mischung von 1.50 g (1.66 mmol) **2** und 0.05 g (13.8 mmol) PMe_3 in 60 mL Toluol wurde 3 d bei 55 °C mit 2proz. Na-Amalgam im Überschuss gerührt. Die intensiv blaugrüne Lösung wurde filtriert, und durch Einengen des Filtrats zur Trockne wurde das glänzend grüne Produkt erhalten. ESR (C_6H_6 , 25 °C): breites Singulett ($g=1.980$).

Synthese und Struktur eines resonanzstabilisierten (Trimethylphosphonio)metallapropenids**

Von Dimitrios Lappas, David M. Hoffman*,
Kirsten Folting und John C. Huffman

Phosphor-Ylide fanden wegen ihrer häufigen Verwendung als Reagenzien in der organischen und metallorganischen Synthese Beachtung, und das Interesse an einem Verständnis der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung ist groß^[1-3]. Es wurden zahlreiche stabilisierte Ylide untersucht, bei denen die negative Ladung über ein organisches Gerüst delokalisiert ist^[3b, 4].

Wir beschreiben hier die Synthese und die Struktur einer phosphoniopropenid-analogen Verbindung, in der eine Organometalleinheit an der Resonanzstabilisierung beteiligt ist (**1**). In den anderen bekannten Phosphoniopropen-

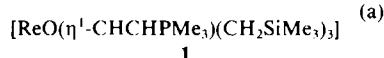


nid-Analoga^[5] ist immer ein stabilisierender Substituent in $\text{M}-\text{C}_\alpha$ -Stellung (z. B. OSiMe_3 , $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ ^[5a]) vorhanden; darüber hinaus ist **1** das erste strukturell charakterisierte Phosphoniopropenid-Analogon, bei dem die Organometalleinheit ein Metall in einer hohen Oxidationsstufe aufweist^[5b]. Des Weiteren ist die Reaktion, die zu **1** führt, ungewöhnlich, da sie nicht über ein bereits vorgebildetes Ylid als Reaktanten verläuft^[5c].

1 entsteht aus **2** und Ethin im Überschuss in Toluol [Gl. (a)]^[6]. Die Umsetzung liefert ein Produktgemisch, aus dem rote, kubische Kristalle von **1** in 46% Ausbeute (nur erste Fraktion) isoliert werden können. Die Kristalle sind analytisch rein, aber ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren lassen häufig auf die Anwesenheit von Spuren einer anderen Verbindung schließen^[7].



2



[*] Prof. D. M. Hoffman, D. Lappas
Department of Chemistry, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)

Dr. K. Folting, Dr. J. C. Huffman
Molecular Structure Center, Department of Chemistry
Indiana University
Bloomington, IN 47405 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde teilweise vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1** im Kristall^[8]. Das Rheniumatom ist quadratisch-pyramidal umgeben, mit dem Oxo-Liganden in apicaler Position und dem $\text{CHCH}(\text{PMe}_3)$ -Liganden sowie den drei Trimethylsilylmethyl-Gruppen in der Basis. Das Rheniumatom befindet

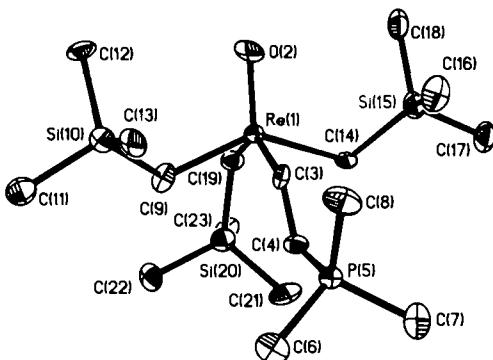


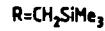
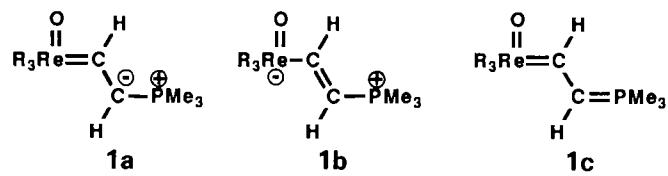
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP mit Atomnumerierung, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit).

sich 73 pm oberhalb der Basis in Richtung des Oxo-Liganden. Der $\text{CHCH}(\text{PMe}_3)$ -Ligand ist *E*-konfiguriert über C(3) an das Rheniumatom gebunden. Die $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung ist mit 199.6(9) pm etwa 13 pm kürzer als die $\text{Re}-\text{CH}_2(\text{SiMe}_3)$ -Bindungen, was auf einen Mehrfachbindungscharakter der $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung hindeutet. Allerdings ist die $\text{Re}-\text{C}(3)$ -Bindung auch keine normale $\text{Re}-\text{Alkylen}-\text{Bindung}$, da sie 13 pm länger ist als die $\text{Re}-\text{C}$ -Bindung im Alkylenkomplex **3**^[9]. Der Abstand



$\text{C}(3)-\text{C}(4)$ sowie der Winkel $\text{P}(5)-\text{C}(4)-\text{C}(3)$ sind mit 135.5(13) pm bzw. 124.4(8) $^\circ$ typisch für ein Olefin. Der Abstand $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ ($\text{P}(5)-\text{C}(4)$) ist mit 173.7(10) pm innerhalb der dreifachen Standardabweichung gleich dem durchschnittlichen $\text{P}-\text{Me}$ -Abstand von 178.8(17) pm und deutlich länger als der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Abstand von 166.1(8) pm im nichtstabilisierten Ylid Ph_3PCH_2 ^[10]. Der $\text{P}(5)-\text{C}(4)$ -Abstand lässt sich vergleichen mit den $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Abständen, die für die resonanzstabilisierten Ylide (Triphenylphosphonio)cyclopentadienid (171.8(2) pm^[4c]) und (Triphenylphosphonio)dicyanmethanid (175.3(8) pm^[4f]) gefunden wurden.

Die Strukturdaten des $\text{ReCHCH}(\text{PMe}_3)$ -Fragments legen nahe, daß sich die Bindungsverhältnisse in **1** am besten mit den Resonanzstrukturen **1a** und **1b** beschreiben lassen^[5]. Die Struktur **1b** ist dabei wichtiger als **1a**, da die $\text{P}^\ominus-\text{C}^\oplus$ -Wechselwirkung in **1a** nicht mit der langen $\text{P}(5)-\text{C}(4)$ -Bindung in Einklang ist. Die Resonanzstruktur **1c** wird aufgrund früherer Ergebnisse, die eine 1,2-zwitterionische Beschreibung der $\text{P}-\text{C}_{\text{ylid}}$ -Bindung nahelegen^[2a, b, 3a], ausgeschlossen. Darüber hinaus liegen für die

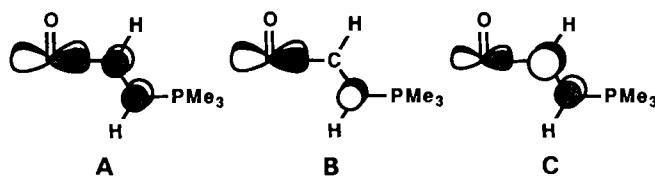


$\text{Re}=\text{O}$ -Bindung sowohl die Länge (170.0(6) pm) als auch die IR-Streckschwingungsfrequenz (982 cm^{-1}) im normalen Bereich, so daß Resonanzstrukturen mit Beteiligung

der Re=O-Bindung an der Delokalisierung ausgeschlossen werden können^[11]. Die VB-Beschreibung **1a** ↔ **1b** entspricht einem resonanzstabilisierten Phosphoniometallapropenid.

Die Charakterisierung von Struktur und Bindungsverhältnissen in **1** durch **1a** ↔ **1b** wird durch die Ergebnisse von NMR-Untersuchungen gestützt. Die chemische Verschiebung für das Ylid-C-Atom ($\delta(\text{C}4)=85$) ist nahe dem Wert, der im resonanzstabilisierten (Triphenylphosphonio)cyclopentadienid ($\delta=78$) gefunden wurde^[4a]. In beiden Fällen ist das Signal verglichen mit dem von nicht-stabilisierten Yliden (z. B. $\delta(\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2)=-2.4$)^[3b, 4b, 12] tieffeldverschoben. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{CH}}$ beträgt für das Ylid-C-Atom 163 Hz und liegt damit in einem Bereich, der auch für andere Ylide gefunden wurde^[4b, 12]; die Kopplungskonstante $^3J_{\text{HH}}=17$ Hz über die C=C-Bindung deutet an, daß die (E)-ReCH=CH(PMe₃)-Konfiguration des festen Zustands in Lösung erhalten bleibt. Die chemischen Verschiebungen für Re-C und Re-CH im Fragment ReCHCH(PMe₃) betragen $\delta=228$ bzw. 12.3 ($^1J_{\text{CH}}=122$ Hz). Diese Werte sind vergleichbar mit denen der Alkylenrenadium-Komplexe vom Schrock-Typ und sind ein weiterer Hinweis auf den Mehrfachbindungscharakter der Re-C-Bindung^[9]. Insgesamt sind die Strukturdaten und die spektroskopischen Befunde von **1** durchaus vergleichbar mit denen anderer Phosphoniopropenid-Analoga^[5].

Die an der Stabilisierung des formalen Carbanions beteiligten Molekülorbitale sind **A**–**C**, wobei eine Beteiligung von d-Orbitalen des Phosphors ausgeschlossen wird^[3b]. Die Orbitale **A** und **B** sind mit Elektronen besetzt, und das HOMO von **1** sollte **B** sein. Das Orbital **C** ist leer und liegt energetisch gerade oberhalb der leeren Re-O- π -antibindenden Orbitale. Die allylähnlichen Orbitale **A**–**C** sind mit der VB-Formulierung (**1a**, **1b**) in Einklang. Sie



erklären auch, warum die Re=O-Bindung in **1** nicht an der Resonanzstabilisierung beteiligt ist: Das Re-Orbital, das an der Resonanzstabilisierung des Ylids teilnimmt, hat für eine Wechselwirkung mit dem Oxo-Liganden die falsche Symmetrie. Wenn **B** tatsächlich das HOMO ist, läßt sich aufgrund von Grenzorbital- und sterischen Betrachtungen erwarten, daß ein Elektrophil am Ylid-C-Atom (C(4)) angreift^[5a, c]. Darüber hinaus impliziert die Gegenwart des niedrig liegenden MOs **C**, daß ein Nucleophil den CHCH(PMe₃)-Liganden an C(3), dem Re-gebundenen C-Atom angreifen sollte.

Für die Bildung von **1** sind drei Wege vorstellbar: 1. Die (E)-ReCH=CH(PMe₃)-Konfiguration in **1** läßt vermuten, daß das Moleköl über den Angriff eines freien PMe₃-Moleküls auf koordiniertes Ethin in einer Zwischenstufe des Typs [ReO(C₂H₂)(CH₂SiMe₃)] gebildet wurde^[5c, 14]. 2. Es könnte durch Ethin-Insertion in die Re-P-Bindung von **2** unter Bildung von (Z)-ReCH=CH(PMe₃) und anschließende Isomerisierung^[5a, 14] entstanden sein. 3. Es könnte ein dipolares Intermediat [Me₃PCH=CH], das aus freiem PMe₃ und Ethin gebildet wurde^[15], mit **2** oder [ReO(CH₂SiMe₃)] reagiert haben. Weitere Untersuchungen zur Überprüfung der Allgemeingültigkeit von Reaktion (a) und zur Reaktivität von **1** sind im Gange.

Arbeitsvorschrift

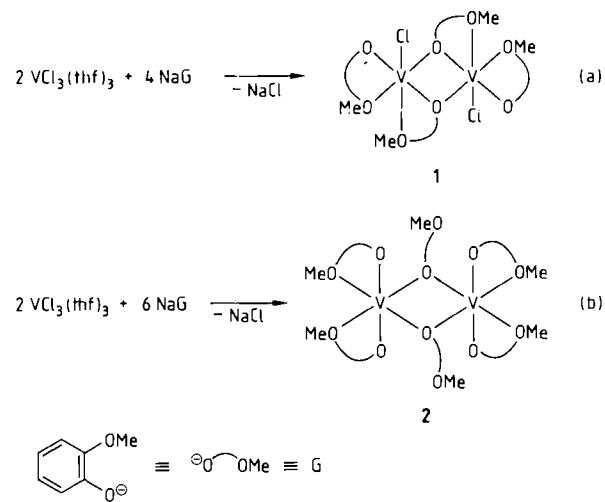
1: 0.140 g (0.26 mmol) **2** wurden in 30 mL Toluol gelöst [6]. Die grünbraune Lösung wurde eingefroren, und 2 mmol C₂H₂ (Überschuß) wurden aufkondensiert. Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur wurde sie 48 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt, und der Rückstand wurde mit 5 × 5 mL CH₃CN extrahiert. Die Extrakte wurden filtriert. Langsames Abkühlen der eingeengten Lösung auf –30°C lieferte rote, kubische Kristalle. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert. Ausbeute: 0.068 g (46%) [13].

Eingegangen am 30. November 1987,
ergänzte Fassung am 20. Januar 1988 [Z 2515]

- [1] H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* 2 (1919) 635; G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 580 (1953) 44; H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* 109 (1983) 85.
- [2] a) W. C. Kaska, *Coord. Chem. Rev.* 48 (1983) 1; b) H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907; c) I. Weber in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Wiley, New York 1982, S. 91.
- [3] a) M. A. Vincent, H. F. Schaefer III, A. Schier, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3806, zit. Lit.; b) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, *ibid.* 98 (1976) 8486.
- [4] a) G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 7736; b) K. A. Ostoja Starzewski, H. tom Dieck, *Phosphorus Relat. Group V Elem.* 6 (1976) 177; c) H. L. Ammon, G. L. Wheeler, P. H. Watts, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6158; d) P. J. Buttersfield, J. C. Tebby, T. J. King, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1978, 1237; e) W. Dreissig, H. J. Hecht, K. Plieth, *Z. Kristallogr.* 137 (1973) 132; f) R. Richter, H. Hartung, S. Deresch, J. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 469 (1980) 179; g) P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* 1965, 5785; h) A. F. Cameron, F. D. Duncanson, A. A. Freer, V. W. Armstrong, R. Ramage, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 1030.
- [5] a) S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) C33; b) H. Blau, W. Malisch, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1063; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1019; c) W. Malisch, H. Blau, U. Schubert, *ibid.* 92 (1980) 1065 bzw. 19 (1980) 1020; d) W. Malisch, H. Blau, S. Voran, *ibid.* 90 (1978) 827 bzw. 17 (1978) 780; e) N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, I. N. Chechulina, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 223; f) J. C. Baldwin, N. L. Keder, C. E. Strouse, W. C. Kaska, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 1289; g) W. C. Kaska, C. S. Creaser, *Transition Met. Chem.* 3 (1978) 360; h) W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, W. D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2847; i) L. Knoll, *Chem. Ber.* 111 (1978) 814.
- [6] Synthese von **2**: S. Cai, D. M. Hoffman, D. Lappas, H.-G. Woo, *Organometallics* 6 (1987) 2273.
- [7] Für diese andere Verbindung wird als Struktur [ReO(η^1 -CHCH(PMe₃)) η^1 -CHCH=CH₂SiMe₃](CH₂SiMe₃)₂ vorgeschlagen.
- [8] Kristalldaten für **1** bei –151°C: $a=1409.7(6)$, $b=1324.2(5)$, $c=1380.7(6)$ pm, $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=1.459$ g cm^{–3}, $V=2577.26 \times 10^6$ pm³, $\mu=49.802$ cm^{–1}, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 6032 gesammelte Reflexe (Mo_{Kα}, $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$), 3322 unabhängige Reflexe; 2905 Reflexe mit $F_0 > 3.0\sigma(F_0)$ wurden für die Verfeinern benutzt. Die Struktur wurde mit einer Kombination aus Direkten Methoden (MULTAN 78) und Fourier-Techniken gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (volle Matrix, 383 Parameter). Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden lokalisiert und isotrop verfeinert. Einige Wasserstoffatome ließen sich schlecht verfeinern, aber da ihre Positionen qualitativ richtig waren, wurden sie nicht als fix angenommen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. $R(F)=0.0434$ und $R_{\text{w}}(F)=0.0436$ (Güte der Anpassung: 0.874). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 031, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] D. S. Edwards, L. V. Biondi, J. W. Ziller, M. R. Churchill, R. R. Schrock, *Organometallics* 2 (1983) 1505.
- [10] J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* 1969, 350.
- [11] Neutralre, fünf- und sechs- fach koordinierte Re^V-Mono(oxo)komplexe sind selten. **2** [6] wurde strukturell charakterisiert: $d(\text{Re}-\text{O})=168.8(5)$ pm. Re=O-Abstände in fünf- und sechs- fach koordinierten, anionischen und sechs- fach koordinierten, neutralen Re^V-Komplexen liegen zwischen 163 und 176 pm: P. Stavropoulos, P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. Motellalli, K. M. Abdul Malik, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 2167; M. B. Hursthouse, S. A. A. Jayaweera, A. Quick, *ibid.* 1979, 279; P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. P. Hutchinson, T. Nicholson, J. Zubieta, *ibid.* 1986, 1339; C. J. L. Lock, C. Wan, *Can. J. Chem.* 53 (1975) 1548; C. J. L. Lock, G. Turner, *ibid.* 55 (1977) 333; V. S. Sergienko, M. A. Porai-Koshits, V. E. Mistryukov, K. V. Kotegov, *Koord. Khim.* 8 (1982) 230; G. F. Ciani, G. D'Alfonso, P. F. Romiti, A. Sironi, M. Freni, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1983) 29; P. J. Blower, J. R. Dilworth, J. Hutchinson, T. Nicholson, J. Zubieta, *ibid.* 90 (1984) L27; G. F. Ciani, A. Sironi, T. Beringhelli, G. D'Alfonso, M. Freni, *ibid.* 113 (1986) 61; T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 3041; T. Lis, B. Jezowska-Trzebiatowska, *ibid.* 33

- (1977) 1248; G. Gilli, M. Sacerdoti, V. Bertolaso, R. Rossi, *ibid.* 38 (1982) 100; A. C. McDonell, T. W. Hambley, M. R. Snow, A. G. Wedd, *Aust. J. Chem.* 36 (1983) 253.
- [12] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, *Chem. Ber.* 106 (1973) 1251; W. Malisch, D. Rankin, H. Schmidbaur, *ibid.* 104 (1971) 145; H. Schmidbaur, W. Tronich, *ibid.* 101 (1968) 595; R. Köster, D. Simić, M. A. Grassberger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 739 (1970) 211; K. A. Ostoja Starzewski, M. Feigel, *J. Organomet. Chem.* 93 (1975) C 20; K. Hildenbrand, H. Dreeskamp, *Z. Naturforsch.* B 28 (1973) 126.
- [13] Korrekte C,H-Analyse, - ^1H -NMR (CD_3CN): $\delta = 12.31$ (dd, 1H, $^1\text{J}_{\text{HH}} = 17.2$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 34.2$ Hz; CHCHPMes_3), 3.42 (dd, 1H, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 17.2$, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 33.6$ Hz; CHCHPMes_3), 2.36 (s, 2H, CH_2SiMe_3), 2.35 und 1.13 (d eines AB- q , je 2H, $^2\text{J}_{\text{HH}} = 8$ Hz; CH_2SiMe_3), 1.65 (d, 9H, $^2\text{J}_{\text{PH}} = 13.4$ Hz; PMes_3), 0.04 (s, 18H; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.17 (s, 9H; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 228.3$ (dd, 1C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 163$, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 85$ Hz; CHCHPMes_3), 85.0 (dd, 1C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 163$, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 10$ Hz; ReCHCHPMes_3), 38.0 (dd, 1C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118$ Hz; CH_2SiMe_3), 37.0 (t, 1C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 117$ Hz; CH_2SiMe_3), 12.9 (dd, 3C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 111$, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 59$ Hz; PMes_3), 4.0 (q, 3C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118$ Hz; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.2 (q, 6C, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118$ Hz; $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR (CD_3CN): $\delta = 5.78$. - IR (NaCl, Nujol [cm $^{-1}$]): $\tilde{\nu}(\text{Re}=\text{O}) = 982$ (s) [$\tilde{\nu}(\text{Re}=\text{O}^{\prime}) = 921$], 1367 (vw), 1359 (vw), 1320 (w), 1299 (s), 1260 (w), 1245 (w), 1239 (s), 1149 (m), 1043 (w), 998 (s), 953 (s), 937 (s), 905 (m), 850 (s), 832 (s), 771 (s), 753 (w), 747 (w), 702 (w), 689 (w), 680 (m), 660 (m), 618 (w), 610 (w).
- [14] D. L. Reger, K. A. Belmore, E. Mintz, N. G. Charles, E. A. H. Griffith, E. L. Amma, *Organometallics* 2 (1983) 101, zit. Lit.
- [15] W. R. Cullen, D. S. Dawson, *Can. J. Chem.* 45 (1967) 2887, zit. Lit.

Suspension auf Raumtemperatur wurden die flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der in Toluol aufgenommene Rückstand gab nach Abtrennen von NaCl und Zusatz von *n*-Hexan rotbraune Kristalle von **1** (ca. 65%). Reaktion (b) wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Komplex **2** bildete violette Kristalle aus der THF-Lösung (ca. 57%).



Zweikernige Vanadium(II)- und Vanadium(III)-guajacolat-Komplexe mit Beziehung zu vanadiumhaltigen Systemen zur N_2 -Reduktion**

Von Carlo Floriani*, Marinella Mazzanti, Angiola Chiesi-Villa und Carlo Guastini

Vanadium(II) ist ein sehr wirksames Reduktionsmittel für eine Vielzahl von Substraten^[1,2]. Bei der Reduktion von Distickstoff^[2] haben sich das heterogene System $\text{V}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[2a,c] und das homogene System Vanadium(II)-Brenzcatechin^[2b,c] bewährt. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß Vanadium(II) in einer Koordinationssphäre aus Sauerstoff-Donor-Atomen die aktive Spezies ist; der Aggregationsgrad ist dabei undefiniert^[2c]. Unzureichende Kenntnisse über die Koordinationschemie von Vanadium(II) in derartigen Umgebungen lassen allerdings keinerlei Hypothesen über den Verlauf der Reaktion auf molekularer Ebene zu^[3]. Es stehen ausschließlich Daten über Organovanadium-Derivate mit völlig andersartigen Liganden zur Verfügung^[4]. Bisher sind nur wenige und sehr unterschiedliche Koordinationsverbindungen von Vanadium(II) untersucht worden^[5].

Bei der Suche nach unkonventionellen Modellverbindungen für die Distickstoff-Aktivierung interessierten wir uns für Vanadium(II)- und Vanadium(III)-Komplexe, in denen das Metall nur von Sauerstoff als Donor umgeben ist und der Ligand, der die Sauerstoffatome liefert, das Redoxpotential des Metalls variieren kann. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse an Guajacolatovanadium(II)/vanadium(III)-Systemen.

Durch Reaktion einer Lösung von Natriumguajacolat (NaG) mit $\text{VCl}_3(\text{thf})_3$ in THF erhielten wir, je nach Verhältnis Ligand : Metall, die Komplexe **1** oder **2**. Reaktion (a) wurde bei -60°C durchgeführt. Nach Erwärmung der

Die Komplexe **1** und **2** sind luftempfindlich. Sie haben, entsprechend einer d^2 -high-spin-Konfiguration, bei 292 K ein magnetisches Moment von 2.73 BM bzw. 2.53 BM. Das magnetische Moment von **2** liegt somit niedriger als der spin-only-Wert. Dies deutet auf eine schwache Kopplung der beiden Vanadium(III)-Kerne hin. Von beiden Verbindungen^[6] liegen Röntgenstrukturanalysen vor, jedoch soll hier nur auf die Struktur von **1** näher eingegangen werden (Abb. 1)^[7]. **1** kristallisiert mit zwei Molekülen Toluol pro Formeleinheit.

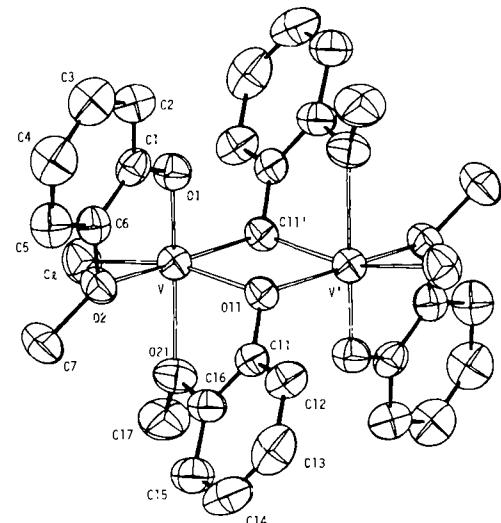


Abb. 1. Struktur des Komplexes **1** im Kristall (ohne Toluol) (ORTEP). Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: V-Cl 2.347(2), V-O1 1.884(5), V-O2 2.133(5), V-O11 2.027(4), V-O11' 2.078(5), V-O21 2.195(6); O1-V-O2 81.5(2), O11-V-O21 75.9(2), O11-V-O11' 77.6(2), O2-V-O11' 169.4(2), O2-V-O11 93.8(2), O1-V-O21 163.4(2), O1-V-O11 94.8(2), Cl-V-O11' 97.7(1), Cl-V-O11 161.0(2), Cl-V-O2 92.5(2), V-O11-V' 102.4(2). Der Hochstrich (') kennzeichnet eine Transformation auf $-x$, $-y$, $-z$.

1 ist ein zentrosymmetrisches Dimer, in welchem jedes Vanadiumatom von einem Chloratom und den Sauerstoffatomen zweier Guajacolat-Ionen (Chelatliganden) pseudooktaedrisch koordiniert ist. Eines der beiden Guajacolat-Ionen fungiert außerdem über das Sauerstoffatom O11 als

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. M. Mazzanti
I.C.M.A., Université de Lausanne
CH-1005 Lausanne (Schweiz)

Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Guastini
Istituto di Strutturistica Chimica,
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR,
Università di Parma, I-43100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (S. N. F. 2.131-0.86) gefördert.