

tauschprozesse im Molekül schließen, obwohl die Phenyl-Protonen nicht die geeigneten Sonden für die Ba-O-Wechselwirkungen sind. Eine bessere Unterscheidung ist im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **1** ($[\text{D}_6]$ Toluol) möglich, bei dem zwei Resonanzsignale im Verhältnis 2:4 beobachtet werden^{11,17}. Eine plausible Erklärung dafür wäre ein selektiver Austausch der terminalen OSiPh_3 -Gruppe mit den $\mu_2\text{-OSiPh}_3$ -Gruppen in der Ba_3 -Ebene. Dieser Austausch würde nicht die $\mu_3\text{-OSiPh}_3$ -Liganden unter und über der Ebene der Barium-Ionen betreffen.

Überraschenderweise ist **1** relativ flüchtig und kann bei 200–220 °C und 10^{-2} Torr sublimiert werden. Dabei entsteht eine THF-freie Verbindung $[\text{Ba}(\text{OSiPh}_3)_2]_n$, die auch beim Eindampfen einer Toluol-Lösung von **1** zur Trockne gebildet wird. Diese Verbindung ist in nicht koordinierenden Lösungsmitteln unlöslich, löslich jedoch in THF, wobei **1** nach dem Kristallisieren aus Toluol wieder gewonnen werden kann.

Ein gegangen am 12. Juli 1990 [Z 4065]

CAS-Registry-Nummern:
1. 130168-42-2; 2. 7440-39-3.

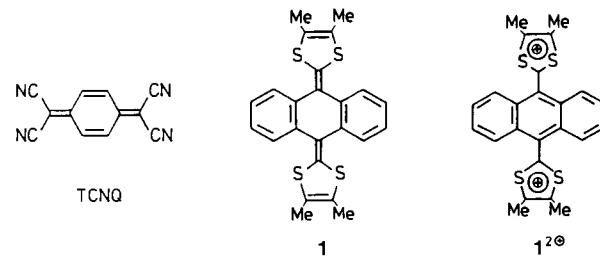
- [1] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Thorng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [2] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, K. Folting, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 1349.
- [3] K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, im Druck.
- [4] R. E. Lapointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* 4 (1985) 1810.
- [5] A. B. Goel, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem. Sect. A* 16 (1978) 428; D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur: *Metal Alkoxides*, Academic Press, London 1978; G. A. Sigel, R. A. Bartlett, D. Decker, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1773.
- [6] E. C. Ashby, A. B. Goel, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1306.
- [7] F. G. Cotrell, *J. Phys. Chem.* 12 (1914) 85; W. Biltz, G. F. Hüttig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 114 (1920) 241.
- [8] G. R. Stevenson, L. E. Schock, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3742; P. Jutzi, W. Leffers, G. Müller, B. Huber, *Chem. Ber.* 122 (1989) 879.
- [9] W. E. Linde in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1982, S. 155–252.
- [10] P. S. Belton, I. P. Parkin, J. D. Wollins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 514.
- [11] Alle Reaktionen wurden unter Argon in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. 1: Ba (1.37 g, 10 mmol) und Ph_3SiOH (5.56 g, 20 mmol) wurden in einer Handschuhkammer in ein Schlenk-Gefäß eingewogen. Nach Entfernen des Schlenk-Gefäßes aus der Handschuhkammer wurden 20 mL THF zugegeben und 7 min lang Ammoniak durch die Reaktionsmischung geleitet. Gasblasen und Rosafärbung der Lösung zeigen den Beginn der Reaktion an. Die Lösung wird weitere 5 h gerührt, wobei das Metall sich vollständig unter Bildung einer trüben, rosaarbenen Lösung umsetzt. Das Lösungsmittel und der Überschuss Ammoniak werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand, ein wachsartiger Festkörper, wird erneut in 20 mL THF gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das weiße, pulvige Produkt in 15 mL Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird vorsichtig mit 15 mL *n*-Pentan unterschichtet und zur Kristallisation bei 20 °C stehen gelassen. Ausbeute 6.15 g, 77% bezogen auf Ba. Von einer geringen Menge (< 30 mg) eines purpurfarbenen Nebenprodukts, das während der Reaktion ausfällt, kann leicht abfiltriert werden.
- [12] Kristallographische Daten für **1** (Meßtemperatur – 169 °C): $a = 16.560(3)$, $b = 22.586(3)$, $c = 15.244(3)$ Å, $\alpha = 104.22(1)$, $\beta = 115.71(1)$, $\gamma = 88.82(1)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.456$ g cm⁻³, Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$. 15190 gemessene Reflexe ($\text{MoK}\alpha$, $6 \leq 2\theta \leq 45$), davon 13035 unabhängige, 11213 beobachtete Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ wurden für die Strukturrechnungen verwendet. Die Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Im Symmetriezentrum der Elementarzelle befindet sich das THF-Molekül, das deshalb notwendigerweise fehlgeordnet ist. Die Wasserstoffatome, mit Ausnahme derer des fehlgeordneten THF-Moleküls, wurden in berechneten Positionen lokalisiert und deren isotrope Auslenkungsparameter zusammen mit denen der benachbarten Atome verfeinert. $R = 0.041$, $R_w = 0.045$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Siehe zum Beispiel: D. Barr, A. T. Brooker, M. J. Doyle, S. R. Darke, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 893, zit. Lit.
- [14] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* 29 (1990) 1128.
- [15] Cambridge Crystallographic Data Base; Direktor: Dr. O. Kennard, University of Cambridge.
- [16] Neuere Arbeiten siehe: R. Khattar, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 2191.
- [17] Sublimiert langsam bei 230–245 °C, > 250 °C Zers. ^1H -NMR (500 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol): $\delta = 1.20$ (m, THF), 3.06 (m, THF), 6.95 (m, Ph), 7.09 (m, Ph), 7.48 (s, br, Ph), 7.78 (s, Ph). ^{13}C -NMR (126 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol): $\delta = 25.45$ (s, THF), 67.46 (s, THF), 128.29 (s, Ph), 129.66 (s, Ph), 130.31 (s, Ph), 135.44 (s, Ph). ^{29}Si -NMR (99.336 MHz, 20 °C, $[\text{D}_6]$ Toluol, Standard TMS intern): $\delta = -17.51$ (s), – 20.84 im Verhältnis 2:4. – Korrekte C,H-Analyse.

Röntgenstrukturanalyse sowie elektrische und magnetische Eigenschaften eines hoch leitfähigen 4:1-Komplexes aus Tetracyanchinodimethan und einem Tetraphiafulvalen-Homologen**

Von Martin R. Bryce*, Adrian J. Moore, Masihul Hasan, Geoffrey J. Ashwell*, Alexander T. Fraser, William Clegg, Michael B. Hursthouse und A. I. Karaulov

Von mehreren Arbeitsgruppen wurde erkannt, daß Tetraphiafulvalen(TTF)-Derivate mit ausgedehnten konjugierten Systemen vielversprechende Donor-Moleküle für die Bildung neuer organischer Metalle sind^{1–6}. Es ist zu erwarten, daß diese großen Donoren mit 7,7,8,8-Tetracyan-p-chinodimethan (TCNQ) (aufgrund der Größenunterschiede der Moleküle) nichtstöchiometrische Komplexe bilden, und es ist bekannt, daß sie zu stabilen Dikationen oxidiert werden können; damit unterscheiden sie sich deutlich von TTF, bei dem das Dikation durch intramolekulare Coulomb-Abstoßung destabilisiert wird⁷. Obwohl viele TTF-Derivate mit Alken-, Alkin- und chinoiden Brückengruppen bekannt sind^{1–6}, waren Einkristalle der neutralen Donoren und ihrer Salze bisher nur schwer zugänglich. Daher existieren nur sehr wenige Daten aus Festkörperuntersuchungen an diesen Materialien. Wir berichten nun über die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Donors 9,10-Bis(4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-yliden-9,10-dihydroanthracen **1**, dessen Synthese



[*] Dr. M. R. Bryce, Dr. A. J. Moore, Dr. M. Hasan
Department of Chemistry, University of Durham
GB-Durham, DH13LE (Großbritannien)

Dr. G. J. Ashwell, A. T. Fraser
Centre for Molecular Electronics, Cranfield Institute of Technology
Cranfield, GB-Bedford, MK43 OAL (Großbritannien)

Dr. W. Clegg
Department of Chemistry, University of Newcastle
GB-Newcastle upon Tyne, NE1 7RU (Großbritannien)

Prof. M. B. Hursthouse, Dr. A. I. Karaulov
Department of Chemistry, Queen Mary College
Mile End Road, GB-London, E1 4NS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom SERC gefördert.

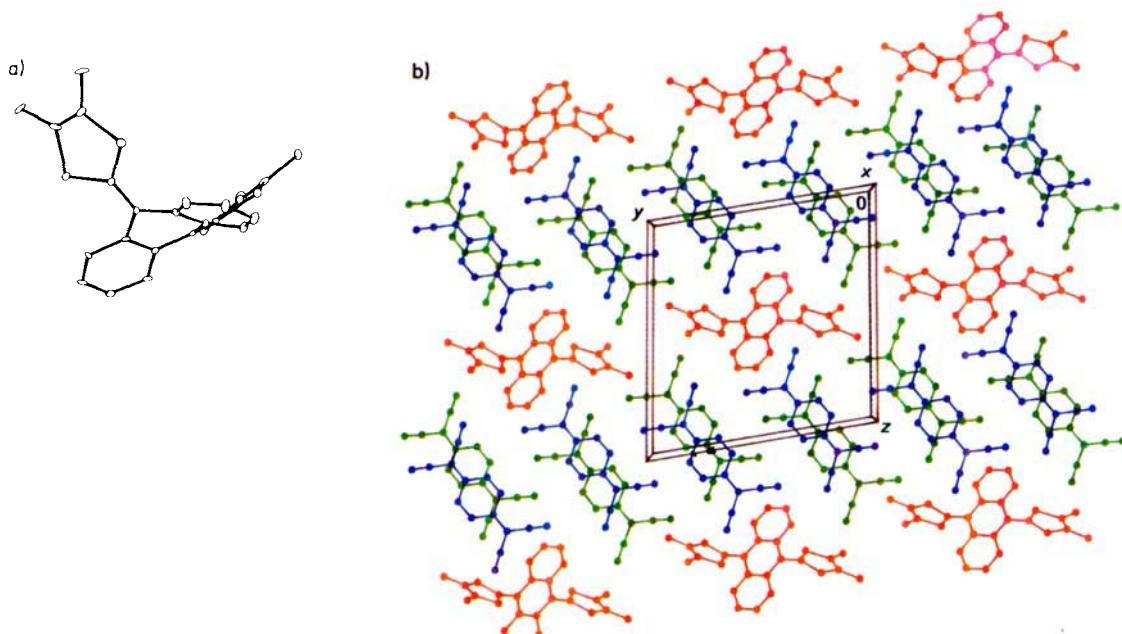


Abb. 1. Strukturen von 1 (a) und dem 1:4-Komplex $1^{2\oplus}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$ im Kristall, projiziert entlang a (b).

aus Anthrachinon wir kürzlich beschrieben haben^[8]. Yamashita et al. haben diesem System analoge Verbindungen synthetisiert^[9]. Auch für den hoch leitfähigen 1:4-Komplex von 1 mit TCNQ legen wir Daten aus elektrischen und magnetischen Messungen sowie das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse vor.

Die Struktur des neutralen Donors 1 im Kristall ist in Abbildung 1a gezeigt^[9]. Das Molekül hat eine Schmetterlingskonformation, in der der zentrale chinoide Ring eine starke Verdrillung zu einer Boot-Form aufweist^[10]. Trotzdem bildet 1 mit TCNQ einen hoch leitfähigen 1:4-Komplex^[11], der aus Acetonitril in 48 % Ausbeute erhalten wird, sowie ein nichtleitendes 1:2-Salz mit dem 2,5-Dibromderivat von TCNQ. Dieses 1:2-Salz ist diamagnetisch mit $\chi = -5.7 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$; dieser Wert ist temperaturunabhängig und in Einklang mit dem aus den Pascal-Konstanten erhaltenen. Im Gegensatz dazu ist der 1:4-Komplex paramagnetisch. Die Suszeptibilität bei 300 K, korrigiert hinsichtlich des intrinsischen Diamagnetismus, beträgt $\chi = 2.5 \times 10^{-3} \text{ emu mol}^{-1}$ und entspricht einem effektiven magnetischen Moment von $2.45 \mu_B$. Dieser Wert ist niedriger als der für ein Triplet zu erwartende Wert von $2.828 \mu_B$, stimmt aber gut mit dem Wert $\mu_{\text{eff}} = 2.449 \mu_B$ für zwei unabhängige Spinnmomente pro TCNQ-Formeleinheit überein. Da das effektive magnetische Moment jedoch nur über einen begrenzten Temperaturbereich konstant ist, bleiben gewisse Zweifel hinsichtlich des Entstehungsmechanismus.

Die Kristallstruktur von $1^{2\oplus}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$, projiziert entlang a , zeigt Abbildung 1b^[12]. Die Konformation des Donors in der Dikation-Form unterscheidet sich drastisch von der in der neutralen Form; die Diederwinkel zwischen der ebenen Anthracen-Einheit und den beiden Dithioli-Ringen betragen jetzt 86.0° . Das Dikation befindet sich auf einem Symmetriezentrum. Die TCNQ-Moleküle sind Ebene an Ebene parallel zu a gestapelt; dabei liegt eine günstige Ring-über-Bindung-Anordnung mit einem gleichförmigen intermolekularen Abstand von 3.36 \AA vor. Die Abmessungen der kristallographisch unabhängigen Moleküle deuten auf eine partielle Lokalisierung der Ladung auf alternierende TCNQ-Moleküle entlang der Stapel hin.

$1^{2\oplus}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$ ist der erste halbmetallische TCNQ-Komplex mit einem Donor vom TTF-Typ, der eine solche nichtplanare Konformation einnimmt^[13]. Die Leitfähigkeit,

$\sigma_{300\text{K}} = 60 \text{ S cm}^{-1}$, ändert sich beim Kühlen bis auf 90 K nur wenig, nimmt dann aber – mit einem Plateau zwischen 50 und 70 K – abrupt ab (Abb. 2a). Dies entspricht den Daten für die Suszeptibilität, die ein Plateau zwischen 40 und 80 K aufweisen (Abb. 2b). In diesem Temperaturbereich zeigte eine Probe einen anomalen Übergang zu einem Zustand höherer Suszeptibilität, der über mehrere Kühl/Aufheiz-Cyclen bestehen blieb. Die effektiven Momente vor und nach dem

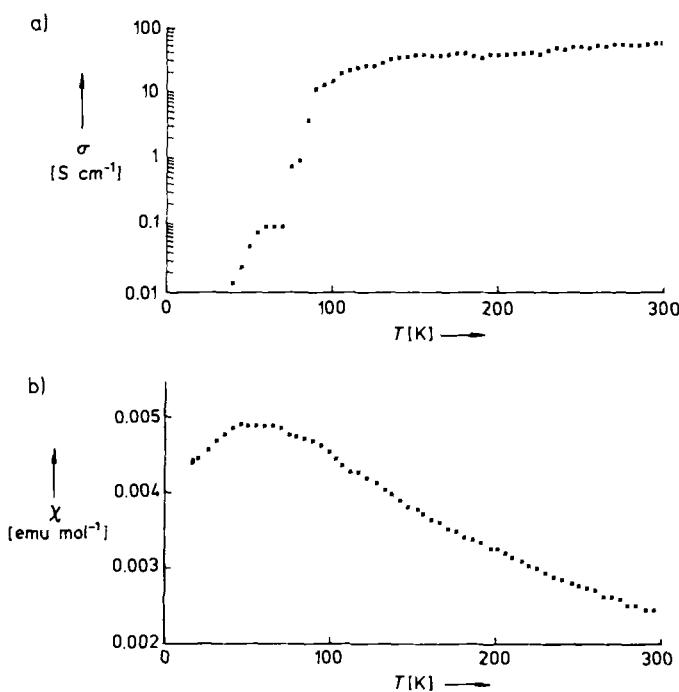


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit σ (a) und der magnetischen Suszeptibilität χ , korrigiert hinsichtlich des intrinsischen Diamagnetismus (b), von $1^{2\oplus}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$. Die abgebildeten Daten wurden bei Abkühlungsversuchen erhalten.

Übergang entsprachen zwei bzw. vier Spinnmomenten pro Formeleinheit; dies spricht für eine Spinentkopplung in den $1^{2\oplus}$ -Stapeln. Daher führen wir die hohe Leitfähigkeit auf

delokalisierte Elektronen in den einheitlich gebauten TCNQ-Stapeln und das elektrische und magnetische Verhalten im Bereich von 40–90 K auf Änderungen der Struktur zurück.

Eingegangen am 16. Mai 1990 [Z 3960]

CAS-Registry-Nummern:
1,117009-12-8; $^{120}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$, 117009-13-9; $1 \cdot 2(2,5\text{-Dibromtetracyanochinodimethan})$, 130201-39-7.

- [1] Z. Yoshida, T. Sugimoto, *Angew. Chem. 100* (1988) 1633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27* (1988) 1573.
 [2] M. R. Bryce, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 1675.
 [3] Y. Misaki, Y. Matsumura, T. Sugimoto, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5289.
 [4] K. Takahashi, T. Nihira, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 5903.
 [5] Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. 101* (1989) 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 28* (1989) 1052.
 [6] M. R. Bryce, A. J. Moore, D. Lorcy, A. S. Dhindsa, A. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 470.
 [7] S. Hünig, H. Berneth, *Top. Curr. Chem.* 92 (1980) 1.
 [8] M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synth. Met.* 25 (1988) 203.
 [9] a) Kristall-Daten von 1: $M_r = 436.7$, monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.007$, $b = 12.719$, $c = 19.332 \text{ \AA}$, $\beta = 99.44^\circ$, $V = 2184.7 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $F(000) = 912$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 4.3 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$. 3027 unabhängige Reflexe, von denen 1691 nicht benutzt wurden; Gewichtung $w = 6.0041/\sigma^2(F)$, $R = 0.082$, $R_w = 0.063$; maximale Restelektronendichte: 0.34 e\AA^{-3} . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 [10] Das analoge TCNQ-Derivat 11,11,12,12-Tetracyan-9,10-antrachinodimethan nimmt eine ähnliche Schmetterlingskonformation ein; Daten zur Struktur von Salzen dieses Acceptors wurden bisher nicht mitgeteilt; siehe A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 618; A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. Mockel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 556. Für Strukturdaten zu weiteren stark verdrillten TTF-Derivaten, bei denen die TTF-Einheit in eine Käfigstruktur eingebaut ist, siehe J. Röhrich, P. Wolf, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem. 100* (1988) 1429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1377; B. Girmay, J. D. Kilburn, A. E. Underhill, K. S. Varma, M. B. Hursthouse, M. E. Harman, J. Becher, G. Bojesen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1406.
 [11] Dies ist eine höchst ungewöhnliche Stöchiometrie für einen TCNQ-Komplex; siehe G. J. Ashwell, *Phys. Status Solidi B86* (1978) 705.
 [12] Kristall-Daten von $^{120}[(\text{TCNQ})_4]^{2\ominus}$: $M_r = 1253.5$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 6.725(1)$, $b = 15.035(3)$, $c = 15.537(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 80.38(2)$, $\beta = 83.16(1)$, $\gamma = 87.15(1)^\circ$, $V = 1537.1 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.354 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 1$, $F(000) = 644$, $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 18.5 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$. 3600 unabhängige Reflexe, von denen 1007 nicht benutzt wurden; Gewichtung $w^{-1} = \sigma^2(F)$, $R = 0.048$, $R_w = 0.052$; maximale Restelektronendichte: 0.24 e\AA^{-3} [9b].
 [13] Über hoch leitfähige Salze eines stark verdrillten Polyarens wurde kürzlich berichtet: P. Michel, A. Moradpour, M. Ribault, P. Petit, J.-J. Andre, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1173.

Vanadium(-I)-Stickstoffkomplexe mit end-on koordiniertem N_2 : funktionelle Modelle für die „alternative Nitrogenase“***

Von Claus Woitha und Dieter Rehder*

Kürzlich wurde gefunden, daß im Stickstoff-fixierenden Bakterium *Azotobacter* neben einer Molybdän-Nitrogenase auch „alternative Nitrogenasen“ codiert sind, die anstelle von Mo Vanadium^[1] oder Eisen^[2] im Wirkzentrum enthalten. Daß Vanadium bei der in-vivo-Fixierung des Stickstoffs

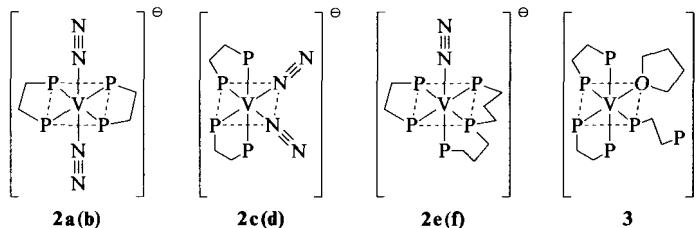
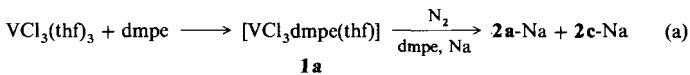
[*] Prof. Dr. D. Rehder, Dipl.-Chem. C. Woitha
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz, W-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

eine Rolle spielen kann, ist schon seit über einem halben Jahrhundert bekannt.^[3] Aber auch die in-vitro-Reduktion von N_2 zu NH_3 und/oder N_2H_4 gelingt, etwa in alkalischen, $\text{V}^{2\oplus}$ - und $\text{Mg}^{2\oplus}$ -haltigen Lösungen^[4] oder im System $\text{V}^{2\oplus}/\text{Dicarboxylat}$ ^[5]. In letzterem Falle wurde ein zweikerniges, N_2 -verbrücktes Intermediat postuliert. Die Struktur des N_2 -verbrückten V^{II} -Komplexes $\{[(o\text{-Me}_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{V}(\text{NC}_5\text{H}_4)]_2\mu\text{-N}_2\}$ ist im jüngsten Zeit bestimmt worden^[6]. Wir haben nun eine Reihe bei Raumtemperatur stabiler, in Substanz isolierbarer V^{-1} -Stickstoffkomplexe mit end-on-koordiniertem N_2 synthetisiert.

Derartige Komplexe sind bisher lediglich in Tieftemperaturmatrizes (z. B. $\text{V}(\text{N}_2)_6$ ^[7] und $[\text{CpV}(\text{NO})_2\text{N}_2]^{181}$) oder in Lösung unterhalb 220 K ($[\text{V}(\text{CO})_5\text{N}_2]^{191}$) identifiziert worden. Eine Stabilisierung erreicht man wie bei den vergleichbaren, als funktionelle Modelle der Mo-Nitrogenase angesehenen Komplexen von Mo^0 mit mehrzähnigen Phosphanen als Stützliganden.

Die anionischen Vanadiumkomplexe **2a–f** (Schema 1) der Zusammensetzung $[\text{Vp}_n(\text{N}_2)_{6-n}]^\ominus$ (p_n bezeichnet die Zahl der koordinierten Phosphorfunktionen eines oder zweier mehrzähniger Phosphane) entstehen in Form ihrer Na-Salze bei der Reduktion von $[\text{VCl}_3\text{p}_n(\text{thf})_{3-n}]^{101}$ **1** mit Natriumsand in Gegenwart des Phosphans unter N_2 (siehe Gl. (a) für $p_n = \text{Bis}(\text{dimethylphosphino})\text{ethan}$, dmpe), wenn katalytische Mengen an Naphthalin zugesetzt werden.



Schema 1. **2b, d, f** bezeichnet die analogen $^{15}\text{N}_2$ -Komplexe.

Die Zusammensetzung der nach Gleichung (a) erhaltenen Reaktionslösung läßt sich aus ihrem ^{51}V -NMR-Spektrum (Abb. 1, Spektrum A) ermitteln^[11, 12a]. Hauptprodukt ist der *trans*-Komplex **2a**, charakterisiert durch ein Quintett ($^1J(\text{P}^{31}, \text{V}^{51}) = 314 \text{ Hz}$) bei $\delta(\text{V}^{51}) = -1123$. Daneben liegt aber auch das *cis*-Isomer **2c** vor ($\delta(\text{V}^{51}) = -978$, $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}$ -Spin-System, $J(\text{P}^{31}, \text{V}^{51}) = 316$, $J(\text{P}^{31}, \text{V}^{51}) = 253 \text{ Hz}$). Reaktionsführung bei Temperaturen um 240 K erhöht den Anteil am *cis*-Isomer **2c**. Im IR-Spektrum der THF-Lösung wird für **2a** eine intensitätsstarke, breite Bande für $\nu(\text{NN})$ bei 1763 cm^{-1} (Nujol: 1759 cm^{-1}) gefunden. **2c**, das als Na-Salz bei tiefen Temperaturen mit Hexan in reiner Form ausgesäßt werden kann, weist im IR-Spektrum (Nujol) zwei intensitätsgleiche Banden bei 1791 und 1674 cm^{-1} auf.

Den direkten Nachweis für die Bildung von N_2 -Komplexe liefert die Reduktion [Gl. (a)] unter $^{15}\text{N}_2$: Im ^{51}V -NMR-Spektrum wird nun eine zusätzliche Triplettaufspaltung der einzelnen Multiplett-Komponenten beobachtet (Abb. 1, Spektrum B: *trans*- $^{15}\text{N}_2$ -Komplex **2b**: $J(\text{N}^{15}, \text{V}^{51}) = 57(1) \text{ Hz}$; *cis*- $^{15}\text{N}_2$ -Komplex **2d**: $J(\text{N}^{15}, \text{V}^{51}) = 67(6) \text{ Hz}$)^[12b]. Im IR-Spektrum verschiebt sich der Wert für $\nu(\text{NN})$ des *trans*-Komplexes nach $\tilde{\nu} = 1695 \text{ cm}^{-1}$.

Die Werte für die ^{31}P , ^{51}V -Kopplungen liegen im Bereich derer, die auch für andere niedrigwertige Alkylphosphan-Va-