

erschlag wird abfiltriert und 16 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.68 g (82 %) **2**, 5.24 g (88 %) KCl. – IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 867 \text{ s, } 915 \text{ vw, } 1035 \text{ s, } 1340 \text{ br, } 1455 \text{ w}$; $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{THF}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.77 \text{ (m, 2H), } 3.61 \text{ (m, 2H)}$; MS: m/z 72 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$); Röntgenbeugung: KCl, Titananteil ist röntgenamorph (kleiner diffuser Peak bei $2\theta \approx 30^\circ$); DSC: exotherme Reaktionen bei 73 und 147°C ; Protolyse von **2** mit 2 N HCl liefert ein H/Ti-Verhältnis von 1.7:1.

Reduktion von ZrCl_4 : Durchführung analog wie für **2** beschrieben; Ausbeute an Zr-haltigem Produkt: 31.93 g (81 %).

Synthese der Bis(η^6 -aren)titan-Komplexe:

a) Bis(η^6 -benzol)titan: 2.2 mL (20 mmol) TiCl_4 , gelöst in 50 mL Benzol, werden im Ultraschallbad innerhalb 1 h bei Raumtemperatur mit 160 mL einer 0.5 M (80 mmol) Lösung von $\text{K}[\text{BEt}_3\text{H}]$ in Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung noch 1 h im Ultraschallbad belassen. Der ausgefallene schwarze Feststoff wird über eine D4-Fritte von der klaren, roten Lösung abfiltriert und dreimal mit je 50 mL Benzol extrahiert. Die klaren, roten Filtrate werden vereinigt und im Vakuum bis zur Trockne eingedunstet. Der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die rote Lösung vom Unlöslichen über eine D4-Fritte abfiltriert. Das Pentan wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhält Bis(η^6 -benzol)titan als bordeauxrote, metallisch glänzende Plättchen. Ausbeute: 0.449 g (11 %). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 4.92 \text{ (s, 6H, CH)}$ (nach Lit. [8]): δ (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) = 5.04; IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 673 \text{ vs, } 694 \text{ vs, } 943 \text{ s, } 973 \text{ s, } 1.406 \text{ w, } 1.478 \text{ w}$ (nach Lit. [8]): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 946 \text{ s, } 979 \text{ s}$.

b) Bis(η^6 -toluol)titan: Analog wie bei a), Toluol als Lösungsmittel. Ausbeute: 1.014 g (22 %), befriedigende C,H,Ti-Analyse. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 2.13 \text{ (s, 3H, CH}_3\text{), } 5.01 \text{ (m, 5H, CH)}$ (nach Lit. [8]): δ (in $[\text{D}_{12}]\text{SiMe}_4$) = 2.15, 4.89; MS: m/z 232 $[(\text{H}_{16}\text{C}_{14})^{48}\text{Ti}^+, 52\%]$, 140 $[(\text{H}_8\text{C}_7)^{48}\text{Ti}^+, 100\%]$, 138 $[(\text{H}_6\text{C}_5)^{48}\text{Ti}^+, 35\%]$, 116 $[(\text{H}_{16}\text{C}_{14})^{48}\text{Ti}^{2+}, 6\%]$, 70 $[(\text{H}_8\text{C}_7)^{48}\text{Ti}^{2+}, 4\%]$, 48 $^{48}\text{Ti}^+$, 13].

c) Bis(η^6 -p-xylyl)titan: Analog wie bei a), p-Xylol als Lösungsmittel, 4 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: 0.462 g (9 %). $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.96 \text{ (s, 6H, CH}_3\text{), } 4.84 \text{ (s, 4H, CH)}$; MS: m/z 260 $[(\text{H}_{20}\text{C}_{16})^{48}\text{Ti}^+, 100\%]$, 154 $[(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^+, 85\%]$, 152 $[(\text{H}_8\text{C}_6)^{48}\text{Ti}^+, 41\%]$, 130 $[(\text{H}_{20}\text{C}_{16})^{48}\text{Ti}^{2+}, 14\%]$, 77 $[(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^{2+}, 9\%]$, 48 $^{48}\text{Ti}^+$, 5].

d) Bis(η^6 -mesitylen)titan: Analog wie bei a), Mesitylen als Lösungsmittel, 16 h Behandlung mit Ultraschall. Ausbeute: <5 %. $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 300 K, TMS): $\delta = 1.99 \text{ (s, 9H, CH}_3\text{), } 4.74 \text{ (s, 3H, CH)}$; nach Lit. [8]: δ (in $[\text{D}_{12}]\text{SiMe}_4$) = 1.96, 4.69; MS: m/z 288 $[(\text{H}_{24}\text{C}_{18})^{48}\text{Ti}^+, 100\%]$, 168 $[(\text{H}_{12}\text{C}_9)^{48}\text{Ti}^+, 42\%]$, 166 $[(\text{H}_{10}\text{C}_8)^{48}\text{Ti}^+, 38\%]$, 144 $[(\text{H}_{24}\text{C}_{18})^{48}\text{Ti}^{2+}, 21\%]$, 48 $^{48}\text{Ti}^+$, 4].

Eingegangen am 27. Juni,
ergänzte Fassung am 28. Juli 1992 [Z 5436]

- [1] H. Bönemann, W. Brijoux, T. Joußen, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 324–326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 273.
- [2] A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1954**, 238, 1423.
- [3] S. S. Sidhu, L. Heaton, D. D. Zaubers, *Acta Crystallogr.* **1956**, 9, 607.
- [4] Dr. L. Aleandri, Mülheim, persönliche Mitteilung, **1991**. Das Röntgenabsorptionsspektrum wurde an der Ti-K-Kante (77 K) mit einem EXAFS-3-Spektrometer in DCI (French Synchrotron Facility bei Lure) mit monochromatischer Röntgenstrahlung aufgenommen.
- [5] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, R. Fretzen, T. Joußen, B. Korall, *J. Mol. Catal.* **1992**, 74, 323–333.
- [6] F. Benfield, M. L. H. Green, J. S. Ogden, D. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 866–867; P. N. Hawker, E. P. Kündig, P. L. Timms, *ibid.* **1978**, 730–731. Siehe auch D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, Nr. 11.
- [7] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344–1346; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312.
- [8] M. T. Anthony, M. L. H. Green, D. Young, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1419–1422.

Enantioselektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen zu optisch aktiven Poly(chinoxalin-2,3-diylen) mit helicaler Konformation

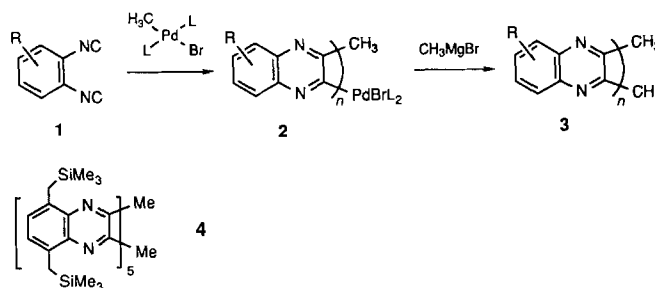
Von Yoshihiko Ito*, Eiji Ihara und Masahiro Murakami

Die Synthese von optisch aktiven Polymeren aus achiralen Monomeren mit Hilfe eines chiralen Katalysators stellt eine große Herausforderung dar^[1]. Wir stellen nun eine enantio-

[*] Prof. Dr. Y. Ito, E. Ihara, Dr. M. Murakami
Department of Synthetic Chemistry
Faculty of Engineering, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

selektive Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen vor, die durch neuartige chirale Palladiumkatalysatoren mit helicaler Konformation induziert wird.

Vor kurzem berichteten wir, daß man bei einer durch *trans*-Brom(methyl)bis(phosphan)palladium(II) katalysierten lebenden Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen **1** Poly(chinoxalin-2,3-diyl) **3** mit einer engen Molmassenverteilung erhält^[2]. Bemerkenswert war, daß einige der wachsen-



den Palladium(II)-Komplexe **2**, die noch polymerisationsaktiv sind, isoliert und vollständig charakterisiert wurden. Eine Röntgenstrukturanalyse des Pentamers **4** ergab eine helicale Struktur (Abb. 1)^[3].

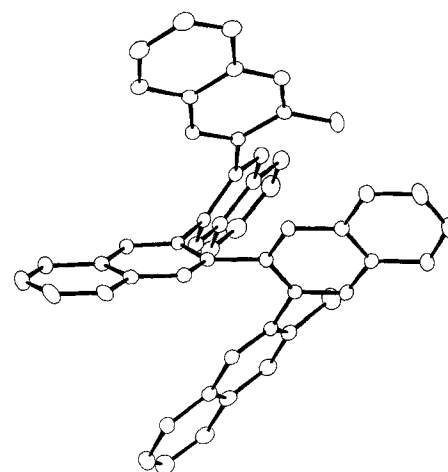
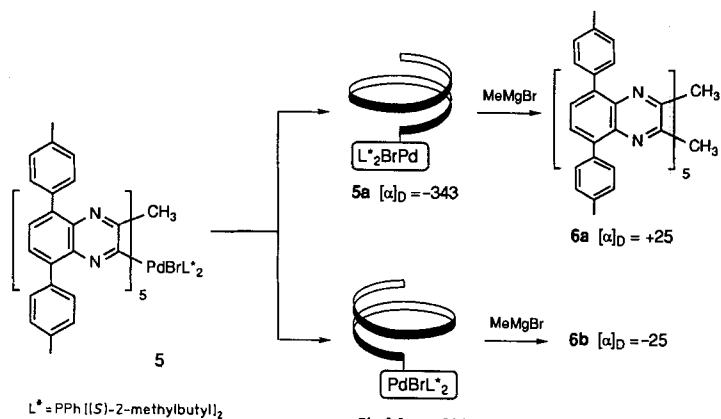


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**. Me_3SiCH_2 -Gruppen und Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

Dieses Ergebnis veranlaßte uns, optisch aktives Poly(chinoxalin-2,3-diyl) **3** zu synthetisieren, das aufgrund seiner helicalen Struktur chiral ist. Die Oligomerisierung von 1,2-Diisocyan-3,6-di-*p*-tolylbenzol (4 Äquiv.) mit *trans*-Brombis[bis(*S*)-2-methylbutyl]phenylphosphan]methylpalladium(II) (1 Äquiv.) als Katalysator liefert in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Oligo(5,8-di-*p*-tolylchinoxalin-2,3-diyl)palladium(II)-Komplexen. Durch Gelpermeationschromatographie (GPC) konnte das Pentamer **5** isoliert werden. Bemerkenswerterweise ließ es sich durch nachfolgende hochauflösende präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) in die Isomere **5a** und **5b** (3:4) trennen, die auch in Lösung konformativ stabil sind. Die CD-Spektren von **5a** und **5b** zeigen große Cotton-Effekte und sind nahezu spiegelbildlich zueinander, was auf entgegengesetzte Helicität der Isomere hinweist (Abb. 2). Die chirale Bis(phosphan)palladium(II)-Einheit kann aus **5** durch Reaktion mit Methylmagnesiumbromid entfernt werden, so daß man die Quinque(chinoxalin-2,3-diyl) **6** erhält, deren spektroskopi-



sche Eigenschaften identisch sind^[4], die linear polarisiertes Licht jedoch in entgegengesetzte Richtungen drehen: **6a**: $[\alpha]_D = +25$ ($c = 0.1$, CHCl_3); **6b**: $[\alpha]_D = -25$ ($c = 0.1$, CHCl_3). Die CD-Spektren von **6a** und **6b** zeigen schwache Cotton-Effekte. Diese Ergebnisse legen nahe, daß es sich bei den Isomeren **5a** und **5b** um die Diastereomere handelt, die sich aus der Kombination entgegengesetzter helicaler Sekundärstrukturen mit dem chiralen Phosphanliganden ergeben.

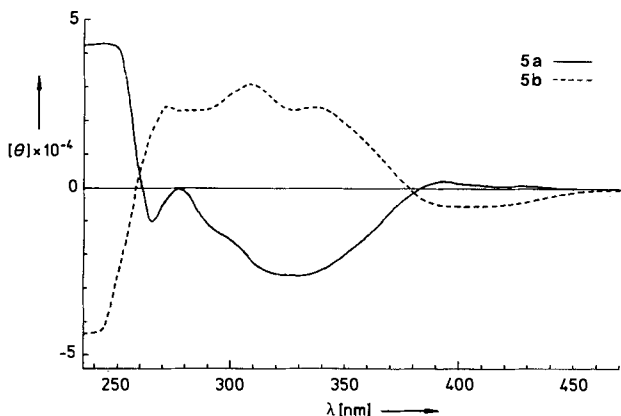
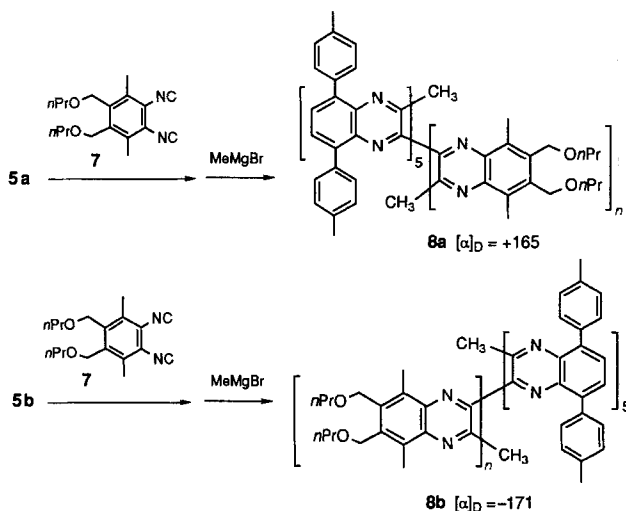


Abb. 2. CD-Spektren von **5a** und **5b** in CH_2Cl_2 .

Es wurde angenommen, daß **5a** und **5b** aufgrund ihrer starren und stabilen Konformationen die weitere Polymerisation von 1,2-Diisocyanarenen stereokontrolliert induzie-



ren und so zu längeren Helices führen könnten. Mit dem diastereomerenreinen Palladium(II)-Komplex **5a** als chira-lem Initiator gelingt es tatsächlich, 1,2-Diisocyan-3,6-dime-thyl-4,5-bis(propoxymethyl)benzol **7**^[5] enantioselektiv zu polymerisieren. Nach Entfernung des chiralen Palladium(II)-Komplexes erhält man optisch aktives Polychinoxalindiyl **8a** ($[\alpha]_D = +165$ ($c = 0.54$, CHCl_3), $M_n = 11\,200$ (Dampfdruck-osmometrie in CHCl_3)), das einen höheren Drehwert sowie sehr viel ausgeprägtere Cotton-Effekte als **6a** zeigt (Abb. 3)^[6]. Analog dazu erhält man mit dem Diastereomer

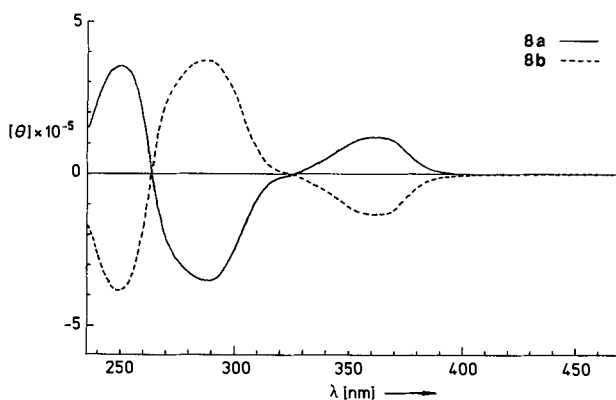


Abb. 3. CD-Spektren von **8a** und **8b** in CH_2Cl_2 .

5b das Polychinoxalindiyl **8b**, dessen Drehwert bis auf das Vorzeichen nahezu identisch mit dem von **8a** ist ($[\alpha]_D = -171$ ($c = 0.56$, CHCl_3), $M_n = 10\,000$ (Dampfdruckosmo-metrie in CHCl_3)). Das CD-Spektrum von **8b** ist spiegelbild-lich zu dem von **8a** (Abb. 3). Diese Befunde lassen darauf schließen, daß die Polychinoxalindyle **8a** und **8b** als zuein-ander spiegelbildliche Helices vorliegen.

Experimentelles

1,2-Diisocyanarene: 1,2-Diisocyan-3,6-di-*p*-tolylbenzol und **7** wurden aus den entsprechenden 1,2-Diformamidoarenen, wie früher berichtet [7], hergestellt.

5: Eine 2 M Lösung von MeMgBr (2 mmol) in Ether wurde zu einer eisgekühl-ten Lösung von 66 mg (86 μmol) *trans*-Bis[bis{(*S*)-2-methylbutyl}phenylphos-phan]dibrompalladium(II) in 5 mL Benzol gegeben. Nach 20 min Rühren wur-de das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt und mit Benzol extrahiert. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezo-gen. Man erhielt 57 mg (81 μmol) nahezu reines *trans*-Bis[bis{(*S*)-2-methyl-butyl}phenylphosphan]brom(methyl)palladium(II). Hierzu gab man 99 mg (0.32 mmol) 1,2-Diisocyan-3,6-di-*p*-tolylbenzol und 5 mL THF und rührte 12 h bei Raumtemperatur. Nach Einengen des Reaktionsgemisches erhielt man in quantitativer Ausbeute ein Gemisch von Oligo(5,8-di-*p*-tolylchinoxalin-2,3-diyl)palladium(II)-Komplexen. **5** (48 mg) wurde durch präparative GPC (Poly-styrol, CHCl_3) isoliert. Die Trennung in die Isomere **5a** und **5b** gelang durch präparative HPLC an Silicagel (Hexan:AcOEt:EtOH = 200:20:1). **5a**: UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 263 (139 000); $[\alpha]_D = -343$ ($c = 0.7$, CHCl_3). **5b**: UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 263 (175 000); $[\alpha]_D = +233$ ($c = 0.8$, CHCl_3).

8a: Eine Lösung von 31 mg (0.1 mmol) **7** und 4.9 mg (2.2 μmol) **5a** in 6 mL THF wurde 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe einer 2 M Lösung von MeMgBr (0.6 mmol) in Ether wurde nochmals 1 h gerührt, das Reaktions-gemisch dann mit Wasser versetzt, mit CHCl_3 extrahiert und die getrocknete organische Phase eingeengt. Nach präparativer GPC (Polystyrol, CHCl_3) er-hielt man **8a** (27 mg) in 78 % Ausbeute. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 287 (905 000), 349 (345 000).

8b: Synthese analog zu **8a** aus 30.5 mg (0.1 mmol) **7** und 4.9 mg (2.2 μmol) **5b**. Man erhielt **8b** (28 mg) in 83 % Ausbeute. UV (CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (ϵ) = 288 (912 000), 349 (339 000).

Eingegangen am 2. Mai 1992 [Z 5327]

[1] Beispiele für optisch aktive helicale Polymere: Polyisocyanid: P. C. J. Ka-mer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6818; Poly-(triarylmethylmethacrylat): Y. Okamoto, H. Mohri, T. Nakano, K. Hatada, *ibid.* **1989**, *111*, 5952; Polychloral: K. Ute, K. Hirose, H. Kashimoto, K.

- Hatada, O. Vogl, *ibid.* **1991**, *113*, 6305; Poly(β -pyrrole): P. Magnus, W. Danikiewicz, T. Katoh, J. C. Huffman, K. Foltling, *ibid.* **1990**, *112*, 2465.
- [2] Y. Ito, E. Ihara, M. Murakami, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6446.
- [3] **4**: monoklin, $P2_1/a$, $a = 25.287(8)$, $b = 24.423(8)$, $c = 15.842(7)$ Å, $\beta = 93.52(3)^\circ$, $V = 9766(3)$ Å³, $Z = 4$, $\lambda(\text{Cu K}\alpha) = 1.54178$ Å, Mac-Science-MXC3-Diffraktometer. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und durch Fourier-Synthese gelöst (CRYSTAN-Programm). $R = 0.068$, $R_w = 0.080$ für 8462 Reflexe [$F_o > 4\sigma(F_o)$]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [4] 6: UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}[\text{nm}]$ (ϵ) = 263 (73 500), 321 (35 500); MS: m/z 1572.7 (MH^+).
- [5] 7 wurde als Monomer gewählt, um eine bessere Löslichkeit des resultierenden Polymers in THF zu gewährleisten.
- [6] Quantenmechanische Berechnungen [8] an helicalem Poly(chinoxalin-2,3-diyl) zeigten, daß die CD-Banden (250 und 290 nm) dem helicalen Chromophor von **8** zuzuordnen sind.
- [7] Y. Ito, A. Ohnishi, H. Ohsaki, M. Murakami, *Synthesis* **1988**, 714.
- [8] Theoretische CD-Kurven für helicales Poly(chinoxalin-2,3-diyl) wurden mit der Excitonentheorie (R. W. Woody, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1977**, *12*, 181) unter Berücksichtigung eines längs der langen Molekülachse polarisierten π - π^* -Übergangs der Modellverbindung 2-Butyl-5,6,7,8-tetramethylchinoxalin bei 252 nm berechnet. Details der CD-Spektrenanalyse werden später publiziert werden.

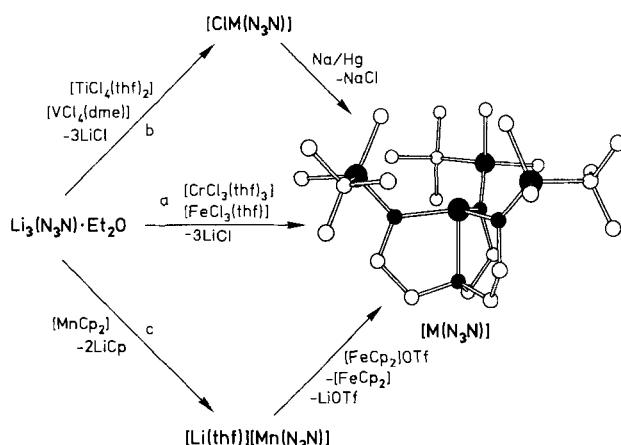
Trigonal-monopyramidale M^{III} -Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$; $\text{N}_3\text{N} = \{(\text{tBuMe}_2\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}\}^{**}$)

Von Christopher C. Cummins, Jenny Lee,
Richard R. Schrock* und William M. Davis

Wir berichten hier über die Synthese einer Reihe ungewöhnlicher monopyramidaler Komplexe $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ ($\text{M} = \text{Ti, V, Cr, Mn, Fe}$; $\text{N}_3\text{N} = \{(\text{tBuMe}_2\text{Si})\text{NCH}_2\text{CH}_2\}_3\text{N}\}$), in denen die trigonal-monopyramidale (TMP) Koordinationsgeometrie durch den Triamidoliganden erzwungen^[1-4] und die freie axiale Koordinationsstelle durch sterisch anspruchsvolle Trialkylsilylsubstituenten abgeschirmt wird und bei denen es sich um die ersten Komplexe früher Übergangsmetalle mit TMP-Geometrie^[5-7] handelt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, anorganische und metallorganische Komplexe von Metallen in relativ hohen Oxidationsstufen und mit ungewöhnlichen Substraten zu synthetisieren, unter anderem solche, die Distickstoff oder teilweise reduzierten Distickstoff (N_2H_x) als Liganden enthalten^[8,9]. Ein möglicherweise wichtiger Aspekt der TMP-Geometrie ist die Verfügbarkeit dreier d-Orbitale (d_{xz} , d_{yz} und d_{z^2}) für die Substratbindung. Eine analoge Situation findet man in Komplexen, die die $\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Me}_3$ -Einheit enthalten^[10].

Die M^{III} -Zielmoleküle wurden nach einer von drei Methoden hergestellt (Schema 1), die alle von weißem, kristallinem und in Pentan löslichem $\text{Li}_3(\text{N}_3\text{N}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ausgehen^[11]. Das Cr- (grün) und das Fe-Derivat (braun) wurden auf dem „direkten“ Weg a erhalten. Auf dem „Reduktionsweg“ b wurden zunächst der gelbe Ti^{IV} - und der grünschwache V^{IV} -Monochlorokomplex^[11] hergestellt und diese dann mit Natriumamalgam in Pentan^[11] zum blauen (Ti) bzw. aquamarinblauen (V) $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$ -Komplex reduziert. Der „Oxidationsweg“ c führte über eine rosafarbene, pentanlösliche und (in Analogie zum bekannten $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^{[12])} als $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$ formulierte Verbindung, die aus Manganocen^[13] erzeugt wurde, durch Oxidation mit $[\text{FeCp}_2]\text{OTf}$ in kaltem Ether^[14] zu grünschwachem $[\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$. Alle M^{III} -Komplexe können in Gramm-Mengen hergestellt und leicht durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt werden^[15].

tionsweg“ c führte über eine rosafarbene, pentanlösliche und (in Analogie zum bekannten $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ^{[12])} als $[\text{Li}(\text{thf})][\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$ formulierte Verbindung, die aus Manganocen^[13] erzeugt wurde, durch Oxidation mit $[\text{FeCp}_2]\text{OTf}$ in kaltem Ether^[14] zu grünschwachem $[\text{Mn}(\text{N}_3\text{N})]$. Alle M^{III} -Komplexe können in Gramm-Mengen hergestellt und leicht durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt werden^[15].



Schema 1. Methoden zur Synthese der Komplexe $[\text{M}(\text{N}_3\text{N})]$. a) Für $\text{M} = \text{Cr, Fe}$, b) für $\text{M} = \text{Ti, V}$, c) für $\text{M} = \text{Mn}$.

Die TMP-Geometrie wurde durch die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{V}(\text{N}_3\text{N})]$ bestätigt^[24] (Abb. 1 und Schema 1). Der Komplex ist nahezu C_3 -symmetrisch mit V und dem apicalen Stickstoffatom auf der pseudodreizähligen Achse.

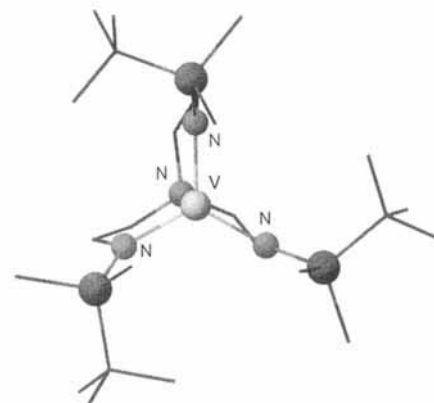


Abb. 1. Struktur von $[\text{V}(\text{N}_3\text{N})] \cdot 0.5$ Toluol im Kristall.

Das Vanadiumatom ist aus der äquatorialen N_3 -Ebene leicht in Richtung auf die freie Koordinationsstelle verschoben (um 0.16 Å), was zu einem mittleren $\text{N}_{\text{aq}}\text{-V-N}_{\text{ax}}$ -Winkel von 85.3° führt. Der Mittelwert der $\text{Si-N}_{\text{aq}}\text{-V-N}_{\text{ax}}$ -Diederwinkel beträgt 12° , und daher umschließen die tBuMe_2Si -Gruppen beinahe ideal die freie Koordinationsstelle. Ein Vergleich dieser Struktur mit der kürzlich für $[\text{CIV}\{(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}\}]$ ermittelten^[11] ergibt verlängerte V-N_{amid} -Bindungen (Mittelwert 1.930 gegenüber 1.883 Å), was mit der Zunahme des Ionenradius beim Übergang von V^{IV} zu V^{III} (0.67 bzw. 0.78 Å) in Einklang ist, sowie eine verkürzte Bindung zwischen V und dem axialen Stickstoffatom (2.083 gegenüber 2.238 Å), wie es beim Fehlen eines Liganden in *trans*-Stellung auch zu erwarten ist. Eine vorläufige (bisher noch

[*] Prof. Dr. R. R. Schrock, C. C. Cummins, J. Lee,
Dr. W. M. Davis^[†]
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

[†] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 9122827) und den National Institutes of Health (GM 31978) gefördert. C. C. C. dankt der National Science Foundation für ein Stipendium.