

Nach Abfiltrieren des überschüssigen Lithiums kristallisieren bei -78°C in ca. 24 h große, schwarzviolette Kristalle, die mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 1.2 g (65%); korrekte Elementaranalysenwerte.

3: Die Reaktionslösung von **2** wird bei 0°C mit 2 mL tmeda, verdünnt in 10 mL Ether, versetzt. Hierbei scheiden sich feine, schwarzviolette Kristalle ab, die man durch Filtration abtrennt, mit 10 mL Ether wäscht und im Hochvakuum bei 0°C trocknet. Ausbeute 875 mg (47%); korrekte Elementaranalysenwerte.

Eingegangen am 11. November 1992 [Z 5677]

- [1] a) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 275; b) K.-R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *121*, 1913; c) W. Kaschube, K.-R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *121*, 1921; d) C. Pluta, K.-R. Pörschke, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *ibid.* **1991**, *124*, 1321.
- [2] a) K.-R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 991; b) R. Goddard, C. Krüger, K.-R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *308*, 85; c) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* **1988**, *349*, 257.
- [3] a) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 313; b) W. Kleimann, K.-R. Pörschke, G. Wilke, *ibid.* **1985**, *118*, 323; c) K.-R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 519.
- [4] K.-R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1267.
- [5] a) K. Ziegler, *Brennst. Chem.* **1954**, *35*, 321; K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541; b) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *ibid.* **1973**, *85*, 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943; G. Wilke, *ibid.* **1988**, *100*, 189; bzw. **1988**, *27*, 185, zit. Lit.
- [6] Durch Kristallstrukturanalysen belegte Nickel-Aluminium-Wechselwirkungen: a) Siehe [4]; b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [7] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1113.
- [8] K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 565.
- [9] a) K. Jonas, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 752; b) K.-R. Pörschke, Dissertation, Universität Bochum, **1975**.
- [10] C. Pluta, Dissertation, Universität Düsseldorf, **1992**.
- [11] Das Cyclovoltammogramm von **1** in THF (0.1 M NBu_4ClO_4) bei 20°C zeigt im Potentialbereich von +1.6 bis -3.2 V (Glaskohlenstoff-Elektrode) nur eine Stromwelle mit dem zugehörigen Spitzenspotential $E_p = -2.85\text{ V}$ gegen SCE. Diesem Strom ist der von der Zersetzung des Leitsalzes verursachte Strom überlagert, wodurch eine schwache Schulter resultiert. Der zugehörige Elektronenprozeß (Reduktion) ist sogar bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 200 Vs^{-1} irreversibel; die Folgereaktion (Zersetzung) des Reduktionsproduktes ist also extrem schnell. Cyclovoltammetrisch lässt sich somit zwar zeigen, daß das Dianion reduziert wird, aber nicht entscheiden, ob die elektrochemische Reduktion ein- oder zweistufig ist.
- [12] Beim Lösen von **2** in Benzol tritt umgehend Entfärbung ein; neben der Freisetzung von Ether beobachtet man die Rückbildung von **1**. Dagegen ist eine Suspension von **3** in Benzol über längere Zeit stabil. Röhrt man eine Suspension von **3** in Toluol bei 20°C , so tritt im Verlauf eines Tages vollständige Entfärbung ein, die wir auf eine Radikalreaktion mit dem Solvens zurückführen.
- [13] Mit MeOD entstanden 90% D_2 neben 10% HD (massenspektrometrischer Nachweis).
- [14] Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Lösungen von **2** und **3** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ (sie enthalten **4**) sind bei -80°C breit und zeigen für die $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppen relativ zu den Et_2O -bzw. tmeda-Signalen nur ca. 10–20% der möglichen Intensität. Mit steigender Temperatur werden die Signale zwar schärfer und nehmen an Intensität zu, können aber bis 27°C nicht genauer interpretiert werden. Vermutlich sind die gemessenen NMR-Signale auf (diamagnetische) Zersetzungsprodukte des höchst empfindlichen (paramagnetischen) Radikal-anions in **4** zurückzuführen.
- [15] Gouy-Methode; Temperaturbereich 81–293 K; das magnetische Moment ist weitgehend temperaturunabhängig und beträgt bei 293 K $\mu = 1.85\text{ }\mu_{\text{B}}$.
- [16] Spektrometer: Varian E-9; X-Band, 100 kHz Modulation.
- [17] Dies gilt unter der Annahme, daß die β -AlCH-Hyperfeinkonstante a^{H} durch den Hyperkonjugationsmechanismus erklärt werden kann und ihr Betrag somit winkelabhängig ist ($a = a_0 + a_1 \cos^2\theta$). C. Heller, H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1535.
- [18] P. H. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1165.
- [19] Kristallographische Daten von **3**: Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{Al}_2\text{Si}_8 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{LiN}_4$, Molmasse 930.9; Kristallgröße $0.35 \times 0.67 \times 0.35\text{ mm}$; $a = 12.100(2)$, $b = 13.239(2)$, $c = 22.817(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 106.50(1)$, $\beta = 98.03(1)$, $\gamma = 109.07(1)^{\circ}$, $V = 3201.5\text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{bc}} = 0.97\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 2.16\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1034\text{ e}$, $Z = 2$, Kristallsystem triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069\text{ \AA}$, Meßmethode $\omega - 2\theta$, 19211 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda]_{\text{max}} = 0.70\text{ \AA}^{-1}$, 18615 unabhängige und 8437 beobachtete Reflexe [$I > 3\sigma(I)$], 476 verfeinerte Parameter, Schweratommethode, H-Positionen berechnet und in die Least-squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.069$, $R_w = 0.088$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$], maximale Restelektronendichte 0.49 e \AA^{-3} ; die tmeda-Moleküle sind fehlgeordnet (50:50). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56868, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] Weitere Al-Al-Bindungslängen: a) Metallisches Aluminium 2.86 \AA : W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 761; b) $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ 2.60 \AA : R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557; c) $[\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_4$ 2.77 \AA : C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; d) $\text{K}_2[\text{Al}_1\text{,}3\text{Bu}_2]$ 2.68 \AA : W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *ibid.* **1991**, *103*, 182 bzw. **1991**, *30*, 179. e) Der in einer Sm_4Al_4 -Clusterverbindung ermittelte Al-Al-Abstand von 2.56(1) \AA wird von den Autoren als nichtbindend angesehen: V. K. Belsky, Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 43.
- [21] Erwartet hatten wir eine reduktive Spaltung der Al-Al-Bindung von **1** und Bildung von zwei Äquivalenten $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^-$, die jedoch ausbleibt.
- [22] Für Al_2H_4^- errechnet man ein D_{2h} -Energieminimum mit Al-Al 2.503 \AA und H-Al-H 110.3° (MP2/6-31G*) oder Al-Al 2.490 \AA , H-Al-H 110.7° (MP2/6-31 + G**); für Al_2H_4^- erhält man Al-Al 2.465 \AA , H-Al-H 106.0° (MP2/6-31G*). Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für die Mitteilung dieser Daten.
- [23] Eine entsprechende Bindung liegt möglicherweise auch in dem blauen Produkt vor, das aus AlCl_3 bei der Reduktion (mit Alkalimetall oder elektrochemisch) in Pyridin entsteht: a) R. Köster, G. Benedikt, H. W. Schröter, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 514; b) H. Lehmkühl, G. Fuchs, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *2511*; c) E. Ziegler, G. Fuchs, H. Lehmkühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 145.
- [24] Zu analogen Ergebnissen sind Uhl et al. gelangt: W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [25] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.
- [26] a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715; b) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082.
- [27] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.

squares-Verfeinerung nicht aufgenommen, $R = 0.069$, $R_w = 0.088$ [$w = 1/\sigma^2(F_0)$], maximale Restelektronendichte 0.49 e \AA^{-3} ; die tmeda-Moleküle sind fehlgeordnet (50:50). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56868, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[20] Weitere Al-Al-Bindungslängen: a) Metallisches Aluminium 2.86 \AA : W. P. Davey, *Phys. Rev.* **1925**, *25*, 761; b) $\text{Al}_7\text{Te}_{10}$ 2.60 \AA : R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557; c) $[\text{Al}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]_4$ 2.77 \AA : C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; d) $\text{K}_2[\text{Al}_1\text{,}3\text{Bu}_2]$ 2.68 \AA : W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *ibid.* **1991**, *103*, 182 bzw. **1991**, *30*, 179. e) Der in einer Sm_4Al_4 -Clusterverbindung ermittelte Al-Al-Abstand von 2.56(1) \AA wird von den Autoren als nichtbindend angesehen: V. K. Belsky, Y. K. Gun'ko, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *420*, 43.

[21] Erwartet hatten wir eine reduktive Spaltung der Al-Al-Bindung von **1** und Bildung von zwei Äquivalenten $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)]^-$, die jedoch ausbleibt.

[22] Für Al_2H_4^- errechnet man ein D_{2h} -Energieminimum mit Al-Al 2.503 \AA und H-Al-H 110.3° (MP2/6-31G*) oder Al-Al 2.490 \AA , H-Al-H 110.7° (MP2/6-31 + G**); für Al_2H_4^- erhält man Al-Al 2.465 \AA , H-Al-H 106.0° (MP2/6-31G*). Wir danken Prof. Dr. P. von R. Schleyer für die Mitteilung dieser Daten.

[23] Eine entsprechende Bindung liegt möglicherweise auch in dem blauen Produkt vor, das aus AlCl_3 bei der Reduktion (mit Alkalimetall oder elektrochemisch) in Pyridin entsteht: a) R. Köster, G. Benedikt, H. W. Schröter, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 514; b) H. Lehmkühl, G. Fuchs, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *2511*; c) E. Ziegler, G. Fuchs, H. Lehmkühl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *355*, 145.

[24] Zu analogen Ergebnissen sind Uhl et al. gelangt: W. Uhl, A. Vester, W. Kaim, J. Poppe, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[25] H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 870.

[26] a) A. Moezzi, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2715; b) A. Moezzi, R. A. Bartlett, P. P. Power, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1075; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1082.

[27] E. Kaufmann, P. von R. Schleyer, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3987.

Fixierung und Reduktion von N_2 durch V^{II} und V^{III} : Synthese und Struktur von Mesityl(distickstoff)vanadium-Komplexen**

Von Richard Ferguson, Euro Solari, Carlo Floriani*, Angiola Chiesi-Villa und Corrado Rizzoli

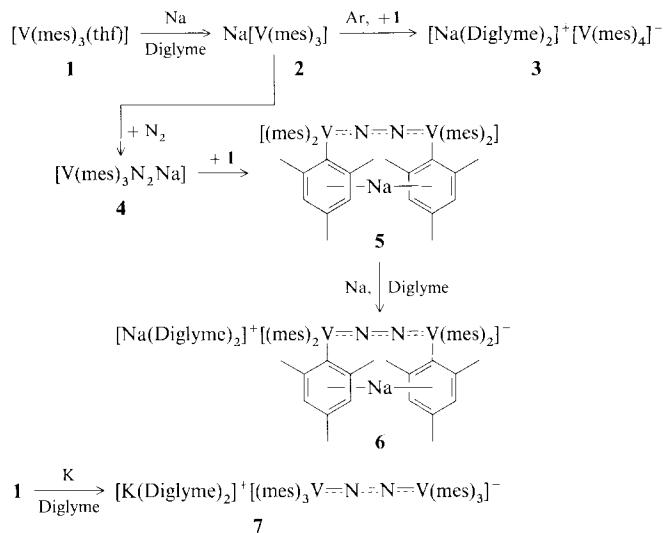
Die Reduktion homoleptischer Alkyl- und Arylmetallverbindungen sollte sehr reaktive, niedervalente, bifunktionelle Ionenpaare liefern, die ausschließlich σ -Donorliganden koordinieren, die die Elektronendichte am Metallatom nicht ausgleichen können. Ausgehend von dieser Überlegung haben wir die Aktivierung von Distickstoff durch frühe Übergangsmetalle untersucht und berichten hier über vorläufige Ergebnisse aus der Vanadium-Stickstoff-Chemie. Dieses Forschungsgebiet ist aus unterschiedlichen Gründen von großem Interesse: Erstens hat das erste, gut untersuchte, bifunktionelle System zur Umwandlung von N_2 in NH_3 und N_2H_4 ein $\text{V}^{\text{II}}/\text{Mg}^{\text{II}}$ -Zentrum^[1, 2]; zweitens wurde vor wenigen Jahren eine Vanadium enthaltende Nitrogenase entdeckt^[3]; drittens sind die entsprechenden Vanadium-Modellverbindungen sehr selten^[4]. In einigen wichtigen Reak-

[*] Prof. Dr. C. Floriani, Dr. R. Ferguson, Dr. E. Solari
Section de Chimie, Université de Lausanne
Place du Château 3, CH-1005 Lausanne (Schweiz)
Prof. Dr. A. Chiesi-Villa, Dr. C. Rizzoli
Istituto di Strutturistica Chimica
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR
Università di Parma

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique (Grant-Nr. 20-28470.90) und von Ciba-Geigy SA (Basel, Schweiz) gefördert. Wir danken Professor C. Fiorani (I. T. S. E., Rom, Italien) für die Durchführung der magnetischen Messungen.

tionen konnten niedervalente homoleptische Aryleisenverbindungen zur Reduktion von Distickstoff verwendet werden; allerdings konnte bislang keiner dieser Distickstoff-eisenkomplexe eindeutig identifiziert werden^[5].

Die Reduktion von $[\text{V}(\text{mes})_3(\text{thf})]$ **1**^[6] ($\text{mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) mit Alkalimetallen führt zu den in Schema 1 gezeigten Verbindungen. Wird **1** mit Na unter Argon umgesetzt, so erhält man **3**. Die reduzierte Verbindung **2** reagiert ebenfalls zu **3**, wenn nicht genügend N_2 vorhanden ist. Wird Komplex **1** jedoch in Gegenwart von N_2 reduziert, bildet sich nahezu quantitativ (97 %) **6**. Die schrittweise Bildung von **6** über das Ionenpaar **4** sowie Komplex **5** wird hauptsächlich durch das Ergebnis der Reduktion von **1** mit Kalium nahegelegt.



Schema 1. Reduktion von **1** mit Natrium und Kalium. Diglyme = $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$.

Die Reaktion von **1** mit Kalium ergibt Komplex **7** in guter Ausbeute (68 %), der mit Natrium nicht zu dem erwarteten, zu **6** analogen Komplex reduziert werden kann. Führt man die Reduktion von **1** mit lediglich 0.5 Äquivalenten Na durch, so ist dennoch **6** das Produkt. Daß das Ionenpaar **4** in Gegenwart von Sauerstoffdonoren, beispielsweise Diglyme, wesentlich stabiler ist als ein analoges Kalium-Zwischenprodukt und daß auch die Reduktion der Neutralverbindung **5** viel leichter erfolgt als die des Anions von **7**, ist erwartungsgemäß.

Einige der oben genannten Hypothesen werden durch die röntgenographisch ermittelten Strukturen von **3**, **6** und **7** untermauert, wobei hier nur die Struktur des Anions von **6** diskutiert wird (Abb. 1)^[7]. Das Anion ist, kristallographisch bedingt, C_2 -symmetrisch. Der V-N-Abstand [1.763(15) Å] ist sehr kurz und deutet auf einen Mehrfachbindungscharakter hin, während die N-N-Bindung [1.280(21) Å] gegenüber derjenigen in freiem N_2 signifikant verlängert ist [1.0968 Å]. In den wenigen bislang bekannten Distickstoffvanadiumkomplexen^[4], **6** und **7** eingeschlossen, unterscheiden sich die Bindungsverhältnisse zum Distickstoffliganden; die Beschreibung der V-N₂-Bindungen kann von kovalent bis zu sehr stark polarisiert reichen. Das Na^+ -Ion des Anions von **6** ist in einen Hohlraum eingelagert, der durch die zwei aufeinander zugekippten Phenylringe und den N_2 -Liganden gebildet wird. Die Struktur des Anions von **6** ähnelt sowohl der des vermuteten Zwischenprodukts in Shilovs et al. V^{II}/Mg^{II}-System^[11] als auch derjenigen von **7**^[8] und untermauert die Reduktion von N_2 .

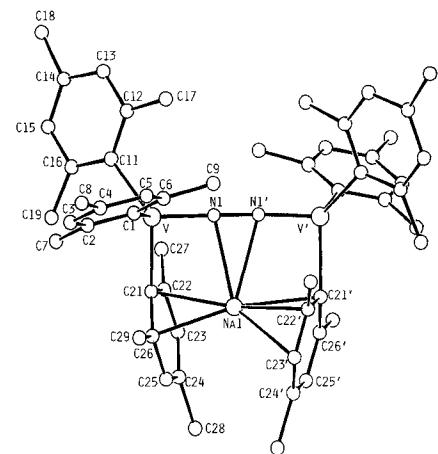


Abb. 1. Struktur des Anions von **6** im Kristall (SCHAKAL). Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: V-C1 2.131(5), V-C11 2.176(17), V-C21 2.179(17), V-N1 1.763(15), N1-N1' 1.280(21), Na1-N1 2.55(3), Na1-N1' 2.63(3), Na1-C21 2.59(4), Na1-C26 2.49(4), Na1-C21' 2.50(4), Na1-C22' 2.35(4), Na1-C23' 2.56(3); C11-V-C21 118.5(7), C1-V-C21 114.7(7), C1-V-C11 106.2(7), N1-V-C21 91.5(7), N1-V-C11 119.2(8), N1-V-C1 106.1(11), V-N1-N1' 174.1(25). Symmetrieeoperationen: gestrichen = $-x, y, -0.5 z$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die fehlgeordnete Na1'-Lage weggelassen.

Die Komplexe **6** und **7** haben unerwartete magnetische Eigenschaften^[4c, 9], die auf den Reduktionsgrad des N_2 -Liganden sowie auf die formale Oxidationsstufe des Metallatoms schließen lassen. Die Koordination von N_2 verändert normalerweise nicht die magnetischen Eigenschaften des Vanadium-Ions^[4c]; die magnetischen Messungen (bei 293 K) der Komplexe **6** und **7** lieferten jedoch nicht die einem d^3 - d^3 -bzw. d^3 - d^2 -System entsprechenden magnetischen Momente. Komplex **6** hat ein magnetisches Moment von 1.69 μ_{B} pro Vanadiumatom, d. h. zwei ungepaarte Elektronen, während **7** mit $\mu_{\text{eff}} = 1.83 \mu_{\text{B}}$ ein einziges ungepaartes Elektron pro zwei Vanadiumatomen enthält. Diese reduzierten magnetischen Momente können entweder aus einer starken Kopplung der Elektronen der beiden Vanadiumatome über die N_2 -Brücke resultieren oder aus einem Wechsel der Oxidationsstufe des Vanadiumatoms. Daß die Elektronendichte in der N_2 -Einheit erhöht ist, wird zusätzlich durch die Ergebnisse von Protonierungen von **6** und **7** gestützt. Die Reaktion von **6** mit 0.1 M HCl ergab in mehreren Experimenten recht ähnliche Ergebnisse, deren Mittelwerte für den Gehalt an verbrückendem N_2 sich zu N_2 (49 %), N_2H_4 (36 %) und NH_3 (11 %) berechnen, während die entsprechenden Werte für **7** N_2 (70 %), N_2H_4 (22 %) und NH_3 (7 %) sind^[10].

Experimentelles

3: Ein großer Überschuß an Natrium-Sand (0.430 g, 18.7 mmol) wurde unter Argon zu einer Lösung von **1** (4.089 g, 8.49 mmol) in Diglyme (200 mL) gegeben; anschließend wurde 2 h gerührt. Das braune Filtrat wurde im Vakuum auf 50 mL eingeengt und ergab nach Abkühlen auf 0 °C einen mikrokristallinen Feststoff, der aus heißem Diglyme umkristallisiert wurde. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{NaO}_6\text{V}$; $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \mu_{\text{B}}$ bei 293 K.

6: Man gab Diglyme (200 mL) und **1** (3.277 g, 6.82 mmol) in einen 1 L-Rundkolben. Nach Abkühlen auf -5°C wurden Na-Kügelchen (durchschnittlicher Durchmesser 1.2 mm; 0.142 g, 6.18 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde im geschlossenen Kolben unter 1–2 atm N_2 14 h bei -5°C und dann 4 h bei Raumtemperatur heftig gerührt. Das schwarze mikrokristalline Produkt (97 %, extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich, pyrophor) wurde aus heißem Benzol (ca. 60 °C) umkristallisiert. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{72}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_6\text{V}_2$; die Reaktion von **6** mit Iod in THF ergab 98 % des erwarteten N_2 -Gehalts.

7: Analog zur Synthese von **6** [100 mL Diglyme, 4.29 g (8.92 mmol) **1**, eine Kaliumkugel von 0.42 g (10.8 mmol); der Überschuß wurde am Ende der Reaktion entfernt], Ausb. 68 %. Korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{66}\text{H}_{94}\text{KN}_2\text{O}_6\text{V}_2$; der N_2 -Gehalt wurde mit Iod bestimmt und lag bei 95 % des Erwartungswerts. Protonierung von **6** und **7**: Ein 250 mL-Rundkolben wurde mit 100 mL 0.1 M HCl beschickt und danach mit N_2 entgast. Eine dünnwandige, die jeweilige

Substanz (0.5–1.0 g) enthaltende Glasampulle wurde in den Kolben gegeben und dieser mit einer Vorrichtung zur Messung des entstehenden Gasvolumens verbunden. Die Ampulle wurde durch Röhren zerbrochen und das Volumen des entstehenden N_2 -Gases gemessen. Die typischerweise hellblaue Lösung dieser Zersetzungsreaktion wurde zur Abtrennung von Glasscherben filtriert. Die Lösung wurde photometrisch mit Kovacs-Reagenz [11] auf H_2NNH_2 untersucht ($\mu = 42$ nm, Kontroll- $\mu = 482$ nm). Die Lösung des Zersetzungsprodukts wurde anschließend über KOH in einen 0.1 M HCl enthaltenden Kolben destilliert. Diese Destillation beseitigte H_2NNH_2 und setzte gleichzeitig NH_3 frei. Das Destillat wurde mit Nesslers-Reagenz [12] photometrisch analysiert ($\mu = 524$ nm).

Eingegangen am 29. Oktober 1992 [Z 5656]

- [1] N. T. Denisov, O. N. Efimov, N. I. Shuvalova, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *Zh. Fiz. Khim.* **1970**, *44*, 2694; A. Shilov, N. Denisov, O. Efimov, N. Shuvalova, N. Shuvalova, A. Shilova, *Nature (London)* **1971**, *231*, 460; N. P. Luneva, L. A. Nikanova, A. E. Shilov, *Kinet. Katal.* **1980**, *21*, 1041.
- [2] S. I. Zones, T. M. Vickery, J. G. Palmer, G. N. Schrauzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1289; G. N. Schrauzer, N. Strampach, L. A. Hughes, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2184; G. N. Schrauzer, M. R. Palmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2659; S. I. Zones, M. R. Palmer, J. G. Palmer, J. G. Doemeny, G. N. Schrauzer, *ibid.* **1978**, *100*, 2113.
- [3] P. E. Bishop, D. M. L. Jarlenski, D. R. Hetherington, *J. Bacteriol.* **1982**, *150*, 1244; R. L. Robson, R. R. Eady, T. H. Richardson, R. W. Miller, M. Hawkins, J. R. Postgate, *Nature (London)* **1986**, *322*, 388; J. M. Arber, B. R. Dobson, R. R. Eady, P. Stevens, S. S. Hasnain, C. D. Garner, B. E. Smith, *ibid.* **1986**, *325*, 372; G. N. George, C. L. Coyle, B. J. Hales, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4057; J. E. Morningstar, B. J. Hales, *ibid.* **1987**, *109*, 6854.
- [4] a) D. Rehder, C. Woitha, W. Priebisch, H. Gailus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 364; b) C. Woitha, D. Rehder, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1438; c) J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6878; d) G. J. Leigh, R. Prieto-Alcon, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 921.
- [5] a) A. E. Shilov, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 213, zit. Lit.; b) T. A. Bazhenova, L. M. Kachapina, A. E. Shilov, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *428*, 107; c) A. E. Shilov in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 233.
- [6] S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 886.
- [7] Daten zur Kristallstrukturanalyse von **6**, $C_{54}H_{66}N_2NaV_2 \cdot C_{12}H_{28}NaO_6 \cdot C_6H_6$, $M_r = 1237.5$, orthorhombisch, Raumgruppe C222₁, $a = 11.823(4)$, $b = 21.651(2)$, $c = 28.696(6)$ Å, $V = 7346(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.119$ g cm⁻³, $Cu_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å), $\mu(Cu_K\alpha) = 26.24$ cm⁻¹, Kristallgröße $0.16 \times 0.26 \times 0.35$ mm. Für 851 unabhängige Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], die auf einem Diffraktometer vom Typ Rigaku AFC6S im Bereich $5 < 2\theta < 120^\circ$ (mit Absorptionskorrektur) gemessen wurden, liegt der R -Wert derzeit bei 0.081 ($R = 0.093$ für das falsche Enantiomorph). Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst. Der niedrige Prozentsatz beobachteter Reflexe und die sich daraus ergebende geringe Genauigkeit der Analyse könnten mit der intrinsisch geringen Streukraft des Kristalls wegen des Vorliegens dreier unterschiedlicher Moleküle zusammenhängen. Nur die Vanadium-, Stickstoff- und Sauerstoffatome sowie das nicht fehlgeordnete Natriumatom Na2 wurden anisotrop verfeinert. Na1 ist statistisch auf zwei bezüglich einer zweizähligen Achse symmetrieabhängigen Positionen verteilt. Alle Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen fixiert und ihr Streubetrag in die letzte Verfeinerung miteinbezogen ($U_{\text{iso}} = 0.12$ Å²). Die Messung der Friedel-Paare hätte eine höhere Überbestimmung und kleinere Standardabweichungen auf alle Parameter ergeben. Allerdings ermöglicht die Gegenwart eines Elementes mit einer bemerkenswerten anomalen Dispersion bezüglich der $Cu_K\alpha$ -Strahlung (Vanadium) in der Struktur die Bestimmung der absoluten Struktur mit einem hohen Maß an Sicherheit; darauf weisen die R -Werte der Verfeinerung, die an beiden Enantiomeren durchgeführt wurde, hin: $R = 0.081$, $R_G = 0.083$ bzw. $R = 0.093$, $R_G = 0.094$ (W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 502). Alle Berechnungen wurden mit dem Programm SHELX-76 durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Vorläufige Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von 7.
- [9] a) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589, zit. Lit.; b) R. A. Henderson, J. Leigh, C. J. Pickett, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1983**, *27*, 197; c) *New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation* (Hrsg.: J. Chatt, L. M. da Camara Pina, R. L. Richards), Academic, New York, **1980**.
- [10] Zur Protonierung metallgebundenen Distickstoffs siehe: G. J. Leigh, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177, zit. Lit.; Lit. [4a,d], [5c], [1] und [2].
- [11] L. C. Thomas, G. J. Chamberlain, *Colorimetric Chemical Analytical Methods*, 9. Aufl., Wiley, New York, **1980**, S. 193.
- [12] *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5. Aufl., Longman, London, **1989**, S. 679.

Strukturvergleich zwischen dem diamagnetischen $[W(O-4-Me-C_6H_4)_2Cl_2(PMePh_2)_2]$ und verwandten paramagnetischen 2,6-Diphenylphenoxido-Komplexen: sterische Einflüsse auf π -Bindung und elektronische Struktur **

Von Lauren M. Atagi und James M. Mayer*

Sterisch anspruchsvolle Liganden sind in der modernen Anorganischen und Metallorganischen Chemie immer wichtiger geworden. Sperrige Phospane^[1], Alkyl-, Aryl-^[2], Cyclopentadienyl-^[3], Alkoxid-^[4], Aryloxid-^[5], Amid-^[6] und Imidgruppen^[7], um nur einige zu nennen, wurden bereits als Liganden bei der Hydrierung von Kohlenmonoxid und Arenen^[3–5], in wohldefinierten Olefinmetathese-Katalysatoren^[7] und bei der Untersuchung von Mehrfachbindungen zwischen schwereren Hauptgruppenelementen^[2] eingesetzt. Sperrige Gruppen werden üblicherweise aufgrund ihrer sterischen Eigenschaften gewählt, sie können aber auch einen deutlichen elektronischen Einfluß ausüben. Beispielsweise ist $\eta^5-C_5Me_5$ (Cp^*) wegen der fünf Methylgruppen ein viel stärkerer Elektronendonatorligand als $\eta^5-C_5H_5$ (Cp)^[8]. Wir beschreiben nun an Wolfram(IV)-Aryloxidokomplexen des Typs $[W(OAr)_2Cl_2(PR_3)_2]$, wie sich ein sperriger und ein sterisch nicht gehinderter Ligand elektronisch unterschiedlich auswirken können. Bei Verwendung des kleinen *para*-Kresolatoliganden bildet sich eine kurze W-OAr-Bindung, während für den großen 2,6-Diphenylphenoxidoliganden die Annäherung schwieriger ist, so daß eine schwächere W-O- π -Bindung resultiert. Infolgedessen sind die Bindungslängen der beiden Komplexe sehr unterschiedlich, und, was höchst interessant ist, sie haben unterschiedliche elektronische Grundzustände.

Die Phenoxido- und Kresolatokomplexe **1a** bzw. **1b** wurden aus $[WCl_2(PMePh_2)_4]$ und Phenol bzw. Kresol hergestellt^[9]. Die spektroskopischen und analytischen Daten bele-

$[W(OPh)_2Cl_2(PMePh_2)_2]$ **1a**

$[W(O-4-CH_3-C_6H_4)_2Cl_2(PMePh_2)_2]$ **1b**

gen eindeutig die Zusammensetzung der Produkte und ihren Diamagnetismus. Die 1H -, ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren sind mit all-*trans*(D_{2h})- und *trans-cis-cis*(C_{2v})-Strukturen in Einklang. Wir gaben anfangs dem zweiten Strukturvorschlag den Vorzug, da die ähnlichen Komplexe **2** mit 2,6-Diphenylphenoxidoliganden nach einer Arbeit von Rothwell et al.^[5a] die all-*trans*-Konfiguration aufweisen und paramagnetisch sind (Kontaktverschiebung in den 1H -NMR-Spektren).

$[W(O-2,6-Ph_2-C_6H_3)_2Cl_2(PMe_2Ph)_2]$ **2a**

$[W(O-2,6-Ph_2-C_6H_3)_2Cl_2(PMePh_2)_2]$ **2b**

Wir waren daher überrascht, als eine Röntgenstrukturuntersuchung von **1b**^[10] für dieses die all-*trans*-Geometrie ergab (Abb. 1). Sowohl die Kristalle von **1b** als auch die von **2a** enthalten isolierte Moleküle mit nahezu idealer oktaedrischer Symmetrie. Die *trans*-Winkel in **1b** betragen 177.5(3)

[*] Prof. J. M. Mayer, Dr. L. M. Atagi

Department of Chemistry BG-10, University of Washington
Seattle, WA 98185 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert. Wir danken P. Farrall für seine Mitarbeit.