

Tabelle 3. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1a**, **b** und **2a**, **b** [a].

(+)-**1a** und (-)-**1a**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta$  = 7.41 (m, 1H), 7.23–7.39 (m, 1H), 7.00–7.21 (m, 2H), 5.00 (br, 1H), 4.30 (m, 2H), 4.22 (dd,  $J$  = 5.0, 11.4 Hz, 1H), 3.67–3.75 (m, 2H), 3.00 (m, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 155.5, 131.3, 129.4, 121.6, 118.5, 117.3, 72.8, 65.2, 57.3, 40.7; HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  ( $M^+$ ) 177.0790, gef. 177.0787.

(+)-**1b** und (-)-**1b**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.38 (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 4.90 (br, 1H), 4.50 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 1H), 4.20 (dd,  $J$  = 5, 9 Hz, 1H), 3.82 (dd,  $J$  = 7.8, 12 Hz, 1H), 2.52 (m, 1H), 1.44 (s, 3H), 1.29 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 155.1, 131.0, 129.2, 121.4, 119.2, 117.1, 84.8, 63.5, 57.7, 48.1, 28.6, 21.3; HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  205.1103, gef. 205.1099.

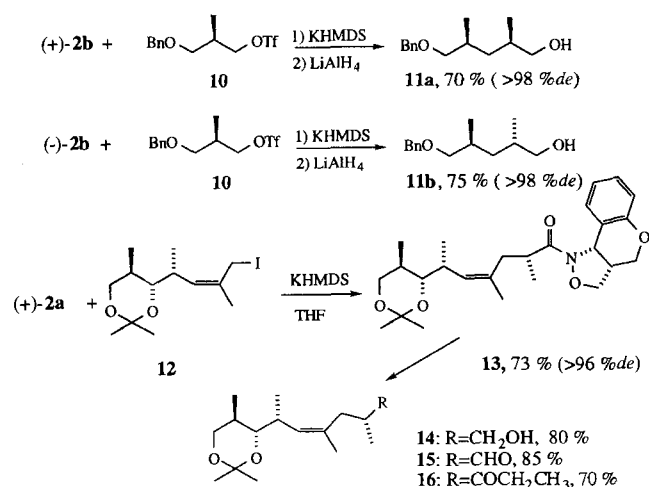
(-)-**2a**:  $[\alpha]_D^{20}$  = -293 ( $c$  = 1.40 in  $\text{CHCl}_3$ ); (+)-**2a**:  $[\alpha]_D^{20}$  = +294 ( $c$  = 1.06 in  $\text{CHCl}_3$ ). Schmp.  $76-77^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol):  $\nu_{\text{max}}$  = 1660  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.67 (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 5.44 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 4.30 (dd,  $J$  = 4.8, 11.3 Hz, 1H), 4.00 (m, 2H), 3.86 (dd,  $J$  = 9, 11.3 Hz, 1H), 3.15 (m, 1H), 2.40–2.60 (m, 2H), 1.18 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.5, 154.9, 131.5, 128.9, 122.1, 121.8, 116.9, 71.4, 65.3, 52.3, 40.4, 26.1, 8.6; HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  233.1052, gef. 233.1052.

(-)-**2b**:  $[\alpha]_D^{20}$  = -267 ( $c$  = 1.09 in  $\text{CHCl}_3$ ); (+)-**2b**:  $[\alpha]_D^{20}$  = +267 ( $c$  = 1.03 in  $\text{CHCl}_3$ ). Schmp.  $73-74^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol):  $\nu_{\text{max}}$  = 1665, 1580  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.84 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 5.42 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 4.27 (dd,  $J$  = 5, 11.3 Hz, 1H), 3.81 (t,  $J$  = 10.8 Hz, 1H), 2.40–2.70 (m, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.18 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 177.7, 154.6, 132.1, 128.8, 122.0, 121.9, 116.6, 84.3, 64.6, 53.6, 46.8, 26.6, 25.4, 19.7, 8.7. HRMS (EI):  $m/z$  ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  261.1316, gef. 261.1316.

[a] HRMS (EI) = Hochauflösungsmassenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionisation.

drid (DIBAL-H, 1.1 Äquiv.) in THF ( $0^\circ\text{C}$ , 3 h) bzw. Grignard-Reagentien (3.0 Äquiv.) in THF ( $-20 \rightarrow 0^\circ\text{C}$ , 4–5 h).

Die Umformungen von **10** in **11a** und **11b**<sup>[11]</sup> sowie von **12** in **14**, **15** und **16** über **13**<sup>[12]</sup> (Schema 3), die wichtige Schritte in



Schema 3. Einige Beispiele, um die Anwendbarkeit von Isoxazolidin-Auxiliaren zu illustrieren.

unserer Synthese von Polyketid-Naturstoffen sind, illustrieren die Anwendbarkeit der hier beschriebenen chiralen Isoxazolidine am besten.

Eingegangen am 25. Oktober 1994 [Z 7431]

**Stichworte:** Alkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Isoxazolidine

[1] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Marthre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737.

[2] W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5603.

[3] Siehe beispielsweise S. E. Drewes, D. G. S. Malissar, G. H. O. Roos, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2663, zit. Lit.

[4] a) M. Larcheveque, E. Ignatova, T. Luvigny, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 5; b) A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, J. L. Gleasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9361.

[5] Oppolzer et al. beschrieben eine Synthese von ( $\pm$ )-**1a** (W. Oppolzer, K. Keller, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1117), die von uns wesentlich verbessert wurde. Siehe auch B. S. Orlek, P. G. Sammes, D. J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1412.

[6] Eine Lösung von ( $\pm$ )-**1a** (15 g) und (+)-10-Camphersulfonsäure (23 g) in Aceton (200 mL) lieferte nach sechs Umkristallisationen das (+)-Salz,  $[\alpha]_D^{20}$  = +61.5 ( $c$  = 1.10 in MeOH), und das (-)-Salz,  $[\alpha]_D^{20}$  = -13.6 ( $c$  = 1.15 in MeOH), in 80 bzw. 70 % Ausbeute. Es muß erwähnt werden, daß die Salze von (+)-**1a** und (-)-**1a** abwechselnd aus der selben Lösung kristallisieren! Aus diesen Salzen gewinnt man (+)-**1a**,  $[\alpha]_D^{20}$  = +62.4 ( $c$  = 1.11 in  $\text{CHCl}_3$ ), Schmp.  $95-96^\circ\text{C}$ , und (-)-**1a**,  $[\alpha]_D^{20}$  = -62.4 ( $c$  = 1.11 in  $\text{CHCl}_3$ ), quantitativ zurück. Für die Racematspaltung von **1b** ließ man ( $\pm$ )-**1b** mit (L)-Dibenzoylweinsäureanhydrid reagieren und erhielt eine Diastereomerenmischung von Amiden, aus der das (+)-Amid durch Kristallisation aus Essigester und Hexan abgetrennt werden konnte. Einfache alkalische Hydrolyse lieferte (-)-**1b**, Schmp.  $85-86^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20}$  = -11.1 ( $c$  = 1.14 in  $\text{CHCl}_3$ ), mit 80 % Ausbeute. Optisch reines (+)-**1b**, Schmp.  $85-86^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{20}$  = +11.1 ( $c$  = 1.33 in  $\text{CHCl}_3$ ), erhielt man mit 80 % Ausbeute aus der (+)-**1b**-reichen Mutterlauge, nachdem man ( $\pm$ )-**1b** [Schmp.  $120^\circ\text{C}$ , (20 %)], das aus Ether zuerst kristallisiert, entfernt hatte.

[7] Für die Röntgenstrukturanalysen verwendete man das (+)-Salz aus **1a** und (+)-10-Camphersulfonsäure sowie ein Aldol-Addukt von (+)-**2b**. Die absolute Konfiguration des Diols, welches sich vom Aldol-Addukt ableitet, ist bekannt. Detaillierte Informationen werden in einem ausführlichen Artikel veröffentlicht.

[8] a) F. M. Cordero, A. Brandi, F. DeSarlo, G. Viti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1047; b) R. V. Hoffman, N. K. Nayyar, W. Chen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2355.

[9] D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. J. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5290.

[10] T. D. Penning, S. D. Djuric, R. A. Haack, V. J. Kalish, M. Miyashiro, B. Rowell, S. S. Yu, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 307.

[11] M. R. Hale, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1643.

[12] S. A. Filla, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, **1994**.

[13] a) S. Terashima, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 1953; b) L. E. Overman, L. A. Robinson, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 368; c) M. A. Brimble, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1035; d) P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* **1935**, *110*, 299.

[14] a) M. V. Rangaishenvi, B. Singaram, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3286; b) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Chem. Lett.* **1987**, 2037.

## Reaktion eines Vanadium(III)-amids mit $\text{H}_2$ : Isolierung und Charakterisierung eines mehrkernigen, gemischtvalenten Polyhydrido/Nitrido-Komplexes\*\*

Pietro Berno und Sandro Gambarotta\*

Die Hydrogenolyse einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch molekularen Wasserstoff,  $\text{H}_2$ , bei der ein Metallhydrid und ein Kohlenwasserstoff gebildet werden, ist eine grundlegende Reaktion in der Organometallchemie der Übergangselemente<sup>[1]</sup>, in der Katalyse<sup>[2]</sup> und in der metallvermittelten organischen Synthese<sup>[3]</sup>. Im Gegensatz dazu ist über die Reaktion von  $\text{H}_2$  mit M-X-Bindungen (X = Heteroatom)<sup>[4]</sup> sehr wenig bekannt, obwohl sich für diese Reaktion viele Einsatzmöglichkeiten auf dem Gebiet der Katalyse abzeichnen. Als Katalysatoren werden dabei nahezu ausschließlich Verbindungen mit späten Übergangsmetallen erprobt. Frühe Übergangsmetalle wurden dagegen erfolgreich zur Beschleunigung einer großen Zahl organischer

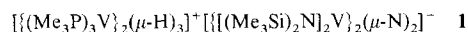
\* Prof. Dr. S. Gambarotta, P. Berno  
Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Kanada)  
Telefax: Int. + 613/562-5170

\*\* Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada gefördert.

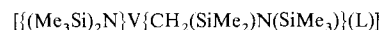
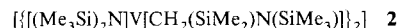
Reaktionen eingesetzt, unter anderem Insertionen<sup>[5]</sup>, reduktive Kupplungen<sup>[6]</sup>, Hydroaminierungen<sup>[7]</sup>, Cyclisierungen<sup>[8]</sup>, Hydrosilylierungen<sup>[9]</sup>. Daher würde die Möglichkeit, Bindungen zwischen frühen Übergangsmetallen und Heteroatomen wie Phosphor, Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff mit H<sub>2</sub> zu spalten, sicherlich neue und interessante Perspektiven erschließen.

Verbindungen mit niedervalentem Vanadium sind besonders vielversprechend, da dieses frühe Übergangsmetall ein wichtiger Bestandteil einiger Metalloenzyme ist<sup>[10]</sup> und in einigen vielversprechenden Reaktionen wie der katalytischen Hydrierung von N<sub>2</sub> eine Rolle spielt<sup>[11]</sup>. Besonders bemerkenswert ist, daß diese Reaktion durch in situ erzeugtes V<sup>II</sup>-Hydrid oder V<sup>II</sup>-Brenzcatechinat in Verbindung mit protischen Cokatalysatoren beschleunigt wird. Diese Beobachtungen in Verbindung mit der Entdeckung, daß anionische organische Liganden mit Amidgruppen H<sub>2</sub> von der Alkylamidgruppe auf ein Substrat übertragen können, wobei Metallacyclobutane und Olefinfunktionen gebildet werden<sup>[12]</sup>, hat uns dazu bewogen, die Reaktivität der V-N-Bindung einer neuen Serie von V<sup>III</sup>-Amiden gegenüber H<sub>2</sub> zu untersuchen.

Wir beschreiben hier die Hydrogenolyse eines Amid-stabilisierten Vanadacyclobutans, bei dem der präzedenzlose gemischtvalente Komplex **1** aus einem Trihydridodivanadium-Komplekation und einem Nitridodivanadium-Komplexanion gebildet wird.



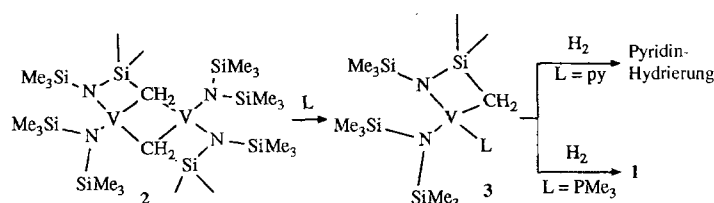
Die Reaktion des zweikernigen Komplexes **2**<sup>[13]</sup> entweder mit Pyridin oder PMe<sub>3</sub> führt unter Spaltung der zweikernigen Struktur zum entsprechenden Monomer **3a**<sup>[14]</sup> bzw. **3b**. Ob-



**3a**: L = Pyridin

**3b**: L = PMe<sub>3</sub>

wohl die Spaltung der dimeren Struktur keinen Einfluß auf die Stabilität der viergliedrigen Metallacyclobutan-Einheit hat, hat sie entscheidende Auswirkungen auf die Reaktivität<sup>[15]</sup>. Während die Reaktion von **2** mit H<sub>2</sub> nur zu nicht charakterisierbaren Produkten führt, kommt es bei der Reaktion von **3a** mit H<sub>2</sub> in einem Autoklaven bei einem Druck von 60 atm und bei Raumtemperatur zu erwarteter Hydrogenolyse der V-C-Bindung und zusätzlich zur stereoselektiven Hydrierung des Pyridinrings<sup>[14]</sup>. Die Reaktion mit dem PMe<sub>3</sub>-Komplex **3b** führte bei gleichen Reaktionsbedingungen in mäßiger, aber reproduzierbarer Ausbeute (45%) zur neuen Verbindung **1** (Schema 1). Der Komplex wurde in Form von tiefbraunen, sehr luftempfindlichen Kristallen aus Hexan isoliert. Die Formel mußte aus den Daten der Elementaranalyse abgeleitet werden, da das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wegen des Paramagnetismus ( $\mu_{\text{eff}} = 3.27 \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit) keine Aussage erlaubt. Die Postulierung dreier hydridischer Wasserstoffatome im Komplex wurde auch durch die Entwicklung von drei Äquivalenten H<sub>2</sub> bei einem Zersetzungs-



Schema 1.

experiment mit sieben Äquivalenten HCl in einem geschlossenen Gefäß, das mit einer Töpler-Pumpe verbunden war, gestützt, wobei die entstandene Gasmischung anschließend gaschromatographisch untersucht wurde. Die Anwesenheit zweier Nitridoliganden wurde durch die Bildung von NH<sub>3</sub> bei der Hydrolyse nachgewiesen. Da im Bereich von 4000–2900 cm<sup>-1</sup> keine IR-Banden gefunden wurden, konnte ausgeschlossen werden, daß es sich bei den Nitridoliganden um NH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen handelt.

Die Struktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abb. 1)<sup>[16]</sup>. Der Komplex ist aus zwei diskreten Einheiten  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{V}]_2(\mu\text{-H})_3^+$  und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{V}_2(\mu\text{-N})_2^-$  zusammengesetzt. Die erste Einheit

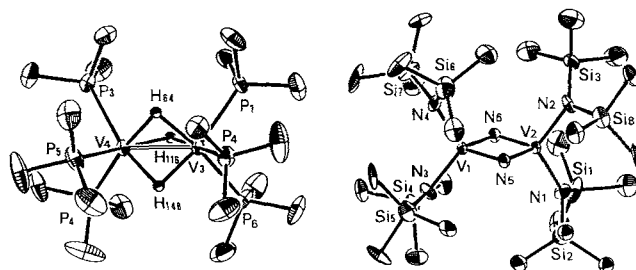


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP-Darstellung). Links ist das Kation, rechts das Anion gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: V1-V2 2.583(1), V1-N5 1.769(5), V1-N6 1.776(4), V2-N5 1.771(4), V2-N6 1.776(4), N5...N6 2.420(3), V2-N1 1.965(5), V2-N2 1.958(5), N1-V2-N2 114.1(2); N1-V2-N5 112.6(2), N1-V2-N6 112.5(2), V2-N1-Si1 118.5(3), V2-N1-Si2 121.2(3); V3-V4 2.399(1), V3-P1 2.514(2), V3-P4 2.505(2), V3-P6 2.498(2), V3-H64 1.88(2), V3-H116 1.77(7), V3-H148 1.79(2); P1-V3-P4 96.68(6), P1-V3-P6 96.48(7), P4-V3-P6 98.13(7), P1-V3-H116 87.0(2), P4-V3-H116 170.0(2), P6-V3-H116 91.0(2).

ist zweikernig mit zwei oktaedrisch koordinierten Vanadiumatomen, die über drei Hydridoliganden verbrückt werden (V3-H116 = 1.77(7) Å, V3-H64 = 1.88(2) Å, V3-H148 = 1.79(2) Å, V4-H64 = 1.87 Å, V4-H116 = 1.90(2) Å, V4-H148 = 1.78(2) Å) und die in der gleichen flächenverknüpften bioktaedrischen Struktur angeordnet sind wie das Kation  $[(\text{THF})_3\text{V}]_2(\mu\text{-Cl})_3^+$ <sup>[17]</sup>. Die V-V-Bindungslänge (V3-V4 = 2.399(1) Å) liegt eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung nahe (entweder partielle V-V-Einfachbindung oder magnetischer Austausch). Die zweite Einheit ist ebenfalls zweikernig und wird von zwei Vanadiumatomen gebildet, die jeweils ein verzerrtes Tetraeder als Koordinationspolyeder aufweisen; beide Polyeder sind über eine gemeinsame Ecke miteinander verknüpft. Der V-N-Abstand, der für ein verbrückendes Stickstoffatom beachtlich kurz ist, ist in Übereinstimmung mit einer partiellen V-N-Mehrfachbindung<sup>[18]</sup>. Das V<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Gerüst ist planar mit einem kurzen V...V-Abstand (V1...V2 = 2.583(1) Å). Die Strukturparameter ähneln sehr denen des kürzlich untersuchten Dimers  $[(\text{Cp}^*\text{V}(\text{N})\text{Cl})_2]$  [ $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ]<sup>[19]</sup>. Aufgrund des großen N...N-Abstands (N...N = 2.420(3) Å) kann ausgeschlossen werden, daß es sich bei dieser Einheit in Wirklichkeit um einen gemischtvalenten Vanadiumkomplex mit side on gebundenem Distickstoff handelt<sup>[20]</sup>. Die kationische Einheit ist eines der seltenen Beispiele für eine Polyhydridovanadium-Struktur<sup>[21]</sup>.

Die Oxidationszahl der vier Vanadiumatome konnte durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität nicht eindeutig bestimmt werden. Auch schlugen Versuche fehl, neue Spezies durch Kationen- oder Anionenaustausch zu erhalten; dabei entstanden nur extrem luftempfindliche, nicht aufarbeitbare Öle. Die strukturelle Ähnlichkeit der Hydrideinheit mit  $[(\text{THF})_3\text{V}]_2(\mu\text{-Cl})_3^+$ <sup>[17]</sup> und dem erst kürzlich kristallographisch charakterisierten  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{V}]_2(\mu\text{-Cl})_3^+ \text{Cl}^-$ <sup>[22]</sup> läßt

es sehr wahrscheinlich erscheinen, daß die Einheit  $[(\text{Me}_3\text{P})_3\text{V}]_2(\mu\text{-H})_3$  zweiwertiges Vanadium enthält und kationisch ist. Das hohe magnetische Moment läßt darauf schließen, daß diese Einheit trotz des kurzen V-V-Abstandes vermutlich paramagnetisch ist. Die Hydridoereinheit wird zweifelsfrei durch Hydrogenolyse sowohl der V-CH<sub>2</sub>- als auch der V-[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Bindungen gebildet, da große Mengen an (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NH im GC-MS der Reaktionsmischung gefunden wurden. Da keine Spuren von Methan oder Silanen (Me<sub>3</sub>SiH, Me<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub>) in der Reaktionsmischung gefunden wurden, ist es wenig wahrscheinlich, daß die zwei verbrückenden Nitridoliganden Produkt der Hydrogenolyse der N-Si-Bindung sind. Diese Ligandengruppen könnten durch Reduktion von Distickstoff entstanden sein, der entweder im Autoklaven oder während der Aufarbeitung vorhanden war. Im Übereinstimmung damit führten Reaktion, die unter N<sub>2</sub>-Ausschluß durchgeführt wurden, zu nicht aufarbeitbaren und pyrophoren Ölen.

Der Umsetzung von vier Molekülen **3b** (das ein V<sup>III</sup>-Zentrum enthält) zu einem Molekül **1** (mit zwei V<sup>II</sup>-, einem V<sup>IV</sup>- und einem V<sup>V</sup>-Zentrum) impliziert eine Disproportionierung unter Verlust eines Elektrons. Die restlichen fünf Elektronen, die für die Sechs-Elektronen-Reduktion von Distickstoff notwendig sind, werden durch die Oxidation von 2.5 Molekülen H<sub>2</sub> geliefert. Dadurch entstehen fünf der acht Wasserstoffatome, die notwendig sind, um die vier CH<sub>2</sub>-Einheiten und die vier NR<sub>2</sub>-Gruppen bei der Bildung von vier Molekülen freien Amins zu protonieren. Die restlichen drei Protonen werden durch drei zusätzliche H<sub>2</sub>-Moleküle geliefert, wobei gleichzeitig die drei für die kationische Einheit von **1** notwendigen Hydridoliganden entstehen. Die Gesamtreaktion ist daher nach Gleichung (a) zu formulieren.



Wir arbeiten an der weiteren Aufklärung des Reaktionsmechanismus.

### Experimentelles

Zu einer violettblauen Lösung von **2** (3.5 g, 4.74 mmol) wird PMe<sub>3</sub> (14.2 mmol) gegeben. Die burgunderrote Reaktionsmischung wird in einem Autoklaven 36 h bei einem H<sub>2</sub>-Druck von 60 atm bei Raumtemperatur hydriert. Dann wird die klare braune Lösung in ein Schlenk-Gefäß überführt und 2 d unter N<sub>2</sub> gerührt, bis sich ein brauner, kristalliner Niederschlag bildet. Toluol wird im Vakuum abdestilliert und durch Hexan ersetzt, wobei sich sofort dunkelbraune Kristalle von **1** bilden (1.5 g, 45%). Kristalle, deren Qualität für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ausreichte, wurden bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung in Toluol gewonnen. Elementaranalyse: ber. (gef.) für C<sub>42</sub>H<sub>129</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>P<sub>6</sub>V<sub>4</sub> · 1/2 Toluol: C 39.37 (39.31), H 9.77 (9.69), N 6.12 (6.09). IR (Nujol, KBr):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1421(\text{sh})$ , 1030(m), 1282(m), 1241(vs), 1173(w), 1081(w), 1019(w), 951(vs), 848(vs), 786(s), 754(m), 724(m), 700(sh), 665(s), 627(m), 559(vw).  $\mu_{\text{eff}} = 2.73 \mu_{\text{B}}$  pro Formeleinheit.

Eingegangen am 24. September,  
veränderte Fassung am 18. November 1994 [Z 7349]

**Stichworte:** Hydridokomplexe · Nitridokomplexe · Vanadiumverbindungen

- [1] Beispielsweise: *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, 1982.
- [2] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley Interscience, New York, 1988; b) F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum, New York, 1990.
- [3] *Transition Metal Organometallics in Organic Syntheses Vol. 33-1/2* (Hrsg.: H. Alper), Academic Press, New York, 1976.
- [4] a) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 121, 155; b) V. V. Grushin, *Acc. Chem. Res.* 1993, 26, 279; c) J. T. Poulton, K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 3190; d) E. P. Capellani, P. A. Maltby, R. H. Morris, C. T. Schweitzer, M. R. Steele, *ibid.* 1989, 28, 4437; e) P. C. Scheller, J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 4133.

- [5] a) E. B. Coughlin, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 7606; b) L. L. Whinnery, L. M. Henling, J. E. Bercaw, *ibid.* 1991, 113, 7575; c) W. E. Piers, J. E. Bercaw, *ibid.* 1990, 112, 9402; d) G. Parkin, J. E. Bercaw, *ibid.* 1989, 111, 391; e) F. J. Berg, J. L. Petersen, *Organometallics* 1993, 12, 3890; f) G. C. Bazan, W. P. Schaefer, J. E. Bercaw, *ibid.* 1993, 12, 2126; g) D. M. Amorose, R. A. Lee, J. L. Petersen, *ibid.* 1991, 10, 2191; h) G. Erker, F. Sogna, J. L. Petersen, R. Banno, H. Grandey, *ibid.* 1990, 9, 2462.
- [6] a) L. D. Durfee, A. K. McMullen, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 1463; b) J. E. Hill, G. J. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* 1991, 10, 3428; c) J. E. Hill, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *ibid.* 1991, 10, 15; d) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *ibid.* 1993, 12, 2911.
- [7] a) T. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 4108; b) P. J. Walsh, A. M. Baranger, R. G. Bergmann, *ibid.* 1992, 114, 1708.
- [8] a) S. L. Buchwald, S. M. King, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 258; b) R. B. Grossman, W. M. Davis, S. L. Buchwald, *ibid.* 1991, 113, 2321; c) P. Rigollier, J. R. Young, L. A. Fowley, J. R. Stille, *ibid.* 1990, 112, 9441; d) G. J. Balaich, I. P. Rothwell, *ibid.* 1993, 115, 1582.
- [9] Zum Beispiel: a) F. Gauvin, J. Britten, E. Samuel, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1489; b) H. G. Woo, R. H. Heyn, D. T. Tilley, *ibid.* 1992, 114, 5698; c) H. G. Woo, J. F. Walzer, D. T. Tilley, *ibid.* 1992, 114, 7047.
- [10] a) B. J. Hales, E. E. Case, J. E. Morningstar, M. F. Dzeba, M. A. Mauterer, *Biochemistry* 1986, 25, 7521; b) R. R. Eady, *Biofactors* 1988, 1, 111; c) G. N. George, C. L. Coyle, B. J. Hales, S. P. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4057; d) J. E. Morningstar, B. J. Hales, *ibid.* 1987, 109, 6854.
- [11] N. P. Luneva, S. A. Mironova, A. E. Shilov, M. Yu. Antipin, Y. T. Struchkov, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1178; zit. Lit.
- [12] J. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6927.
- [13] P. Berno, S. Hao, R. Minhas, S. Gambarotta, *Organometallics* 1994, 13, 1052.
- [14] P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* 1994, 13, 2569.
- [15] P. Berno, S. Gambarotta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2419.
- [16] Kristalldaten von **1**: C<sub>42</sub>H<sub>129</sub>N<sub>8</sub>Si<sub>8</sub>P<sub>6</sub>V<sub>4</sub> · 1/2 Toluol, M = 1378.88, triklin,  $P1a = 18.033(3)$ ,  $b = 19.693(2)$ ,  $c = 12.464(3)$  Å,  $\alpha = 102.75(1)$ ,  $\beta = 106.58(1)$ ,  $\gamma = 80.82(1)^\circ$ ,  $V = 4115(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 1.113 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 6.84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1484$ ,  $R = 0.066$  ( $R_w = 0.085$ ) für 675 Parameter und symmetrieunabhängige Reflexe. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Lagen aller Wasserstoffatome wurden bestimmt und für die verbrückenden Wasserstoffatome verfeinert. Im Kristallgitter wurde ein halbes Toluolmolekül gefunden. Es ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Diese Fehlordnung wurde durch Aufspalten der Besetzungen der Kohlenstoffatome über zwei Positionen modelliert. Einige der Kohlenstoffatome der Trimethylsilyl-Gruppen sind über vier Positionen fehlgeordnet. 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.
- [17] a) F. A. Cotton, S. A. Duraj, M. W. Extine, G. E. Lewis, W. J. Roth, C. D. Schmulbach, W. Schwotzer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1377; b) F. A. Cotton, S. A. Duraj, L. R. Falvello, W. J. Roth, *Inorg. Chem.* 1985, 24, 4389; c) R. J. Bouma, J. H. Teuben, W. R. Beukema, R. L. Bansemer, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *ibid.* 1984, 23, 2715; K. Folting, J. C. Huffman, R. L. Bansemer, K. G. Caulton, D. L. Martin, P. D. Smith, *ibid.* 1984, 23, 4589.
- [18] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* 1992, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 955.
- [19] T. S. Haddad, A. Aistars, J. W. Ziller, N. M. Doherty, *Organometallics* 1993, 12, 2420.
- [20] a) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, M. Mylvaganam, D. H. McConville, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2782; b) K. Jonas, *Angew. Chem.* 1973, 85, 1050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 997; c) K. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 1973, 85, 1051 bzw. 1973, 12, 998; d) K. Jonas, D. J. Brauer, C. Kruger, P. J. Roberts, Y. Tasy, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 74; e) G. P. Pez, P. Appgar, R. K. Crissey, *ibid.* 1982, 104, 482; f) R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *ibid.* 1991, 113, 8986.
- [21] a) R. L. Bansemer, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, 105, 6163; b) B. Hessen, F. van Bolhuis, J. H. Teuben, J. L. Petersen, *ibid.* 1988, 110, 295; c) K. Jonas, V. Wieskamp, H. Y. Tsay, C. Kruger, *ibid.* 1983, 103, 5480.
- [22] P. Berno, S. Gambarotta, unveröffentlichte Ergebnisse.