

- [11] Verwendung von Steroiden in der molekularen Erkennung: P. Wallimann, T. Marti, A. Fürer, F. Diederich, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1567–1608.
- [12] a) J. S. Zhang, J. S. Moore, Z. F. Xu, R. A. Aguirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273–2274; b) J. S. Zhang, D. J. Pesak, J. L. Ludwick, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4227–4239; c) Z. F. Xu, M. Kahr, K. L. Walker, C. L. Wilkins, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4537–4550.
- [13] M. Julia, M. Baillargé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 639–642.
- [14] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{13}\text{C}$ -NMR- und IR-Spektren, EI-, FAB- oder MALDI-TOF-Massenspektren sowie durch Elementaranalyse oder hochaufgelöste Massenspektren charakterisiert. Für die Stäbe **4a/4b** und **19a/19b** wurden auch UV/Vis- und Fluoreszenzspektren aufgenommen.
- [15] a) M. Alami, F. Ferri, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6403–6406; b) K. Sonogashira in *Metal-catalyzed Cross-coupling reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 203–229.
- [16] R. Gardi, A. Eridi in *Protecting Groups in Steroid Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: R. Gardi, A. Eridi), Van Nostrand-Reinhold, New York, **1972**, S. 388–390.
- [17] Da **16** im Lösungsmittelgemisch für die Sonogashira-Kupplung ( $\text{PhMe}/\text{Et}_3\text{N}$ ) kaum löslich war, waren lange Reaktionszeiten erforderlich; deshalb trat die Homokupplung der endständigen Alkine **15a/15b** als Konkurrenzreaktion auf.
- [18] Q. Zhou, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602.
- [19] Für die Analyse der 1:1-Komplexe wurde das Programm Associate V. 1.6 (B. Peterson, *Dissertation*, University of California, Los Angeles, USA, **1994**) verwendet. Die Analyse der Komplexe höherer Stöchiometrie (2:1) erfolgte mit dem Programm SPECFIT V. 2.10 (R. A. Binstead, A. D. Hungerbühler, Spectrum Software Associates, Chapel Hill, USA, **1997**). Mit diesem Programm wurden die Gesamtdaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgewertet, wodurch in Fluoreszenztitrationen das gesamte Spektrum berücksichtigt wird (multiple wavelength analysis). Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen bei konstanter Konzentration des molekularen Stabs ( $c(\text{Stab}) \approx 0.1\text{--}0.2\text{ mm}$ ,  $c(\text{Dendrophan}) \approx 0.05\text{--}1\text{ mm}$ ) wurden die komplexierungsbedingten Verschiebungen der Signale von  $\text{CH}_3(18)$  und  $\text{CH}_3(19)$  sowie die  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -Signale ausgewertet. Bei den Fluoreszenztitrationen bei konstanter Konzentration des molekularen Stabs ( $c(\text{Stab}) \approx 0.01\text{--}0.02\text{ mm}$ ,  $c(\text{Dendrophan}) \approx 0.005\text{--}0.8\text{ mm}$ ) nahm die Emissionsintensität des Stabs **4a/4b** mit Zugabe des Dendrophans ab, und die Emissionsmaxima von **4a/4b** wurden bei Sättigungskomplexierung um 5–16 nm zu höherer Energie hin verschoben.
- [20] a) H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1419–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1417–1436; b) H.-J. Schneider, T. Shiestel, P. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698–7703.
- [21] Die 2:1-Stöchiometrie der mit **4a/4b** gebildeten Komplexe wurde experimentell mehrfach belegt: 1. Die Regressionsanalyse der Titrationsdaten lieferte nur auf der Basis eines 2:1-Bindungsmodells gute Ergebnisse; 2. die Job-Analyse der Fluoreszenzdaten ergab klar definierte Maxima bei  $x(\text{Dendrophan}) \approx 0.66$  (siehe: D. V. Naik, W. L. Paul, R. M. Threatte, S. G. Schulman, *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 267–270); 3. die für die Lösung von **4a** und **2** beobachteten komplexierungsinduzierten Verschiebungen der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale von  $\text{CH}_3(18)$  und  $\text{CH}_3(19)$  sind im Einklang mit der Bildung eines 2:1-Komplexes, d.h., sie sind ähnlich groß wie die, die für diese Signale der 1:1-Komplexe von Testosteron **11** und den Mono-Steroid-Stäben **18a/18b** gemessen wurden.
- [22] Programm Insight II, V. 97.0, Molecular Simulations Inc., San Diego, USA, **1997**.
- [23] Starke Linienverbreiterung verhinderte  $^1\text{H}$ -NMR-Titrationen zur Bestimmung der Stabilität der von **4b** gebildeten Komplexe.

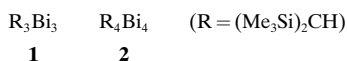
## Die ersten Organobismutringe: $(\text{RBi})_3$ und $(\text{RBi})_4$ ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ )\*

Hans Joachim Breunig,\* Roland Rösler und Enno Lork

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Monocyclische Oligomere  $(\text{RE})_n$  ( $\text{R}$  = organischer Rest,  $n = 3\text{--}6$ ) sind nur bei Verbindungen der drei mittleren Elemente der fünften Hauptgruppe ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) gut untersucht worden. Die Existenz entsprechender Organobismutringe war bisher fraglich. In der Literatur wurden die Verbindungen  $(\text{PhBi})_x$ <sup>[1]</sup> und  $(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Bi})_x$ <sup>[2]</sup> beschrieben,<sup>[2]</sup> bei denen Ringstrukturen möglich, aber nicht bewiesen sind. Bei der ersten Organobismut(i)-Verbindung, die vollständig charakterisiert wurde, handelt es sich um das Dibismuten  $(\text{RBi})_2$  ( $\text{R} = 2,4,6\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$ ).<sup>[3]</sup>

Anorganische Bismutverbindungen neigen zur Bildung cyclischer Strukturen – bei elementarem Bismut, bei polycyclischen Kationen wie  $\text{Bi}_9^{5+}$ <sup>[4]</sup> und  $\text{Bi}_3^{3+}$ <sup>[5]</sup> sowie bei Bismutiden wie  $\text{Bi}_4^{2-}$  treten Ringe auf.<sup>[6]</sup> Wir berichten hier am Beispiel der trimeren und tetrameren Verbindungen **1** und **2** erstmals über die Synthese und Struktur von Organobismutringen.



Die Synthese von **1** und **2** gelingt durch Reduktion von  $\text{RBiCl}_2$ <sup>[7]</sup> mit Magnesiumspänen in THF bei  $-35^\circ\text{C}$ . In Lösung liegen die beiden Organobismutringe im Gleichgewicht vor [Gl. (1)]. Die Gleichgewichtskonstante  $K = [\text{R}_3\text{Bi}_3]^4/[\text{R}_4\text{Bi}_4]^3$  beträgt  $40 \pm 5\text{ mol L}^{-1}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $23^\circ\text{C}$ .



Erwartungsgemäß verschiebt sich beim Abkühlen der Lösung das Gleichgewicht in Richtung des Vierrings. Aus einer Lösung in Petrolether wachsen in der Kälte schwarze Kristalle von **2**. Beim Lösen der Kristalle in Kohlenwasserstoffen beobachtet man ein faszinierendes Farbspiel: Zuerst löst sich der Vierring mit intensiv grüner Farbe. In wenigen Minuten stellt sich das Gleichgewicht zwischen **1** und **2** ein, und die rote Farbe des Dreirings überwiegt in der Lösung. Bei tieferen Temperaturen nimmt der Anteil an gelöstem **2** zu, und die Lösungen werden beim Abkühlen erst braun und dann schwarz. Sowohl die Lösungen von **1** und **2** als auch die Kristalle von **2** sind luftempfindlich und thermolabil. Unter Ausschluß von Licht und Luft zersetzen sich Lösungen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur nach einer Kinetik erster Ordnung zu  $\text{R}_3\text{Bi}$ <sup>[8]</sup> und Bismut. Bei  $23^\circ\text{C}$  nehmen die Konzentrationen

[\*] Prof. Dr. H. J. Breunig, R. Rösler, Dr. E. Lork  
Institut für Anorganische und  
Physikalische Chemie (FB 02) der Universität  
Postfach 330440, D-28334 Bremen  
Fax: (+49) 421-218-4042  
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

der Ringe in Lösung mit Halbwertszeiten von  $20.2 \pm 2.0$  h für **2** und  $31.6 \pm 2.7$  h für **1** ab. Bei  $-28^\circ\text{C}$  sind sowohl die Kristalle von **2** als auch die Lösungen von **1** und **2** über Monate haltbar.

Die Struktur von **1** kann aus den NMR-Spektren abgeleitet werden: Es liegt ein Tribismiran mit *cis-trans*-ständigen  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppen vor. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind zwei Singulets der Methinprotonen im Verhältnis 1:2 enthalten. Die Methylprotonen bedingen infolge der Diastereotopie bei den zueinander *cis*-ständigen Substituenten drei Signale gleicher Intensität. Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum enthält drei Signale für die Kohlenstoffatome der Methylgruppen und zwei breite Signale für die Kohlenstoffatome der Methingruppen. Die Linienverbreiterung ist auf die Wechselwirkungen mit dem Quadrupolmoment des Bismutkerns zurückzuführen. Ähnliche Signalmuster finden sich auch in den NMR-Spektren der zu **1** analogen Antimonverbindung, die kürzlich kristallographisch charakterisiert wurde.<sup>[9]</sup> Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  enthalten jeweils zwei Signale entsprechend einer *all-trans*-Anordnung der Alkylsubstituenten. Massenspektrometrisch konnten **1** und **2** bisher nicht charakterisiert werden. Auch bei Anwendung schonender Ionisationsmethoden können nur Signale von Zersetzungsprodukten ( $\text{R}_3\text{Bi}$ ,  $\text{R}_2\text{Bi}_2$ ) identifiziert werden. Ein Kristall von **2** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht,<sup>[10]</sup> wodurch die *all-trans*-Konfiguration des Tetrabismetans belegt wurde (Abb. 1).

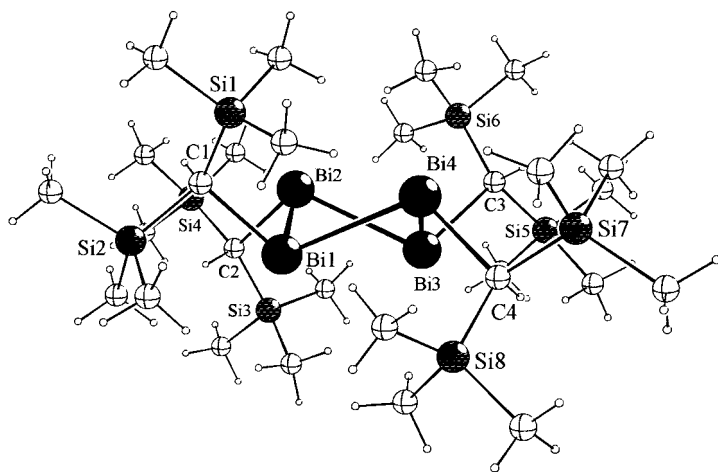


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $^\circ$ : Bi1–Bi2 298.4(5), Bi2–Bi3 304.4(2), Bi3–Bi4 297.0(5), Bi1–Bi4 302.3(2), Bi1–C1 233(2), Bi2–C2 234.0(16), Bi3–C3 239.0(19), Bi4–C4 232(2), Bi1...Bi3 383.4, Bi2...Bi4 385.9; Bi2–Bi1–Bi4 79.93(6), Bi1–Bi2–Bi3 78.97(8), Bi2–Bi3–Bi4 79.82(8), Bi1–Bi4–Bi3 79.52(8), C1–Bi1–Bi2 93.9(6), C1–Bi1–Bi4 109.5(5), C2–Bi2–Bi1 97.9(5), C2–Bi2–Bi4 109.4(4), C3–Bi3–Bi4 97.1(5), C3–Bi3–Bi2 108.2(5), C4–Bi4–Bi1 107.5(5), C4–Bi4–Bi3 95.9(5); mittlere Torsionswinkel Bi–Bi–Bi  $\pm 46.12(8)$ ; mittlere Faltungswinkel zwischen den Bi–Bi–Bi-Ebenen  $112.7$ .

Es liegt ein gefalteter Bismutvierring vor. Die Bi–Bi-Bindungen weisen Längen zwischen 297.0(5) und 304.4(2) pm auf und sind damit ähnlich lang wie die der Dibismutane  $\text{Ph}_2\text{Bi}_2$  (299.0(2) pm<sup>[11]</sup>) und  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$  (303.5(3) pm<sup>[12]</sup>). Im anionischen Bismutvierring  $\text{Bi}_4^{2-}$  sind die Bi–Bi-Bindungen etwas kürzer (293.6(2), 294.1(2) pm).<sup>[6]</sup>

Noch kürzer ist die Bi–Bi-Doppelbindung im Dibismuten  $[[2,4,6-[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Bi}]_2]$  (282.06(8) pm).<sup>[3]</sup> Die Bi–C-Abstände in **2** variieren zwischen 233(2) und 239(2) pm. Sie sind damit im Durchschnitt etwas größer als z. B. in  $\text{R}_3\text{Bi}$  ( $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ; 230.6(13)–234.7(13) pm).<sup>[8]</sup> Die Bi–Bi–Bi-Bindungswinkel von **2** betragen zwischen 78.97(8) und 79.93(6) $^\circ$ ; dagegen sind die Bi–Bi–C-Winkel groß (zwischen 93.9(6) und 109.5(5) $^\circ$ ). Die größeren Bi–Bi-Abstände und Bi–Bi–C-Winkel sind vermutlich durch abstoßende Wechselwirkungen der Alkylsubstituenten innerhalb der Moleküle bedingt. Die für dreifach koordinierte Bismutverbindungen ungewöhnlich kleinen Bi–Bi–Bi-Winkel sind auf die beträchtliche Faltung des Vierrings zurückzuführen. Die Faltungswinkel betragen  $112.6^\circ$  und  $112.9^\circ$ . Wie bei allen Vierringen  $(\text{RE})_n$  mit *cis-trans*-Konfiguration kann die Faltung auf abstoßende Wechselwirkungen der 1,3-ständigen Substituenten und auf die Tendenz zur Vermeidung ekliptischer Konformationen zurückgeführt werden.

Die abstoßenden Wechselwirkungen sollten mit zunehmenden Bindungslängen abnehmen. Dementsprechend nimmt die Faltung vom Phosphor- zum Antimonvierring deutlich ab (mittlere Faltungswinkel:  $(\text{RP})_4$  109.8,<sup>[13]</sup>  $(\text{RSb})_4$  115.4 $^\circ$ ,<sup>[14]</sup>  $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ ). Einen entgegengesetzten Einfluß haben stabilisierende transanulare  $\text{E} \cdots \text{E}$ -Wechselwirkungen.<sup>[15]</sup> Die beim Übergang zu **2** auftretende leichte Zunahme der Faltung kann auf transanulare Bi...Bi-Wechselwirkungen zurückgeführt werden. Die entsprechenden Bi–Bi-Abstände liegen mit 383.4 und 385.9 pm deutlich unter der Summe der van-der-Waals-Radien, die mit 480 pm angegeben wird.<sup>[16]</sup> Für einen Vergleich mit dem analogen Antimonvierring  $(\text{RSb})_4$  können die Quotienten  $\text{E} \cdots \text{E}/\text{E}-\text{E}$  der kleinsten  $\text{E} \cdots \text{E}$ -Abstände und der E–E-Bindungen verwendet werden.<sup>[12]</sup> Diese betragen 1.31 für  $(\text{RSb})_4$ <sup>[14]</sup> sowie 1.29 für  $(\text{RBi})_4$  und nehmen wie erwartet mit steigender Hauptquantenzahl ab. Der Unterschied zum Antimonvierring ist allerdings nicht groß, und es überwiegt der Eindruck einer großen Ähnlichkeit der beiden Strukturen.

### Experimentelles

**1** und **2**: Alle Arbeiten werden unter strengem Luftausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Zu 0.25 g (10.28 mmol) mit 1,2-Dibromethan aktiviertem Magnesiumpulver, das in 10 mL THF suspendiert ist, wird bei  $-80^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung aus 1.48 g (3.11 mmol)  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{BiCl}_2 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$  und 20 mL THF tropfenweise zugegeben. Anschließend wird das Gemisch auf  $-35^\circ\text{C}$  erwärmt und 6 h bei  $-35^\circ\text{C}$  sowie 1 h bei  $-15^\circ\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 250 mL Petrolether ausgewaschen. Die dunkelbraune Lösung wird bei  $-10^\circ\text{C}$  durch eine feine Fritte filtriert und dann zur Trockene eingedunstet. Dabei bleibt ein dunkelbrauner Feststoff zurück, der aus **1** und **2** besteht (Ausb. 0.78 g, 68%). Aus einer Lösung dieses Cyclobismutangemisches in Petrolether wachsen bei  $-28^\circ\text{C}$  in mehreren Wochen große, schwarze Kristalle von **2**, Schmp.  $89-91^\circ\text{C}$ ; Elementaranalyse von  $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{Bi}_4\text{Si}_8$  **2**: ber. (gef.) C 22.82 (22.10), H 5.20 (5.16);  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **1**:  $\delta = 0.25$  (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.4$  Hz, 18H; *trans*- $\text{CH}_3$ ), 0.28 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.2$  Hz, 18H; *cis*- $\text{CH}_3$ ), 0.40 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.3$  Hz, 18H; *cis*- $\text{CH}_3$ ), 1.87 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 7.7$  Hz, 1H; *trans*-CH), 2.20 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 7.5$  Hz, 2H; *cis*-CH); **2**:  $\delta = 0.33$  (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 6.3$  Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 2.31 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 8.0$  Hz, 1H; CH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): **1**:  $\delta = -2.37$  (br.; *cis*-CH),  $-0.70$  (br.; *trans*-CH), 4.53 (*cis*- $\text{CH}_3$ ), 5.50 (*trans*- $\text{CH}_3$ ), 6.02 (*cis*- $\text{CH}_3$ ); **2**:  $\delta = 3.78$  (br.; CH), 6.20 ( $\text{CH}_3$ ). C,H-Korrelation anhand der HSQC- und HMBC-Spektren; die Indizes a und b bezeichnen die diastereotopen Methylgruppen. MS (CI,  $\text{NH}_3$ ):  $m/z$  (%): 1071 (5)

$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}_2+\text{NH}_4^+$ ], 918 (6), 1071 (5)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Bi}+\text{NH}_4^+$ ], 687(15)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^+$ ], 671 (23)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^+-\text{CH}_3$ ], 627 (100)  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Bi}^+$ ].

Die Zersetzung von 115 mg eines Gemischs aus **1** und **2** wurde in 1 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 23 °C  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale von **1** und **2** wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt. Die Zersetzungsprodukte sind  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}^{[8]}$  und elementares Bi.  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Bi}$ :  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.29$  (s,  $^3J(\text{Si},\text{H}) = 6.2$  Hz, 18H;  $\text{CH}_3$ ), 1.37 (s,  $^2J(\text{Si},\text{H}) = 8.6$  Hz, 1H; CH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 5.05$  (br.;  $\text{CH}_3$ ), 8.73 (br.; CH).

Eingegangen am 15. Juni 1998 [Z11987]

**Stichwörter:** Bismut • Kleinringssysteme • Strukturaufklärung

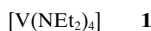
- [1] E. Wiberg, A. Mödritzer, *Z. Naturforsch. B* **1957**, 12, 132–134.
- [2] X.-W. Li, J. Lorberth, W. Massa, S. Wocadlo, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 485, 141–147.
- [3] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, 277, 78–80.
- [4] R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134–1139.
- [5] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W.-C. Luk, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3596–3604.
- [6] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2482–2487.
- [7] H. Althaus, H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, im Druck.
- [8] B. Murray, J. Hvorslev, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3421–3424.
- [9] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, im Druck.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **2** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Bi}_4\text{Si}_8$ ):  $M_r = 1473.53$ ; Kristallgröße  $0.7 \times 0.6 \times 0.4$  mm<sup>3</sup>; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1242(2)$ ,  $b = 1307.1(7)$ ,  $c = 1678.5(9)$  pm,  $\alpha = 107.74(4)$ ,  $\beta = 91.71(7)$ ,  $\gamma = 102.56(6)^\circ$ ,  $V = 2.519(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.943$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 14.136$  mm<sup>-1</sup>. Ein Einkristall wurde mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei  $-100^\circ\text{C}$  gemessen. Mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm) wurden im  $\omega/2\theta$ -Scanmodus 7334 Reflexe aufgenommen ( $2.56^\circ < \theta < 22.50^\circ$ ). Nach dem Mitteln verblieben 6149 Reflexe ( $R_{\text{int}} = 0.0549$ ), und nach Durchführen einer Lp-Korrektur wurde die Struktur mit Direkten Methoden gelöst. Die Verfeinerungen konvergierten nach einer Absorptionskorrektur (DIFABS)<sup>[17]</sup> bei  $wR_2 = 0.1447$  (Verfeinerung gegen  $F^2$ ) für alle 6149 Reflexe und 387 Variablen ( $R1 = 0.0562$  für 4308 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ). Schweratome wurden anisotrop und H-Atome nach einem Reitermodell mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Max./min. Restelektronendichte:  $1771/-1748$  e nm<sup>-3</sup>. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurde mit dem SHELX-97-Programmpaket<sup>[18]</sup> durchgeführt und die graphische Darstellung mit dem Diamond-Programm erhalten.<sup>[19]</sup> Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101535“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365–2369.
- [12] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42–58.
- [13] R. Streubel, Dissertation, Universität Bonn, **1990**.
- [14] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics* **1992**, 11, 145–150.
- [15] O. M. Kekia, R. L. Jones, Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, 15, 4104–4106.
- [16] N. Wiberg, *Hollemann-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838.
- [17] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.

## Kationische, homoleptische Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexe durch Protonolyse von $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$

Robert Choukroun,\* Pierre Moumboko, Sandrine Chevalier, Michel Etienne und Bruno Donnadieu

Während die Chemie von Kationen, die Metallzentren der vierten Gruppe enthalten, sehr gut beschrieben wurde<sup>[1]</sup> und immer noch im Hinblick darauf untersucht wird, die Ziegler-Natta-Polymerisation zu modellieren, ist die Chemie kationischer Vanadiumkomplexe nicht so gründlich erforscht worden wie die der neutralen Vanadiumkomplexe.<sup>[2–4]</sup> Das derzeitige Interesse an Komplexen, in denen Amido- und Imidogruppen direkt an Metallzentren der Gruppen 4 und 5 gebunden sind, hat zu neuen Katalysatoren für Alkenpolymerisationen geführt.<sup>[5]</sup> So ist Hydridotris(pyrazolyl)boratimidovanadium(V) in Gegenwart von Methylalumoxan (MAO) als aktivierendem Reagens bei Ethylenpolymerisationen schwach aktiv.<sup>[6]</sup> Wir haben darüber berichtet, daß die Protonolyse von  $[\text{Cp}_2\text{VMe}_2]$  und  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{BH}_4)_2]$  zu Disproportionierungen führen können, wobei kationische Vanadium(III)- und Zirkonium(III)-Komplexe entstehen.<sup>[7,8]</sup> Hier berichten wir über die Bildung neuartiger kationischer Vanadium(III)-, -(IV)- und -(V)-Komplexe bei der Umsetzung von  $[\text{V}(\text{NEt}_2)_4]$  **1** mit dem Ammoniumsalz  $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BR}_4]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5$ ).

Setzt man in thf gelöstes **1** bei Raumtemperatur oder bei niedriger Temperatur ( $-78^\circ\text{C}$ ) mit  $[\text{NHMe}_2\text{Ph}][\text{BPh}_4]$  (1 Äquiv.) um, so fällt überraschend der luftempfindliche, dikationische, heteroleptische Dialkylamidovanadium(IV)-Komplex **2** aus (26 % Ausbeute). Kristalle von **2** enthalten



pro Formeleinheit neben vier koordinierenden ein nicht-koordinierendes thf-Molekül. Das kristalline, rote Produkt wurde röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1).<sup>[9]</sup> Das Metallzentrum ist oktaedrisch koordiniert, und die durchschnittlichen V-N- und V-O-Abstände von 2.054 bzw. 2.11 Å ähneln denen anderer Vanadiumverbindungen, die Bis(trimethylsilyl)amidoliganden und koordinierende thf-Moleküle enthalten.<sup>[10]</sup> Die Winkelsumme an jedem Stickstoffzentrum liegt nahe bei  $360^\circ$ , was darauf hinweist, daß die Amidoliganden wahrscheinlich als Drei-Elektronen-Donoren fungieren. Weiterhin stellten wir fest, daß sich eine kleine, nicht quantifizierbare Menge eines nicht charakterisierten grünen Feststoffs unter den Kristallen von **2** befindet, was belegt, daß es sich um eine komplexe Reaktion handelt.

Angesichts dieser ersten Ergebnisse wiederholten wir das Experiment bei Raumtemperatur, verwendeten aber **1** und

[\*] Dr. R. Choukroun, P. Moumboko, S. Chevalier, Dr. M. Etienne, B. Donnadieu  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
UPR 8241, 205 Route de Narbonne  
F-31077 Toulouse Cedex 4 (Frankreich)  
Fax: (+33)561-5530-03  
E-mail: choukrou@lcc.toul.lcc-toulouse.fr