Bis(trimethylphosphan)- η^5 -cyclopentadienyl-*tert*- butylimidovanadium(III): Reaktionen mit Schwefel, Selen, Tellur und Iod

Bis(trimethylphosphane)- η^5 -cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovanadium(III): Reactions with Sulfur, Selenium, Tellurium, and Iodine

Martin Billen, Gabriele Hornung, Gotthelf Wolmershäuser und Fritz Preuss

Fachbereich Chemie der Universiät Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. Preuss. E-mail: fpreuss@rhrk.uni-kl.de

Z. Naturforsch. 58, 237 – 245 (2003); eingegangen am 28. November 2002

The reaction of [^{*t*}BuN=VCp(PMe₃)₂] (1) with S₈, Se, Te or I₂ have been studied. *Via* this pathway dinuclear diamagnetic *tert*-butylimidovanadium(IV) complexes are formed: [(μ -*E*)(μ -N^{*t*}Bu)₂V₂Cp₂] (E=S, Se, Te), [(μ - η ¹- E_2)(μ -N^{*t*}Bu)₂V₂Cp₂] {E=Se (3), Te}, [(μ -N^{*t*}Bu)₂V₂Cp₂I₂]. In addition the vanadium(V) complexes [^{*t*}BuN=VCp (S₅)] (9a) and ^{*t*}BuN=VCpI₂ could be isolated. The synthesis of ^{*t*}BuN=VCpF₂ is also described. All compounds obtained have been characterized by spectroscopic methods (MS; ¹H, ¹³C, ⁵¹V NMR), 3 and 9b by single crystal X-ray diffraction analysis.

Key words: Sulfido, Selenido, Tellurido, Iodo Complexes of Vanadium(IV), ⁵¹V NMR Spectra

Einleitung

Bisher sind nur wenige einkernige Vanadium(V)-Komplexe mit terminalen Sulfido-, Selenido- und Tellurido-Liganden bekannt: SV(OR)₃ [1,2], SV(SR)₃ [1], EV(NR₂)₃ (E = S, Se, Te) [3–5], [(S)₂V(η^2 -S₂)-(SR)]^{2–} [6], EVCp(NAr)(PMe₃) (E = S, Se, Te; Ar=2,6-C₆H₃ⁱPr₂) [7].

Die Schwierigkeiten bei der Synthese von Chalkogenido (S, Se, Te)-Vanadium(V)-Verbindungen liegen begründet in dem starken Reduktionsvermögen dieser Liganden gegenüber Vanadium(V) und der geringen Stabilität der entsprechenden Vanadium(V)- η^5 -Cyclopentadienyl-Element-Bindungen. und tert-Butylimido-Liganden erhöhen als starke Donor-Liganden die Redoxstabilität von Vanadium(V). Das Konzept der elektronischen Stabilisierung einer redoxlabilen Vanadium(V)-Element-Bindung wurde erfolgreich angewendet zur Darstellung stabiler Vanadium(V)-Verbindungen mit reduzierenden Liganden [8,9]. Deshalb sollte das Vanadium(III)-Fragment ^tBuNVCp (d²) besonders geeignet sein für eine 2-Elektronen-Oxidation mit Chalkogenen. Wir haben $[^{t}BuN=VCp(PMe_{3})_{2}]$ (1) mit überschüssigem Tellur umgesetzt und unerwartet einen zweikernigen, diamagnetischen Ditelluridovanadium(IV)-Komplex $[(\mu - \eta^1 - \text{Te}_2)(\mu - N^t \text{Bu})_2 \text{V}_2 \text{Cp}_2]$ (2) isoliert [10]. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Untersuchungen von Buijink [7], wonach der analoge Arylimido-bis(phosphan)-Komplex mit äquimolaren Mengen Schwefel, Selen und Tellur unter Bildung der Vanadium(V)-Verbindungen EVCp(NAr)(PMe₃) abreagiert. In der vorliegenden Arbeit berichten wir ergänzend über Reaktionen von **1** mit Schwefel, Selen, Tellur und Iod.

Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen mit Selen und Tellur

Die Reaktion von **1** mit überschüssigem grauen Selen führt in Analogie zur Umsetzung mit Tellur [10] zum zweikernigen, diamagnetischen Diselenidovanadium(IV)-Komplex **3**. Durch oxidativen Abbau der Ditellurido-Brücke in **2** mit Selen lässt sich **3** ebenfalls darstellen (Schema 1). **3** ist leichtlöslich in *n*-Pentan, Benzol, Toluol, Dichlormethan und bei Raumtemperatur unter Argon unbegrenzt haltbar. Im Massenspektrum entspricht der höchste *m*/*z*-Wert (100 %) dem Molekülpeak M⁺ (mit charakteristischem Isotopenmuster!). Das ⁵¹V-NMR-Signal erscheint bei +684 ppm im Tieffeldbereich des Spektrums, in dem zweikernige Vanadium(IV)-Verbindungen mit dem Strukturelement $[(\mu-N^{t}Bu)_{2}V_{2}]^{4+}$ und einer Vanadium-Vanadium-Bindung Resonanz zeigen [11].

0932-0776 / 03 / 0400-0237 \$ 06.00 © 2003 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com



C(34) C(33) C(35) C(32) C(32) C(32) C(31) C(12) C(12) C(12) C(12) C(12) C(13) C(13) C(11) C(12) C(12)

Abb. 1. Molekülstruktur von 3 im Kristall.

Die Kristallstruktur von **3** wird in Abb. 1 dargestellt. Das Kristallgitter enthält pro Formeleinheit ein halbes Mol Tetrahydrofuran; eine Wechselwirkung mit den Vanadiumatomen wird nicht gefunden. Die Atome V1, N1, V1A, N1A bilden einen gefalteten Vierring. Folgende Abstände von der mittleren Ebene wurden berechnet: V1 0,142 Å; N1 -0,142 Å; V1A 0,142 Å; N1A -0,142 Å. Die geringfügig differierenden V-N-Abstände (1,866–1,872 Å) sind kürzer als der nach Pauling abgeschätzte Wert von 1,96 Å für eine Vanadium-Stickstoff-Einfachbindung. Der verkürzte V-N-Abstand und die trigonal-planare Koordinationssphäre an N1 und N1A (Winkelsumme 359°) sprechen dafür, dass das freie Elektronenpaar am Imidostickstoff in das Bindungssystem des Vanadium-

Schema 1.

Stickstoff-Vierringes einbezogen ist, was Mehrfachbindungsanteile für die endo-cyclischen V-N-Bindungen impliziert. Der V1-V1A-Abstand mit 2,4569 Å liegt im Bereich einer Vanadium-Vanadium-Einfachbindung [12]. Die η^5 -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden mit einer dezentralen Metallkoordination (Abstände V-C_{Ring} = 2,298-2,376 Å) sind *cis*-ständig unterhalb der mittleren Ebene des Vanadium-Stickstoff-Vierringes angeordnet. Der Diselenido-Ligand bildet mit den Vanadiumatomen einen trapezförmigen Vierring, der senkrecht ($\triangleleft 90,2^{\circ}$) auf der mittleren Ebene des Vanadium-Stickstoff-Vierringes steht. Der Se-Se-Abstand mit 2,310 Å entspricht nahezu dem Wert, der für den Vanadium(IV)-Komplex $[(\mu-S)_2(\mu \eta^{1}$ -Se₂)V₂Cp*₂] (2,307 Å) gefunden wurde [13]. Die V-Se-Abstände betragen 2,4281 Å und sind vergleichbar mit dem Wert 2,407 Å des vorstehenden Komplexes. Die analogen Komplexe 2 und 3 stimmen in den wesentlichen Strukturmerkmalen überein.

Bei der Umsetzung von 1 unter gleichen Reaktionsbedingungen mit einem Unterschuss Selen entsteht dagegen der zweikernige, diamagnetische Selenidovanadium(IV)-Komplex 4:

uN=VCp(PMe₃)₂] (1)

$$\xrightarrow{2/3 \text{ Se}}$$
 [(μ -Se)(μ -N^tBu₂V₂Cp₂] (4)

 $[^{t}\mathbf{B}$

4 lässt sich nicht in reiner Form isolieren. Das Rohprodukt enthält neben SePMe₃ eine geringe Menge 3. Beim Umkristallisieren in n-Pentan beobachtet man nach kurzer Zeit auch in der Kälte eine Umwandlung in den Diselenido-Komplex 3. Dieser Vor-



gang kann durch Zugabe von SePMe₃ vervollständigt werden (Schema 2). Der Versuch, SePMe₃ aus dem Rohprodukt durch Sublimation im Hochvakuum (58 °C) zu entfernen, führt ebenfalls zur Bildung von **3**. Hierbei fungiert das Selenophosphoran als Selenüberträger unter Eliminierung von Trimethylphosphan, das in einer Kühlfalle aufgefangen und NMRspektroskopisch identifiziert wird.

Die Zusammensetzung von 4 geht eindeutig aus dem Massenspektrum und den ¹H/¹³C-NMR-Spektren hervor. Man findet im Massenspektrum das Molekülion (m/z = 454) als Basispeak mit dem charakteristischen Isotopenmuster. Das Vorliegen von verbrückenden tert-Butylimido-Liganden in 4 folgt aus den ⁵¹V- und ¹⁴N-NMR-Spektren. Das ⁵¹V-NMR-Signal bei +955 ppm liegt wiederum im Tieffeldbereich des Spektrums, in dem zweikernige, imidoverbrückte Vanadium(IV)-Komplexe mit einer Vanadium-Vanadium-Bindung Resonanz zeigen. Die Linienform des ¹⁴N-NMR-Signals im ⁵¹V-gekoppelten Spektrum ($\delta = +197$ ppm) ist charakteristisch für das nicht-aufgelöste Multiplett (A-Teil) des AX2-Spinsystems einer V-N(Imido)-V-Brücke [14]. Darüber hinaus spricht das Reaktionsverhalten gegenüber Trimethylphosphan ebenfalls für verbrückende Imdio-Liganden. 3 reagiert bei Raumtemperatur quantitativ mit einem Äquivalent PMe₃ zu 4 (⁵¹V-NMR-Reaktionskontrolle!); bei weiterer Zugabe von PMe3 im Überschuss wird auch das zweite Selenatom abgespalten unter Bildung von paramagnetischen, nicht identifizierbaren Reaktionsprodukten (Schema 2). Ein isomerer zweikerniger Vanadium(IV)-Komplex [(μ -Se)- $V_2Cp_2(N^tBu)_2$] mit terminalen Imido-Liganden sollte dagegen in Gegenwart von überschüssigem PMe3 zum einkernigen Bis(trimethylphosphan)-Komplex 1 abreagieren.

Die Umsetzung von 1 mit einem Unterschuss Tellur führt zum analogen Telluridovanadium(IV)-Komplex 5:

Schema 2.

$$\stackrel{[{}^{t}BuN=VCp(PMe_{3})_{2}]}{\xrightarrow{1/3 \text{ Te}}} [(\mu-Te)(\mu-N^{t}Bu_{2}V_{2}Cp_{2}] (5)$$

Das Rohprodukt enthält eine geringe Menge 2, jedoch kein TePMe₃ (instabile Verbindung!). Beim Umkristallisieren aus *n*-Pentan beobachtet man nach kurzer Zeit auch in der Kälte eine Umwandlung in den Ditellurido-Komplex 2 unter gleichzeitiger Abscheidung eines unlöslichen schwarzen Niederschlags.

Reaktionen mit Schwefel

Anders verläuft die Reaktion von 1 mit Schwefel (Schema 3). Mit einem Unterschuss Schwefel wird

Schema 3.



Abb. 2. Molekülstruktur von **9a** im Kristall. Der Cp-Ring und die *tert*-Butylgruppe sind rotationsfehlgeordnet.

in Analogie zur Umsetzung mit Selen und Tellur der zweikernige, diamagnetische Sulfidovanadium(IV)-Komplex 6 gebildet. Das Rohprodukt enthält außerdem SPMe₃ und Spuren der Vanadiumverbindungen 8 und 9a. 6 lässt sich nicht in reiner Form isolieren. Versuche, SPMe₃ durch Umkristallisation aus *n*-Hexan oder Sublimation zu entfernen, sind erfolglos; beim Erwärmen im Hochvakuum (50 °C) beobachtet man Zersetzung von 6 und Bildung von 8 und 9a.

Die Umsetzung mit überschüssigem Schwefel liefert dagegen, abweichend von der Reaktion mit Selen und Tellur, eine paramagnetische und vier diamagnetische Vanadiumverbindungen; letztere werden durch die ⁵¹V-NMR-Signale bei -358, -316, +405 und +1025 ppm nachgewiesen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Reaktionsgemisches führt zu einer teilweisen Auftrennung, wobei sich eine Vanadiumverbindung [δ (⁵¹V) = +1025] zersetzt. Mit Toluol/Dichlormethan als Fließmittel erhält man die bekannten Vanadium(III)- und Vanadium(IV)-Komplexe Cp₄V₄S₄ (7) [15] und Cp₂V₂S₅ (8) $[\delta(^{51}V) =$ +405] [16], mit n-Pentan die Vanadium(V)-Komplexe **9a,b** [δ (⁵¹V) = -358, -316]. Bei Kristallisationsversuchen (*n*-Pentan, -20 °C) gelingt es, **9a** mit geringer Ausbeute in reiner Form zu isolieren und als Pentasulfidovanadium(V)-Komplex [δ (⁵¹V) = -358] zu identifizieren.

Die Kristallstruktur von **9a** wird in Abb. 2 dargestellt; die *tert*-Butylgruppe und der η^5 -Cy-

Tab. 1. ⁵¹V-NMR-Spektren (C_6D_6 , 293 K).

Verbindung	δ [ppm]	W _{1/2} [Hz]
$[(\mu-S)(\mu-N^{t}Bu)_{2}V_{2}Cp_{2}]$ (6)	+832	521
$[(\mu-Se)(\mu-N^{t}Bu)_{2}V_{2}Cp_{2}]$ (4)	+955	375
$[(\mu-\text{Te})(\mu-\text{N}^t\text{Bu})_2\text{V}_2\text{Cp}_2]$ (5)	+1167	560
$[(\mu - \eta^1 - Se_2)(\mu - N^t Bu)_2 V_2 Cp_2]$ (3)	+684	573
$[(\mu - \eta^1 - \text{Te}_2)(\mu - N^t \text{Bu})_2 \text{V}_2 \text{Cp}_2]$ (2) [10]	+720	801
$[(\mu - N^t Bu)_2 V_2 Cp_2 I_2]$ (17)	+879	739
$^{t}BuN = VCpI_{2}$ (16) [9]	-108	395
$^{t}BuN = VCpCl_{2}$ (11) [23]	-452	397
t BuN = VCpF ₂ (18)	-748	508
$[^{t}BuN = VCp(S_{5})] (9a)$	-358	410
(9b)	-316	490
$[^{t}BuN = VCp(SCH_{2}CH_{2}CH_{2}S)] (10) [9]$	-355*	350
Zum Vergleich:		$^{1}J(^{51}V, ^{31}P):$
$[^{t}BuN = VCp(PMe_{3})_{2}]$ (1) [10]	-104(t)	397 Hz
$[ArN = VCp(PMe_3)_2]$ (13) [20]	+265(t)	380 Hz
$\mathbf{Ar} = 2, 6 \cdot \mathbf{C}_{6} \mathbf{H}_{3}^{i} \mathbf{Pr}_{2}$		

* C7H8

clopentadienyl-Ligand sind fehlgeordnet. Das Vanadiumatom ist verzerrt tetraedrisch von den Liganden umgeben. Der sechsgliedrige Metallacyclus liegt in der Sesselkonformation vor, wobei der tert-Butylimido-Ligand "axial" am VS5-Ring steht. Die Abstände V1-S1 (2,3079 Å) und V1-S5 (2,3105 Å) sowie der Winkel S1-V1-S5 (105,69°) liegen im Bereich des Pentasulfidovanadium(V)-Komplexes [O=VCp*(S₅)] [17]. Der kurze V1-N1-Bindungsabstand (1,638 Å) entspricht einer Vanadium-Imidostickstoff-Dreifachbindung [18]. Der V1-N1-C1-Winkel (168,7°) weicht jedoch von der Linearität ab; vgl. [${}^{t}BuN=VCp(SCH_{2}CH_{2}CH_{2}S)$] (**10**): 171,1° [9].

Die Komplexe 9a und 10 stimmen in der chemischen Verschiebung $\delta(^{51}V)$ überein (Tab. 1); daraus folgt, dass der Pentasulfido-Ligand und der 1,3-Propandithiolato-Ligand in der Sesselkonformation des Chelatringes die gleiche Abschirmung des ⁵¹V-Kernes bewirken. Die gegenüber den Bis(thiolato)-Komplexen [^tBuN=VCp(SR)₂] beobachtete Tieffeldverschiebung um 80-100 ppm ist offenbar auf den Chelatring zurückzuführen [9]. Offen bleibt die Zusammensetzung des Komplexes 9b, der wegen der hohen Löslichkeit in n-Pentan von 9a nicht abgetrennt werden konnte. Massenspektroskopische Untersuchungen des Gemisches 9a, b und der reinen Verbindung 9a zeigen in bezug auf Lage und Intensität der Signale keine nennenswerten Abweichungen; als massenhöchster Peak wird jeweils das Molekülion von 9a gefunden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie das ⁵¹V-NMR-Signal bei –316 ppm, gegenüber **9a**

um 42 ppm tieffeldverschoben, deuten auf eine enge strukturelle Beziehung der beiden Verbindungen, ein Konformationsisomeres oder einen Polysulfidovanadium(V)-Komplex [^{*t*}BuN=VCp(S_x)] mit x < 5.

Die Komplexe **8**, **9a**, **9b** werden auch bei der Reaktion der Ditellurido- und Diselenidovanadium(IV)-Verbindungen **2** und **3** mit überschüssigem Schwefel gebildet. Das gleiche Produktgemisch erhält man bei der Umsetzung der Vanadium(V)-Verbindung **11** mit Natriumpentasulfid. Die Reaktion von **11** mit Natriumpentaselenid liefert selektiv den bekannten Vanadium(IV)-Komplex $Cp_2V_2Se_5$ (**12**) [16]. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen (Schema 3) erfolgt teilweise eine oxidative Abspaltung des *tert*-Butylimido-Liganden.

Nach Buijink [7] reagiert der Arylimidovanadium(III)-Komplex **13** (Ar = $2,6-C_6H_3^iPr_2$) mit einer äquimolaren Menge Schwefel, Selen und Tellur unter Bildung der einkernigen Vanadium(V)-Komplexe **14** mit terminalen Chalkogenido-Liganden:

$$[ArN=VCp(PMe_3)_2] (13)$$

$$\xrightarrow{+E} [ArN=VCp(E)(PMe_3)] (14)$$

Die Bildung analoger tert-Butylimidovanadium(V)-Komplexe wurde von uns nicht beobachtet, weder in Pentan noch in Toluol als Reaktionsmedium. Wir haben die Reaktion von 1 mit Selen ⁵¹V-NMR-spektroskopisch verfolgt. Sofort nach Zugabe des Selens erfolgt ein Farbumschlag der Lösung von grün nach tiefblau, wobei kleinste nicht-stöchiometrische Mengen ausreichen, 1 vollständig in eine instabile, paramagnetische Vanadiumverbindung zu überführen (kein ⁵¹V-Signal!). Nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung rotviolett und im ⁵¹V-NMR-Spektrum erscheinen in der Reihenfolge die Signale der Selenidound Diselenidovanadium(IV)-Komplexe 4 und 3. Als primärer Reaktionsschritt wird die intermediäre Bildung des 16VE-Komplexes 15 postuliert, der als Basispeak im Massenspektrum des 2-Butin-Komplexes [^tBuN=VCp(PMe₃)(MeC=CMe)] auftritt [19]. Als Selenüberträger in der heterogenen Reaktion fungiert SePMe3, das unabhängig von der Menge des zugesetzten Selens stets in der Lösung ³¹P-NMR-spektroskopisch nachweisbar ist (Schema 4). Dieser Reaktionsverlauf kann auch auf die Reaktion von 1 mit Tellur und Schwefel übertragen werden, da in beiden Fällen mit einem Unterschuss Chalkogen die analogen Chalkogenidovanadium(IV)-Komplexe 5 und 6 gebildet werden.



Schema 4.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Vanadium(III)-Komplexe **1** und **13** gegenüber Schwefel, Selen und Tellur wird offenbar durch die Imido-Liganden gesteuert, deren Substituenten R durch induktive Effekte die Donor-Eigenschaften des Imidostickstoffatoms verstärken (+I-Effekt, ¹Bu) oder schwächen (-I-Effekt, Ar). Daraus resultiert eine unterschiedliche Abschirmung des Vanadiumatoms, die sich im ⁵¹V-NMR-Spektrum in einer beträchtlichen Differenz der chemischen Verschiebung dokumentiert: -104 (1), +265 (**13**).

Reaktionen mit Iod

Der Ditelluridovanadium(IV)-Komplex 2 reagiert in der Kälte mit sechs Äquivalenten Iod unter Bildung der bekannten Vanadium(V)-Verbindung 16 [9]; mit vier Äquivalenten Iod lässt sich als Zwischenstufe der zweikernige, diamagnetische Diiodovanadium(IV)-Komplex 17 isolieren (Schema 5). 17 ist leichtlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und bei Raumtemperatur unter Argon unbegrenzt

$$[(\mu - \eta^{1} - Te_{2})(\mu - N'Bu)_{2}V_{2}Cp_{2}] \xrightarrow{+2I_{2}} [(\mu - N'Bu)_{2}V_{2}Cp_{2}I_{2}]$$

$$\xrightarrow{+I_{2}} 2'BuN=VCpI_{2}$$

$$I_{1}$$

$$I_{2} \xrightarrow{I_{2}} BuN=VCpI_{2}$$

$$I_{2} \xrightarrow{I_{2}} BuN=VCpI_{2}$$

$$I_{1}$$

$$I_{2} \xrightarrow{I_{2}} BuN=VCpI_{2}$$

$$I_{3} \xrightarrow{I_{2}} BuN=VCpCI_{2}$$

$$I_{4} \xrightarrow{I_{4}} BuN=VCpCI$$

haltbar. Im Massenspektrum entspricht der höchste m/z-Wert (100 %) dem Molekülpeak M⁺. Das ⁵¹V-NMR-Signal bei +879 ppm liegt im Tieffeldbereich des Spektrums, in dem zweikernige, imidoverbrückte Vanadium(IV)-Komplexe mit einer Vanadium-Vanadium-Bindung Resonanz zeigen [11].

Der Vanadium(III)-Komplex 1 ist leicht oxidierbar; mit überschüssigem Iod und Kupfer(I)-chlorid erfolgt Oxidation zu den Vanadium(V)-Verbindungen 16 und **11** (Schema 5). In der Verbindungsreihe ^tBuN=VCpX₂ (X = Halogen) ist bisher die Fluoroverbindung 18 unbekannt [9]; uns gelang die Darstellung durch Halogenaustausch mit Me₃SnF. 18 ist leichtlöslich in Benzol, Toluol und mäßig löslich in siedendem n-Hexan. Röntgenfähige Kristalle (Nadeln aus n-Hexan) wurden nicht erhalten. Im Massenspektrum (20 °C) findet man das Molekülion der monomeren Verbindung (m/z = 225) mit hoher Intensität (99 %). Oberhalb des Peaks M⁺ werden weitere Peaks mit geringer Intensität registriert. Nach der Molmassebestimmung (gef. 240) liegen in benzolischer Lösung monomere Moleküle vor; indessen beobachtet man in den ¹H- und ⁵¹V-NMR-Spektren neben den Signalen der monomeren Verbindung 18 weitere intensitätsschwache Signale, die wir aufgrund der Lage zwei oligomeren Spezies (^tBuNVCpF₂)_x zuordnen.

⁵¹V-NMR-Spektren

Die ⁵¹V-NMR-spektroskopischen Daten der zweikernigen, diamagnetischen Vanadium(IV)-Komplexe 2-6 (Tab. 1) bestätigen die qualitativen Aussagen über die chemische Verschiebung in Vanadium (d¹)-Verbindungen mit einer Vanadium-Vanadium-Bindung [11, 13, 16]. In Analogie zu den Vanadium(d°)-Verbindungen 18, 11 und 16 beobachtet man die sog. inverse Abhängigkeit der Metallabschirmung von der Elektronegativität des Donoratoms der Liganden [21,22], d.h. zunehmende Tieffeldverschiebung in der Reihe S < Se < Te, wobei die Dichalkogenido-Liganden E_2^{2-} ein höheres Abschirmungspotential besitzen als die Chalkogenido-Liganden E²⁻. Die extreme Tieffeldverschiebung (987 ppm) des Vanadium(IV)-Komplexes $[(\mu - N^t Bu)_2 V_2 Cp_2 I_2]$ (17)gegenüber ^tBuN=VCpI₂ (16) steht nach unseren Untersuchungen an Vanadium(V)-Verbindungen nicht im Einklang mit der Koordinationssphäre des Vanadiumatoms und dem daraus resultierenden Abschirmungspotential der Liganden, sondern ist offenbar zurückzuführen auf die Metall-Metall-Bindung [11].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-Katalysator und Molekularsieb 5 Å) durchgeführt. Dazu wurden die Lösungsmittel nach Standardmethoden getrocknet. Die Molmassen wurden kryoskopisch in Benzol oder massenspektrometrisch ermittelt. MS: Finnigan, MAT 90; EI, 70 eV, 220 °C. NMR(¹H, ¹³C, ⁵¹V): Bruker AC 200 und AMX 400; δ in ppm (293 K), bezogen auf Benzol, TMS (intern) und VOCl₃ (extern). – Ausgangsverbindungen: **1** [10], **2** [10], **11** [23], Na₂S₅ [24], Na₂Se₅ [24].

Darstellung der Verbindungen

μ - η^1 -Diselenido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tertbutylimido)-divanadium(IV) (**3**)

393 mg (1,52 mmol) ^tBuNVCpCl₂ in 70 ml THF wurden mit 230 mg (3,05 mmol) Trimethylphosphan und 700 mg Magnesiumpulver versetzt und 10 h bei 20 °C gerührt, wobei der anfangs gelbe Niederschlag langsam in Lösung ging. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 100 ml n-Pentan extrahiert, die grüne Lösung (1) mit 500 mg (6,33 mmol) grauem Selen versetzt und 15 h bei 20 °C gerührt. Hierbei verfärbte sich die Lösung über blau nach rotviolett. Das überschüssige Selen wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Zur Entfernung von SePMe3 erhitzte man den Rückstand 6 h i. Hochvak. $(5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar},$ 58 °C); anschließend wurde der Feststoff aus 30 ml n-Pentan umkristallisiert (Lösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens konzentrieren und bei -20 °C stehen lassen). Rötlichschwarzes Kristallpulver. Ausbeute: 295 mg (73 %).

120 mg (0,19 mmol) **2** in 40 ml Toluol wurden mit 140 mg (1,75 mmol) grauem Selen versetzt und 12 h bei 80° erhitzt. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und die rotviolette Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt; anschließend wurde der Rückstand, wie vorstehend beschrieben, aus 20 ml *n*-Pentan umkristallisiert. Rötlich-schwarzes Kristallpulver. Ausbeute: 66 mg (65 %). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.19 (s, 10 H, C₅H₅), 1.30 (s, 18 H, ^{*t*}C₄H₉). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 105.3 (s, C₅H₅), 80.9 (breit, NCMe₃), 35.2 (s, NCMe₃). – MS: *m*/z (%) = 533 (100) [M⁺]. – C₁₈H₂₈N₂Se₂V₂ (532.22): ber. C 40.61, H 5.30, N 5.26; gef. C 36.8, H 4.8, N 4.8. Anmerkung: die gefundenen Werte sind zu niedrig; die Umrechnung ergibt das exakte Verhältnis C : H : N = 9 : 14 : 1.

μ -Selenido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tertbutylimido)-divanadium(IV) (4)

260 mg (1,0 mmol)) t BuNVCpCl₂/50 ml THF; 153 mg (2,0 mmol) Trimethylphosphan; 267 mg (15 mmol) Magnesiumpulver; 85 ml *n*-Pentan. Die Umsetzung erfolgte wie unter **3** beschrieben. Die grüne Lösung **1** wurde mit 52 mg

(0,66 mmol) grauem Selen versetzt und 10 h bei 20 °C gerührt. Das Unlösliche wurde abzentrifugiert und die rote Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wurde spektroskopisch untersucht und enthielt als Verunreinigung SePMe₃ und eine geringe Menge **3**. Versuche, **4** durch Umkristallisation aus *n*-Pentan in reiner Form zu isolieren, waren erfolglos. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.99$ (s, 10 H, C₅H₅), 1.33 (s, 18 H, ^{*t*}C₄H₉). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 102.6$ (s, C₅H₅), 75.9 (breit, NCMe₃), 34.2 (s, NCMe₃). – MS: *m*/z (%) = 454 (100) [M⁺]. – C₁₈H₂₈N₂SeV₂ (453.26).

μ -Tellurido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tertbutylimido)-divanadium(IV) (5)

281 mg (1,09 mmol) ^{*t*}BuNVCpCl₂/50 ml THF; 165 mg (2,18 mmol) Trimethylphosphan; 370 mg (15 mmol) Magnesiumpulver; 60 ml *n*-Pentan. Die Umsetzung erfolgte wie unter **3** beschrieben. Die grüne Lösung (**1**) wurde mit 46 mg (0,36 mmol) Tellur versetzt und 15 h bei 20 °C gerührt. Das Unlösliche wurde abzentrifugiert und die grün-schwarze Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Schwarzer Feststoff. Das Rohprodukt wurde spektroskopisch untersucht und enthielt als Nebenprodukt eine geringe Menge **2**. Versuche, **5** durch Umkristallisation aus *n*-Pentan in reiner Form zu isolieren, waren erfolglos. – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 6.04$ (s, 10 H, C₅H₅), 1.33 (s, 18 H, ^{*t*}C₄H₉). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 102.6$ (s, C₅H₅), 75.9 (breit, NCMe₃), 34.2 (s, NCMe₃). – MS: *m*/z (%) = 503 (100) [M⁺]. – C₁₈H₂₈N₂TeV₂ (501.89).

μ -Sulfido-bis(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(μ -tert-butylimido)divanadium(IV) (**6**)

290 mg (1,12 mmol) ^tBuNVCpCl₂/60 ml THF; 171 mg (2,24 mmol) Trimethylphosphan; 350 mg (14,9 mmol) Magnesiumpulver; 70 ml n-Pentan. Die Umsetzung erfolgte wie unter 3 beschrieben. Die grüne Lösung (1) wurde mit 18 mg (0,56 mmol) Schwefel versetzt und 10 h bei 20 °C gerührt, wobei ein Farbwechsel nach rotbraun beobachtet wurde. Man entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und erhielt einen rotschwarzen Feststoff. Das Rohprodukt wurde spektroskopisch untersucht; es wurden als Verunreinigung neben SPMe₃ Spuren 8 und 9a nachgewiesen. Versuche, 6 durch Umkristallisation aus n-Pentan in reiner Form zu isolieren, waren erfolglos. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.91 (s, 10 H, C₅H₅), 1.28 (s, 18 H, ${}^{t}C_{4}H_{9}$). $-{}^{13}C{}^{1}H$ -NMR (C₆D₆): $\delta =$ 102.6 (s, C₅H₅), 75.9 (breit, NCMe₃), 34.4 (s, NCMe₃). -MS: m/z (%) = 406 (67) [M⁺], 108 (100) [SPMe₃]. -C₁₈H₂₈N₂SV₂ (406.35).

Pentasulfido- η^5 -cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (**9a**)

400 mg (1,56 mmol) ^{*t*}BuNVCpCl₂/100 ml THF; 236 mg (3,1 mmol) Trimethylphosphan; 700 mg (28,8 mmol) Mag-

nesiumpulver; 100 ml *n*-Pentan. Die Umsetzung erfolgte wie unter **3** beschrieben. Die grüne Lösung (**1**) wurde mit 163 mg (5,1 mmol) Schwefel versetzt und 15 h bei 20 °C gerührt. Hierbei verfärbte sich die anfangs rotviolette Lösung nach braunrot. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt und der Rückstand spektroskopisch vermessen. – ⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = +1025, +405 (**8**), -316 (**9b**), -358 (**9a**).

Die Aufarbeitung des Rückstandes erfolgte säulenchromatographisch an silyliertem Kieselgel (20 $^{\circ}$ C).

1. Fraktion (*n*-Pentan): Rotvioletter Feststoff;

[^{*t*}BuN=VCp(S₅)] (9a), 9b. Nach Umkristallisation aus *n*-Pentan bei -20 °C wurde 9a in reiner Form isoliert. Rotviolette Kristalle. Ausbeute: 45 mg (8 %). - ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 5.54$ (s, 5 H, C₅H₅), 1.04 (s, 9 H, ^{*t*}C₄H₉). - ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): $\delta = 106.8$ (s, C₅H₅), 31.2 (s, NCMe₃). - ⁵¹V-NMR (C₆D₆): $\delta = -358(W_{1/2} = 410$ Hz). - MS: *m*/*z* (%) = 347 (29) [M⁺], 283 (65) [^{*t*}BuNVCpS₃], 251 (14) [^{*t*}BuNVCpS₂], 180 (34) [VCpS₂], 148 (75) [VCpS], 116 (86) [VCp], 64 (100). $-C_9H_{14}NS_5V$ (347.45).

Die NMR-Daten von **9b** wurden aus dem Gemisch **9a/9b** ermittelt. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 5.47 (s, 5 H, C₅H₅), 1.25 (s, 9 H, ^{*t*}C₄H₉). – ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ = 107.5 (s, C₅H₅), 30.6 (s, NC*Me*₃). – ⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = –316 (W_{1/2} = 490 Hz).

2. Fraktion (Toluol/Dichlormethan, 3:1): Schwarzes Pulver; Cp₄V₄S₄ (7) [15], Cp₂V₂S₅ (8) [16]. - ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 55 (W_{1/2} = 45 Hz, C₅H₅) (7), 6.21 (s, C₅H₅) (8). - ⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = +405 (W_{1/2} = 155 Hz) (8). - MS: *m*/z (%) = 592 (7) [Cp₄V₄S₄⁺], 392 (42) [Cp₂V₂S₅⁺], 328 (100) [Cp₂V₂S₃⁺].

$Cp_2V_2Se_5(12)$ [16]

Neues Verfahren: 121 mg (0,47 mmol) ^{*t*}BuNVCpCl₂ in 50 ml THF wurden bei -78 °C unter Rühren mit 206 mg (0,47 mmol) Na₂Se₅ versetzt und anschließend 16 h bei 20 °C weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand in einem Gemisch aus 50 ml Toluol und 15 ml Dichlormethan aufgenommen. Nach dem Filtrieren über eine D4-Fritte wurde die schwarzgrüne Lösung i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingeengt und bei -20 °C aufbewahrt. Dunkelgrüner Feststoff. Ausbeute: 79 mg (54 %). - ¹H-NMR (C₆D₈): δ = 6.13 (s, C₅H₅). -⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = +865 (W_{1/2} = 145 Hz).

$Diiodo-bis(\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $bis(\mu$ -tert-butylimido)divanadium(IV) (17)

289 mg (0,46 mmol) **2** in 60 ml Toluol wurden unter Lichtausschluss und Rühren bei -50 °C mit 233 mg (1,84 mmol) Iod versetzt und anschließend 12 h bei 20 °C weitergerührt. Die unlöslichen Bestandteile wurden durch Zentrifugieren abgetrennt und die grüne Lösung i. Vak. zur

M. Billen *et al.* · Bis(trimethylphosphan)- η^5 -cyclopentadienyl-*tert*-butylimidovan adium(III)

S3-S4-S5

Verbindung	3	9a	
Summenformel	$C_{20}H_{32}N_2O_{0,50}Se_2V_2 \\$	C ₉ H ₁₄ NS ₅ V	
Molmasse	568.28	347.45	
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	
Raumgruppe	$I4_1/a$	$P2_1/n$	
Gitterparameter a	14.9931(9) Å	8.5591(8) Å	
b	14.9931(9) Å	13.8256(10) Å	
С	20.0040(15) Å	12.6673(14) Å	
β	90°	90.391(12)°	
Zellvolumen, Z	4496.8(5) Å ³ , 8	1498.9(2) Å ³ , 4	
Dichte ber.	1,679 Mg/m ³	1.540 Mg/m ³	
Messtemperatur	293(2) K	293(2) K	
Kristallgröße [mm]	$0.28\times0.17\times0.14$	$0.56\times0.42\times0.38$	
λ (Mo-K _{α})	0.71073 Å	0.71073 Å	
μ	4.079 mm^{-1}	1.332 mm^{-1}	
Diffraktometer	STOE IPDS	STOE IPDS	
Gemessener θ -Bereich	$3.34 - 25.68^{\circ}$	$2.80 - 25.68^{\circ}$	
Gemessene Reflexe	13819	13637	
Unabhängige Reflexe	2141 ($R_{\text{int}} = 0.1372$) 2783 ($R_{\text{int}} = 0.0668$)		
Strukturlösung	Direkte Methoden		
 Programm 	SIR97	SHELXS-97	
	(Giacovazzo, 1997)	(Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix, kleinst	te Quadrate an F ²	
 Programm 	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)		
Daten / Restraints /	2141 / 6 / 135	2783 / 157 / 225	
Parameter			
<i>R</i> -Werte $[I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0341,$	$R_1 = 0.0297,$	
	$wR_2 = 0.0558$	$wR_2 = 0.0629$	
<i>R</i> -Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0929,$	$R_1 = 0.0533,$	
	$wR_2 = 0.0646$	$wR_2 = 0.0671$	
GooF (alle Daten)	0.883	0.800	
Restelektronendichte (max/min)	$0.481/-0.380 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	$0.201/-0.231 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	

Tab. 2. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in 20 ml <i>n</i> -Hexar
gelöst, die Lösung i. Vak. auf die Hälfte des Volumens kon-
zentriert und bei -20 °C aufbewahrt. Grüner Feststoff. Aus-
beute: 155 mg (53 %). $-^{1}$ H-NMR (C ₆ D ₆): δ = 5.59 (s, 10 H,
C_5H_5), 1,39 (s, 18 H, ${}^{t}C_4H_9$). – MS: m/z (%) = 629 (100)
$[M^+]_{.} - C_{18}H_{28}J_2N_2V_2$ (628.10): ber. V. 16.22; gef. V 16.0.

$Diiodo-\eta^5$ -cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (16) [9]

Neues Verfahren: 200 mg (0,78 mmol) ^{*t*}BuNV CpCl₂ / 60 ml THF; 118 mg (1,56 mmol) Trimethylphosphan; 350 mg (14,4 mmol) Magnesiumpulver; 60 ml Toluol. Die Umsetzung erfolgte, wie unter **3** beschrieben. Die grüne Lösung (**1**) wurde mit 594 mg (4,68 mmol) Iod versetzt und 15 h bei 20 °C gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde i. Vak. auf ein Viertel des Volumens eingeengt und nach Zugabe von 5 ml *n*-Hexan bei -20 °C aufbewahrt. Schwarzes Kristallpulver. Ausbeute: 176 mg (51 %). -¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.06 (s, 5 H, C₅H₅), 1.45 (s, 9 H, ^{*t*}C₄H₉). -⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = -108 (W_{1/2} = 395 Hz). -C₉H₁₄I₂NV (440.97): ber. V 11.55; gef. V 11.5.

Verbindung (3):					
V1-N1	1.872(3)	V1-N1A	1.866(3)		
N1-V1A	1.866(3)	V1 - V1A	2.4569(15)		
V1-Se1	2.4281(8)	Se1-Se1A	2.3100(10)		
N1-C1	1.491(5)	V1-C31	2.315(5)		
V1-C32	2.298(5)	V1-C33	2.356(5)		
V1 - C34	2.376(5)	V1-C35	2.363(4)		
N1-V1-N1A	95.16(14)	V1 - N1 - V1A	82.17(13)		
V1 - N1 - C1	136.7(3)	V1A-N1-C1	140.1(3)		
V1-Se1-Se1A	91.73(2)	Sel - Vl - VlA	88.26(2)		
Se1 - V1 - N1	97.85(11)	N1 - V1 - V1A	48.80(10)		
N1A-V1-V1A	49.02(10)				
Verbindung (9a):					
V1-N1	1.638(2)	V1-S1	2.3079(9)		
V1-S5	2.3105(10)	S1-S2	2.0494(12)		
S2-S3	2.0412(14)	S3-S4	2.0384(12)		
S4 - S5	2.0490(13)	N1-C1	1.458(3)		
V1 - N1 - C1	168.7(2)	S1 - V1 - S5	105.69(4)		
N1 - V1 - S1	102.47(9)	N1 - V1 - S5	102.27(8)		
V1 - S5 - S4	101.96(4)	V1 - S1 - S2	102.86(4)		
S1 - S2 - S3	104.49(5)	S2 - S3 - S4	105.96(5)		

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und Bindungswinkel [°]

Dichloro-η⁵-cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (11) [23]

104.89(5)

100 mg (0,39 mmol) ^{*t*}BuNVCpCl₂/60 ml THF; 59 mg (0,78 mmol) Trimethylphosphan; 200 mg (8,7 mmol) Magnesiumpulver; 30 ml Toluol. Die Umsetzung erfolgte wie unter **3** beschrieben. Die grüne Lösung (**1**) wurde mit 110 mg (1,1 mmol) CuCl versetzt und 10 h bei 20 °C gerührt. Nach Abtrennen der unlöslichen Bestandteile wurde die Lösung i. Vak. auf ein Viertel des Volumens eingeengt, mit 5 ml *n*-Pentan versetzt und bei -20 °C aufbewahrt. Schwarzes Kristallpulver (NMR-spektroskopisch rein!). Ausbeute: 51 mg (51 %). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 6.01 (s, 5 H, C₅H₅), 1.08 (s, 9 H, ^{*t*}C₄H₉). – ⁵¹V-NMR (C₆D₆): δ = –452 (W_{1/2} = 397 Hz).

Difluoro- η^5 -cyclopentadienyl-tert-butylimidovanadium(V) (18)

4,14 g (22,66 mmol) Trimethylfluorstannan in 40 ml Dichlormethan wurden mit 2,44 g (9,44 mmol)^{*t*}BuNVCpCl₂ in 40 ml Dichlormethan versetzt. Nach 24-stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Reaktionsgemisch 6 h bei 70 °C i. Hochvak. erhitzt, wobei als flüchtige Komponente vorwiegend Me₃SnCl entweicht. Der Rückstand wurde zur Entfernung von Me₃SnCl mit 30 ml kaltem *n*-Pentan gewaschen und zur Vervollständigung der Reaktion (⁵¹V-NMR-Reaktionskontrolle!) noch einmal 3 h bei 70 °C i. Hochvak. erhitzt. Nach dem Waschen mit 20 ml kaltem *n*-Pentan wurde der Rückstand zweimal mit 40 ml Toluol extrahiert und die Lösung i. Vak. zur Trockne eingeengt. Das Rohprodukt (1,3 g) wurde durch Umkristallisieren gereinigt (Aufnehmen in 3 ml Toluol und 15 ml *n*-Hexan, auf 60 °C erwärmen, filtrieren und die Lösung abkühlen!). Nach 24-stdg. Stehen bei –18 °C wurde die Verbindung durch Dekantieren von der Mutterlauge abgetrennt und anschließend 3 h i. Hochvak. bei 40 °C getrocknet. Der qualitative Nachweis von Chlorid verlief negativ. Rotbrauner Feststoff. Ausbeute: 600 mg (28 %). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 6.23$ (s, 5 H, C₅H₅), 0.98 (s, 9 H, ^{*t*}C₄H₉). Intensitätsschwache Signale (6.42, 6.37, 1.19, 1.15). – ⁵¹V-NMR (C₆D₆): $\delta = -748$ (W_{1/2} = 508 Hz). Intensitätsschwache Signale (–773, –783). – MS: *m*/z (%) = 225 (99) [M⁺], 154 (100) [VCpF₂]. – Molmasse: gef. 240. – C₉H₁₄F₂NV (225.15): ber. C 48.01, H 6.27, N 6.22, V 22.62; gef. C 47.0, H 6.1, N 6.0, V 22.1.

Kristallstrukturbestimmung

Die Kristalldaten von 3 und 9a sind neben weiteren Angaben zur Strukturbestimmung in Tab. 2 aufgeführt;

- [1] F. Preuss, H. Noichl, Z. Naturforsch. 42b, 121 (1987).
- [2] F. Preuss, P. Werle, Z. Naturforsch. 57b, 726 (2002).
- [3] C.C. Cummins, R.R. Schrock, W.M. Davis, Inorg. Chem. 33, 1448 (1994).
- [4] K. B. P. Ruppa, N. Desmangles, S. Gambarotta, G. Yap, A. L. Rheingold, Inorg. Chem. 36, 1194 (1997).
- [5] C. P. Gerlach, J. Arnold, Inorg. Chem 35, 5770 (1996).
- [6] J. K. Money, J. R. Nicholson, J. C. Huffman, G. Christou, Inorg. Chem. 25, 4072 (1986).
- [7] J.K.F. Buijink, Dissertation, Universität Groningen (1995).
- [8] F. Preuss, H. Becker, T. Wieland, Z. Naturforsch. 45b, 191 (1990).
- [9] F. Preuss, T. Wieland, B. Günther, Z. Anorg. Allg. Chem. 609, 45 (1992).
- [10] F. Preuss, M. Billen, F. Tabellion, G. Wolmershäuser, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 2446 (2000).
- [11] F. Preuss, F. Tabellion, G. Overhoff, G. Reiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 1665 (2000).
- [12] J. Ruiz, M. Vivanco, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 214.
- [13] M. Herberhold, M. Kuhnlein, M. Schrepfermann, M. L. Ziegler, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **398**, 259 (1990).

Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 3 verzeichnet. In der Kristallstruktur von 3 befindet sich 1/2 Molekül Tetrahydrofuran (vierfach fehlgeordnet) je Formeleinheit auf einer 4-Lage. Die Bindungslängen und -winkel im THF-Molekül wurden mit adäquaten constraints versehen. In der Kristallstruktur von 9a sind der Cp-Ring und die tert-Butylgruppe rotationsfehlgeordnet (ca. 2:1 bzw. 1:1). In beiden Strukturen wurden die Wasserstoffatome berechnet; die Wasserstoffatome des Lösungsmittels in 3 wurden nicht berücksichtigt. Für die Verfeinerung wurde jeweils ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH3-Gruppen) bzw. 1.2fache Wert (Cp-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Cambridge Crystallographic Data Center unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-201552 (3) und CCDC-201551 (9a) angefordert werden.

- [14] D. Gudat, U. Fischbeck, F. Tabellion, M. Billen, F. Preuss, Magn. Reson. Chem. 40, 139 (2002).
- [15] J. Darkwa, J. R. Lockemeyer, R. D. W. Boyd, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **110**, 141 (1988).
- [16] M. Herberhold, M. Schrepfermann, J. Darkwa, J. Organomet. Chem. 430, 61 (1992).
- [17] M. Herberhold, M. Kuhnlein, M. L. Ziegler, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **349**, 131 (1988).
- [18] F. Preuss, M. Steidel, M. Vogel, G. Overhoff, G. Hornung, W. Towae, W. Frank, G. Reiss, S. Müller-Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 623, 1220 (1997).
- [19] M. Billen, G. Hornung, F. Preuss, in Vorbereitung.
- [20] J. K. F. Buijink, J. H. Teuben, H. Kooijman, A. L. Spek, Organometallics 13, 2922 (1994).
- [21] R.G. Kidd, Annu. Rep. NMR Spectrosc. **10A**, 1 (1978).
- [22] D. Rehder, Magn. Reson. Rev. 9, 125 (1984).
- [23] F. Preuss, H. Becker, H.J. Häusler, Z. Naturforsch. 42b, 881 (1987).
- [24] G. Brauer, "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie"; 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1975.