

Journal of Organometallic Chemistry, 362 (1989) 321–332
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09363

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXI *. Darstellung und Strukturaufklärung von schwefel- und sauerstoffhaltigen Organovanadium(V)-Komplexen

Wolfgang A. Herrmann *, Eberhardt Herdtweck und Georg Weichselbaumer

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching (Deutschland)

(Eingegangen den 20. Juli 1988)

Abstract

Oxychlorination of the carbonylvanadium(I) complexes $\text{CpV}(\text{CO})_4$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, **1a**; C_5Me_5 , **1b**; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$, **1c**; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, **1d**) provides a general synthetic route to organovanadium(V) compounds of composition CpVOCl_2 (**2a–d**). Reaction of **2a,b** with the sodium salts of phenol, cresol, and thiophenol yields the substitution products $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (**3a**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**3b**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{O})\text{Cl}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (**3b'**), and $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{R} = \text{H}$, **4a**; CH_3 , **4b**). **4a** crystallizes from diethyl ether/*n*-hexane solutions as black plates (triclinic space group; distorted tetrahedral coordination geometry). Reaction of **2a,b** with glycol in the presence of triethylamine yields the dinuclear complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VO}]_2(\mu\text{-O})(\mu,\eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ($\text{R} = \text{H}$, **5a**; CH_3 , **5b**). An X-ray structure analysis reveals that **5b** has a seven-membered $\text{V}_2\text{O}_3\text{C}_2$ core geometry. The ^{51}V NMR spectra provide information on the electronic situation at the central vanadium atoms of complexes **1–5** and related compounds.

Zusammenfassung

Die Oxychlorierung der Carbonylvanadium(I)-Komplexe $\text{CpV}(\text{CO})_4$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, **1a**; C_5Me_5 , **1b**; $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$, **1c**; $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$, **1d**) bewährt sich als allgemeine Synthesemethode für die Oxovanadium(V)-Verbindungen der Zusammensetzung CpVOCl_2 (**2a–d**). Umsetzung von **2a,b** mit den Natriumsalzen von Phenol, Kresol bzw. Thiophenol liefert die Substitutionsprodukte $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{VO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ (**3a**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ (**3b**), $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{V}(\text{O})\text{Cl}(p\text{-OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ (**3b'**) und $(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VO}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2$ ($\text{R} = \text{H}$, **4a**; CH_3 , **4b**). **4a** kristallisiert aus Diäthyläther/*n*-Hexan-Lösungen als schwarze Plättchen (triklinische Raumgruppe; verzerrte tetraedrische Koordinationsgeometrie). Reaktion von **2a,b** mit Glykolen in Gegenwart von Triethylamin liefert die dinuklearen Komplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{VO}]_2(\mu\text{-O})(\mu,\eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ ($\text{R} = \text{H}$, **5a**; CH_3 , **5b**). Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass **5b** ein siebenmitgliedriges $\text{V}_2\text{O}_3\text{C}_2$ -Kerngerüst besitzt. Die ^{51}V -NMR-Spektren liefern Informationen über die elektronische Situation der zentralen Vanadiumatome der Komplexe **1–5** und verwandter Verbindungen.

* LX. Mitteilung vgl. Ref. 30.

$C_5R_5VO(SC_6H_5)_2$ ($R = H$, **4a**; CH_3 , **4b**). **4a** kristallisiert aus Diethylether/n-Hexan-Lösung in schwarzen Platten (trikline Raumgruppe; verzerrt-tetraedrische Molekülstruktur). Durch Reaktion von **2a,b** mit Glykol in Gegenwart von Triethylamin entstehen die zweikernigen Komplexe $[(\eta^5-C_5R_5)VO]_2(\mu-O)(\mu,\eta^2-OCH_2CH_2O)$ ($R = H$, **5a**; CH_3 , **5b**). Eine Röntgenstrukturanalyse beweist für **5b** eine siebengliedrige $V_2O_3C_2$ -Gerüststruktur. ^{51}V -NMR-Spektren liefern Informationen über die elektronischen Verhältnisse an den Metallatomen der Komplexe **1–5** sowie verwandter Verbindungen.

Einleitung

Die Chemie des Vanadiums in seiner höchsten Oxidationsstufe findet steigendes Interesse. Neben der seit langem bekannten Verwendung des Elements in industriellen Oxidations- und Polymerisationskatalysatoren [1,2] treten neuerdings biochemische Aspekte immer stärker in den Vordergrund. Vanadium ist in einer Vielzahl biologischer Systeme essentiell (z.B. Amavadin im Fliegenpilz [3], in der Photosynthese [4], in Bromperoxidase von *Ascophyllum nodosum* [5,6], *Azobacter chroococcum* [7], Serum-transferrin [8]). Die Präparierung von Modellsubstanzen solcher Systeme ist folglich auf die Synthese diskreter Oxovanadium(V)- und Thiovanadium(V)-Komplexe gerichtet [9]. Wir verwenden π -koordinierte C_5R_5 -Liganden ($R = H, CH_3$), von denen bekannt ist, daß sie Übergangsmetalle auch in hohen Oxidationsstufen stabilisieren und gleichzeitig die Löslichkeit solcher Verbindungen in chemisch inerten organischen Solventien gewährleisten.

Präparative und kristallographische Ergebnisse

1) Chloro- und Phenolato-Komplexe

Die vielen Derivatisierungsmöglichkeiten des Organorhenium-Komplexes $(\eta^5-C_5Me_5)ReOCl_2$ [10] legten ihre Erprobung an den formelanalogen Vanadium-Verbindungen $(\eta^5-C_5R_5)VOCl_2$ nahe ($R = H, CH_3$). E.O. Fischer et al. hatten die Darstellung des V^{5+} -Komplexes $(\eta^5-C_5H_5)VOCl_2$ (**2a**) durch Oxychlorierung der V^{1+} -Vorstufe $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_4$ (**1a**) im Chlor-/Sauerstoffstrom aufgezeigt [11]. Die analoge Synthese von $(\eta^5-C_5Me_5)VOCl_2$ (**2b**) [12], $(\eta^5-C_5H_4Me)VOCl_2$ (**2c**) und $(\eta^5-C_5Me_4Et)VOCl_2$ (**2d**) nach Gl. 1 zeigt, daß es sich dabei um eine verallgemeinerungsfähige, ausbeutestärke (75–89%) Methode zur Darstellung von Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $(\eta^5-C_5R_5)VOCl_2$ handelt. In **2a,b** lassen sich die Chloroliganden glatt durch $-Br$, $-OCH_3$ und $-C_6H_5$ ersetzen [12].



Cp	C_5H_5	C_5Me_5	C_5H_4Me	C_5Me_4Et
	a	b	c	d

Es bieten sich zwei Möglichkeiten an, den Austausch von Cl- gegen Alkoholat- und Thiolat-Liganden zu bewerkstelligen:

(1) Umsetzung von **2a,b** mit den Natriumsalzen RX^-Na^+ ($X = O, S$) im Molverhältnis 1/2;

(2) Reaktion der Chloro-Komplexe **2a,b** mit aciden Verbindungen RXH (X = O, S) unter Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase.

Im Fall (1) muß dafür gesorgt werden, die bekannte Reduktionswirkung [13] der Nukleophile RX^- auf das Metall zurückzudrängen, z.B. durch Reaktionsführung in heterogenen Systemen, was eine sehr geringe örtliche RX^- -Konzentration gewährleistet. In n-Hexan sind die Reaktionskomponenten **2a,b** und RX^-Na^+ kaum löslich, während sich die Produktkomplexe in ausreichender Konzentration lösen. Auf diesem Wege läßt sich in 71% Ausbeute der Komplex $(\eta^5-C_5H_5)VO(OC_6H_5)_2$ (**2a**) darstellen. Er bildet ein dunkelrotes Pulver und kann aufgrund seiner charakteristischen IR-Banden (starke V=O-Valenzschwingung bei 964 cm^{-1}), der 1H -NMR-Daten (δ 5.94 ppm, C_5H_5) und des Massenspektrums ($m/e = 318$, $[M]^+$) identifiziert werden.

Die Anwendung der Methode (1) zur Synthese des permethylierten Derivates $(\eta^5-C_5Me_5)VO(p-OC_6H_4CH_3)_2$ (**3b**) führt überraschend nur zum monosubstituierten Produkt $(\eta^5-C_5Me_5)V(O)Cl(p-OC_6H_4CH_3)$ (**3b'**). Da möglicherweise der größere Raumbedarf der C_5Me_5 - im Vergleich zur C_5H_5 -Gruppe unter den Reaktionsbedingungen einer Disubstitution im Wege steht, wird die Synthese dahingehend abgeändert, daß das Reagens $p-CH_3C_6H_4O^+Na^-$ gegenüber **2b** im fünffachen Überschuß eingesetzt und die Reaktionszeit verlängert wird. Nach chromatographischer Aufarbeitung und Umkristallisation des Produkts kann **3b** 1H -NMR- und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

2) Thiophenolato-Komplexe

Ein vergleichbares Ergebnis liefert die Umsetzung von **2a,b** mit dem Natriumsalz von Thiophenol. Das Substitutionsprodukt $(\eta^5-C_5H_5)VO(SC_6H_5)_2$ (**4a**) ist in glatter Reaktion zugänglich. Es kristallisiert aus Diethylether/n-Hexan-Lösung in schwarzen, triklinen Kristallen. Der Komplex besitzt eine etwas verzerrte tetraedrische Struktur mit dem dezentral π -gebundenen C_5H_5 -Liganden an einer der Ecken (Fig. 1). In Übereinstimmung mit der nur geringen Verschiebung der V=O-Valenzschwingung (959 cm^{-1}) im Vergleich zu **2a** (964 cm^{-1}) ergibt sich mit $159.9(1)\text{ pm}$ ein Vanadium-Sauerstoff-Abstand, der kaum von jenen in den beiden strukturell charakterisierten permethylierten Systemen $(\eta^5-C_5Me_5)VOCl_2$ ($157.6(8)\text{ pm}$ [14]) und $[(\eta^5-C_5Me_5)VOCl]_2(\mu-O)$ ($158.9(3)\text{ pm}$ [15]) abweicht (Tab. 1). Die Anordnung der beiden Thiolat-Liganden gewährleistet maximale Raumerfüllung der Phenylreste (Fig. 1) und mit $103.06(1)^\circ$ für den Winkel S–V–S nur geringe Abweichung vom idealen Tetraederwert. Anorganische Thiophenolato-Komplexe des fünfwertigen

Tabelle 1

Wichtige Abstände und Winkel der Verbindung **4a**^a

Bindungslängen (pm)	Winkel ($^\circ$)		
V–S(1)	229.7(<1)	S(1)–V–S(2)	103.06(1)
V–S(2)	226.4(<1)	S(1)–V–O	106.60(3)
V–O	159.9(1)	S(2)–V–O	93.35(4)
V–Cp	199.7	S(1)–C–Cp	108.0
S(1)–C(11)	177.7(1)	S(2)–V–Cp	118.6
S(2)–C(21)	176.8(1)	O–V–Cp	106.8

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt im C_5H_5 -Liganden.

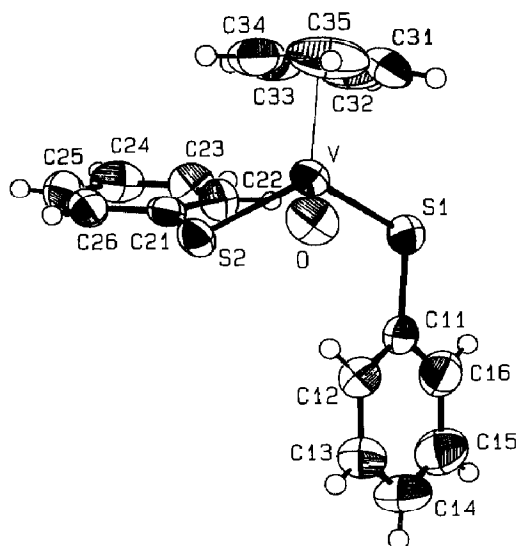


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes **4a**. Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich zugeordnet [18]. Hinterlegungsnummer CSD 52853, vgl. Ref. [19].

Vanadiums [16,17] besitzen ähnliche Winkel an den Schwefelatomen wie **4a** ($110.38(4)$, $114.46(3)^\circ$), während die V–S-Abstände mit $229.7(<1)$ und $226.4(<1)$ pm kürzer sind ($236.7(2)$ pm [16]; $239.1(2)$ pm [17]). Diese formale Erhöhung der Bindungsordnung muß durch eine höhere Elektronendichte am zentralen Vanadiumatom erklärt werden, wie sie aus dem elektronenschiebenden Charakter der C_5H_5 -Gruppe resultiert.

Um den Komplex $(\eta^5-C_5Me_5)VO(SC_6H_5)_2$ (**4b**) in reiner Form zu erhalten, bedarf es wiederum eines Überschusses an RX^-Na^+ in der Reaktionsmischung. Die Stufe der Monosubstitution, erkennbar an einer charakteristischen Tiefblaufärbung des Reaktionsmediums, konnte spektroskopisch erfaßt werden. Bei Verlängerung der Reaktionszeit entsteht analytisch reines **4b**. Das im Vergleich zu Sauerstoff größere Schwefelatom eröffnet den Phenylgruppen die Möglichkeit, sich so auszurichten, daß sie sich gegenseitig nicht behindern.

3) Glykolato-Komplexe

Vanadium zeigt in biologischen Systemen eine ausgeprägte Komplexierungstendenz mit Glykolen [20,21]. Wir versuchten daher, eine der Verbindung $(\eta^5-C_5Me_5)ReO(\eta^2-OCH_2CH_2O)$ [22] analoge Vanadiumspezies darzustellen. Die nach Variante (2) mit Glykol synthetisierten Substanzen **5a,b** sind allerdings zweikernig (Fig. 2). Wie eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt, enthält **5b** eine $V_2O_3C_2$ -Ringstruktur, die aus einer V–O–V- und einer Glykolat-Einheit besteht. Das einfache Kopplungsmuster im 1H -NMR-Spektrum ergibt sich zwingend aus der Anwesenheit einer zweizähligen Achse durch die Bindungsmittle von C(1)–C(1') und O(3). Eine nur leicht verzerrte tetraedrische Anordnung an V und C(1) wird durch die Winkel O(3)–V–O(2) ($104.89(6)^\circ$) und O(2)–C(1)–C(1') ($112.9(2)^\circ$) belegt (Tab. 2 und 3). Die Einbeziehung in den Ring hat allerdings im Vergleich zu offenkettigen Verbindungen (Tab. 4) eine starke Stauchung der Winkel sowohl an

Tabelle 2

Wichtige Abstände und Winkel der Verbindung **5b**^a

Bindungslängen (pm)		Winkel (°)	
V–O(1)	159.8(1)	O(1)–V–O(2)	101.74(7)
V–O(2)	181.0(1)	O(1)–V–O(3)	106.34(6)
V–O(3)	177.7(1)	O(2)–V–O(3)	104.89(6)
V–Cp	201.2	O(1)–V–Cp	120.32
O(2)–C(1)	140.8(2)	O(2)–V–Cp	110.68
C(1)–C(1')	150.1(3)	O(3)–V–Cp	111.47
		V–O(3)–V'	127.0(1)
		V–O(2)–C(1)	122.9(1)
		O(2)–C(1)–C(1')	112.9(2)

^a Cp bezeichnet den Schwerpunkt im C₅Me₅-Liganden.

Tabelle 3

Atomparameter für Verbindung **5b** [22]. Die Wasserstoffatome sind isotrop verfeinert (*). Anisotrop verfeinerte thermische Parameter sind in der äquivalenten Form angegeben, definiert durch: $B_{\text{eq}} = (4/3)[a^2 \cdot \beta(1,1) + b^2 \cdot \beta(2,2) + c^2 \cdot \beta(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot \beta(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot \beta(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot \beta(2,3)]$

Atom	x	y	z	B (Å ²)
V	–0.00558(4)	0.29258(5)	0.15229(3)	3.75(1)
O(1)	–0.1393(2)	0.3228(3)	0.1139(2)	9.45(8)
O(2)	0.0589(2)	0.4239(2)	0.1794(1)	3.87(5)
O(3)	0.000	0.2288(3)	0.250	9.0(1)
C(1)	–0.0026(3)	0.5105(3)	0.2039(2)	4.73(8)
C(11)	0.1145(3)	0.1408(3)	0.1371(2)	4.12(7)
C(12)	0.1790(2)	0.2337(3)	0.1265(2)	3.67(7)
C(13)	0.1144(2)	0.2918(3)	0.0570(2)	3.44(6)
C(14)	0.0087(2)	0.2357(3)	0.0237(2)	3.73(7)
C(15)	0.0072(2)	0.1442(3)	0.0744(2)	4.02(7)
C(21)	0.1501(3)	0.0565(3)	0.2025(2)	6.8(1)
C(22)	0.2943(3)	0.2694(4)	0.1811(2)	6.2(1)
C(23)	0.1528(3)	0.3944(3)	0.0240(2)	4.81(8)
C(24)	–0.0834(3)	0.2657(4)	–0.0528(2)	6.1(1)
C(25)	–0.0910(3)	0.0619(3)	0.0623(2)	6.22(9)
H(1)	0.035(2)	0.578(3)	0.190(2)	7.0(9)*
H(2)	–0.083(2)	0.509(2)	0.174(1)	2.8(6)*
H(211)	0.202(3)	0.076(3)	0.251(2)	9(1)*
H(212)	0.088(3)	0.029(3)	0.217(2)	10(1)*
H(213)	0.184(3)	–0.002(4)	0.182(2)	13(1)*
H(221)	0.297(3)	0.342(3)	0.203(2)	11(1)*
H(222)	0.310(3)	0.235(3)	0.231(2)	11(1)*
H(223)	0.350(3)	0.259(3)	0.158(2)	10(1)*
H(231)	0.093(2)	0.427(3)	–0.010(2)	6.2(8)*
H(232)	0.178(3)	0.446(3)	0.073(2)	7.8(9)*
H(233)	0.203(2)	0.381(2)	–0.011(2)	5.6(8)*
H(241)	–0.149(3)	0.249(3)	–0.048(2)	7.1(9)*
H(242)	–0.085(3)	0.342(3)	–0.068(2)	11(1)*
H(243)	–0.069(3)	0.234(3)	–0.101(2)	10(1)*
H(251)	–0.140(3)	0.068(4)	0.012(3)	13(1)*
H(252)	–0.062(4)	–0.005(4)	0.059(3)	14(2)*
H(253)	–0.117(3)	0.053(3)	0.115(2)	11(1)*
Cp	0.0847	0.2092	0.0837	

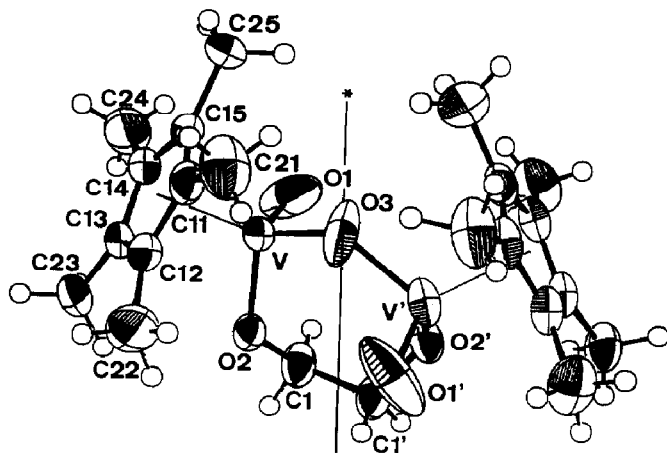


Fig. 2. ORTEP-Darstellung des cyclischen Organovanadium(V)-Komplexes **5b** im Kristall. (Symmetrieverknüpfte Atome werden durch die Operation $-x, y, 1/2-z$ erzeugt; * markiert die zweizählige Achse durch O(3) und die Bindungsmittelpunkte C(1)–C(1').) * Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Radien der Wasserstoffatome sind willkürlich zugeordnet.

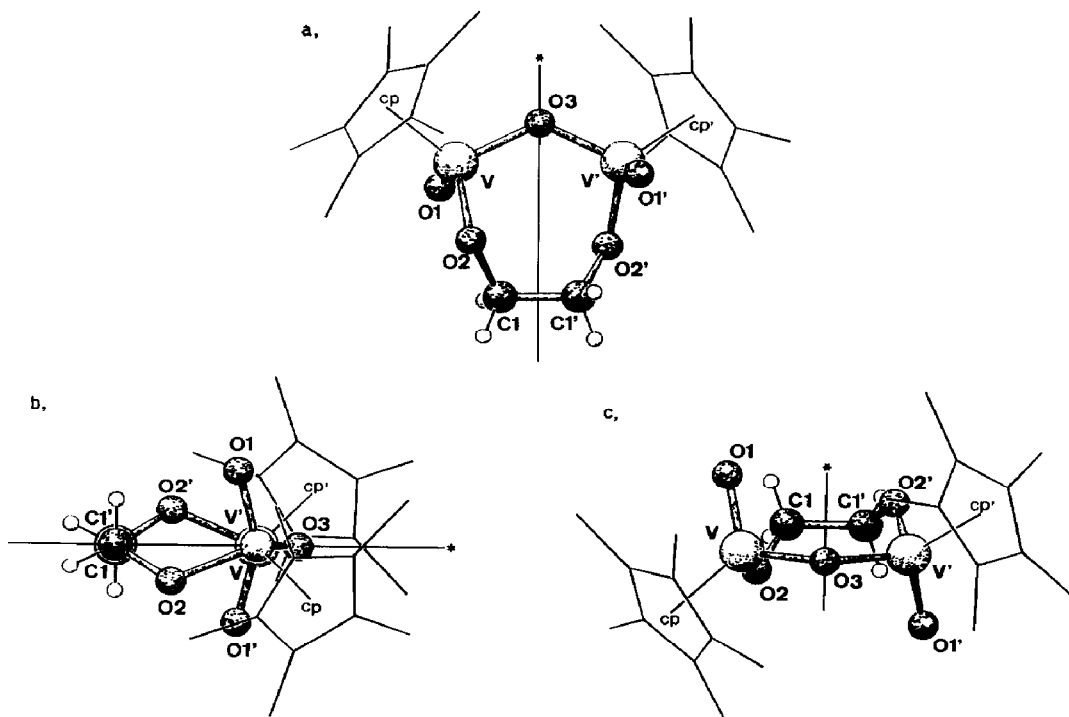


Fig. 3. Perspektivische Darstellungen der zentralen $V_2C_2O_3$ -Einheit von **5b** aus verschiedenen Blickrichtungen (C_5Me_5 -Reste nur angedeutet). (a) Abbildung senkrecht zur $V_2C_2O_3$ -Ebene (oben). (b) Newman-Projektion entlang der Verbindungslinie C(1)–C(1') (unten links). (c) Blick entlang der $V_2C_2O_3$ -Ebene (unten rechts).

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53226, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 4

Bindungsabstände V–O und Bindungswinkel V–O–V ausgewählter Verbindungen mit dem Fragment O=V–O–V=O

Verbindung	V=O (pm)	V–O (pm)	V–O–V (°)	Ref.
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VOCl}]_2(\mu\text{-O})$	158.9(3)	179.4(1)	142.2(2)	15
$[(\text{Et}_2\text{NO})_2\text{VO}]_2(\mu\text{-O})$	159.9(3)	180.5(3)	154.3(2)	23
	158.6(3)	180.8(3)		
$[(8\text{-quin})_2\text{VO}]_2(\mu\text{-O})^a$	158.7(6)	177.9(2)	173.4(4)	9a

^a 8-quin: 8-Hydroxychinolinato-

O(3) (127.0(1)°) als auch an O(2) (122.9(1)°) zur Folge. Wie eine Newman-Projektion entlang der Bindungsachse C(1)–C(1') zeigt, entsteht dadurch eine Ebene aus den Atomen C(1), C(1'), V, V' und O(3) mit minimaler sterischer Wechselwirkung der Substituenten an C(1) und V. Die tetraedrisch konfigurierten Kohlenstoffatome C(1) bzw. C(1') ordnen sich in optimaler staggered-Konformation an. Der Blick entlang der Verbindungslinie V–V' zeigt ebenfalls eine – durch O(3) leicht verzerrte – staggered-Anordnung, die eine maximale Raumerfüllung der C₅Me₅-Reste gewährleistet. Die Vanadium–Sauerstoff-Abstände bewegen sich mit 159.8(1) pm für die Doppelbindung und 181.0(1) bzw. 177.7(1) pm für die Einfachbindungen im Rahmen bisheriger Befunde (Tab. 3) [9a,15,23]. Der V–V-Abstand von 318.1 pm ist bei Betrachtung des Winkels an O(3) (127.0(1)°) und des Abstandes O(2)–O(3) (284.4(2)°) als nichtbindend zu klassifizieren.

⁵¹V-NMR-Spektren

Vanadium besitzt mit ⁵⁰V und ⁵¹V zwei NMR-aktive Isotope. Das letztere nimmt trotz seines hohen Kernspins ($I = 7/2$) innerhalb der großen Zahl von Quadrupolkernen eine Sonderstellung ein, weil es wegen seiner natürlichen Häufigkeit (99.76%) eine schnelle Spektrenaufnahme mit kleinen Substanzmengen und aufgrund des geringen Quadrupolmomentes ($-0.052 \times 10^{-28} \text{ m}^2$) auch in Verbindungen von relativ geringer Symmetrie die Beobachtung von Signalen mit enger Halbwertsbreite ermöglicht (20–200 Hz). Der Term der chemischen Abschirmung σ setzt sich dabei nach der Beziehung $\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sum_n \sigma_n$ aus drei Komponenten zusammen, wobei σ_{dia} und σ_{para} den lokalisierten dia- bzw. paramagnetischen und $\sum_n \sigma_n$ den nichtlokalisierten diamagnetischen Beitrag repräsentieren [24]. Die Anteile von $\sum_n \sigma_n$ sind vernachlässigbar klein [25], während jene von σ_{dia} – zurückzuführen auf die Rumpfelektronen – über große Bereiche fast konstant sind. Somit wird der entscheidende Einfluß auf die chemische Verschiebung σ durch den Term σ_{para} ausgeübt; er wird bei konstanter Symmetrie in erster Näherung durch die elektronischen Eigenschaften der Liganden bestimmt. In Tab. 5 sind die ⁵¹V-NMR-Daten der Komplexe 1–7 aufgelistet. Sie erstrecken sich trotz gleichbleibender formaler Oxidationszahl über einen Bereich von +127 ppm bis –779 ppm. Da es sich in allen Fällen um tetraedrisch konfigurierte Verbindungen mit C_s-Symmetrie handelt, erscheint ein Vergleich der Verschiebungswerte auf der Grundlage elektronischer Ligandeneinflüsse gerechtfertigt. Bei Ersatz zweier Chloro- gegen Bromoliganden (7) tritt der bereits beschriebene inverse Halogeneffekt auf [26], d.h. trotz gegenläufiger Elektronegativitätseffekte erscheinen die Signale der Verbin-

Tabelle 5

⁵¹V-Verschiebungswerte von Verbindungen der allgemeinen Formel ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)VOX₂

Verbindung	$\delta(^{51}\text{V})$ (ppm)
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VOCl ₂ (2a)	-393
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$)VOCl ₂ (2b)	-323
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VOCl ₂ (2c)	-15
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$)VOCl ₂ (2d)	-27
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VO(OC ₆ H ₅) ₂ (3a)	-700
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VO(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ CH ₃) ₂ (3b)	-534
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VOCl(<i>p</i> -OC ₆ H ₄ CH ₃) (3b')	-341
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VO(SC ₆ H ₅) ₂ (4a)	-204
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VO(SC ₆ H ₅) ₂ (4b)	-38
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ₂ V ₂ O ₂ ($\mu\text{-O}$)($\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) (5a)	-779
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) ₂ V ₂ O ₂ ($\mu\text{-O}$)($\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) (5b)	-623
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VO(OCH ₃) ₂ (6a)	-743 ^a
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VO(OCH ₃) ₂ (6b)	-404 ^a
($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VOBr ₂ (7a)	-249 ^a
($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)VOBr ₂ (7b)	127 ^a

^a Ref. 12.

dungen mit dem höheren Homologen Brom bei *tieferem* Feld. Sehr drastisch wirkt sich der Austausch der Chloroliganden gegen sauerstoff- bzw. schwefelhaltige Substituenten aus. "Harte" σ - und π -Donatorliganden (z.B. Alkoholat) wirken verglichen mit **2b** stark abschirmend auf den Vanadiumkern (-300 ppm), während das "weiche" Thiophenolat die Signale zu tieferem Feld verschiebt (~300 ppm). In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen [9b,13] zeigt sich auch hier, daß sogar die absolute Größe der Verschiebungsdifferenz kaum variiert. Die Information, ob es sich bei den Substituenten um aliphatische oder aromatische Alkohole handelt, wird über den Sauerstoff an das Zentralmetall weitergegeben. So zeigt die stärkere Hochfeldverschiebung von **6** gegenüber **3** deutlich das bessere Akzeptorverhalten des Phenylrestes gegenüber einer Methylgruppe.

Wider die elektronischen Verhältnisse des $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ -Liganden verläuft die Entwicklung der Verschiebung in der Reihe **2a-d**, wobei ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)VOCl₂ (**2a**) den negativsten Shiftwert aufweist. Dieses Verhalten ist für Komplexe des Typs ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)V(CO)₄ bekannt und wird dort mit sterischen Argumenten erklärt [27]. Der größere Raumbedarf der Methylgruppen äußert sich in einer Aufweitung der V-C₅R₅-Abstände. Dadurch wird die Bindung zum Liganden geschwächt, das Zentralatom entschirmt und das Signal zu tieferem Feld verschoben [31*].

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik und Spektrenaufnahme vgl. Ref. [28]. Die Aufnahme der ⁵¹V-NMR-Spektren erfolgte bei 71.009 MHz in Methylenechlorid unter Zusatz von CDCl₃ für Lockzwecke. Die Verschiebungen beziehen sich auf reines VOCl₃ (ext. Standard). Die Darstellung von ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)V(CO)₄ erfolgte nach Ref. [29] aus V(CO)₆ und dem entsprechenden Cyclopentadien. **2a,b** wurden nach Ref. [12] synthetisiert.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

1. *Dichloro(η^5 -methylcyclopentadienyl)(oxo)vanadium(V) (2c)*

Darstellung und Reinigung siehe Ref. [12]. Elementaranalyse: C, 32.57; H, 3.22; Cl, 32.94. ber.: C, 33.22; H, 3.25; Cl, 32.68%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 961sst; weitere Banden: 3090m, 2957m, 2920st, 1443m, 1368st, 1029st. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 23°C): 5.71 [d, 2H, J 7.32 Hz], 5.42 [d, 2H, J 7.32 Hz], 1.54 [s, 3H]. EI-MS (T_Q 80°C): m/e 216 (M^+ bzgl. ^{35}Cl , rel. Int. 38%), 180 ($[M - \text{HCl}]^+$, 53%), 79 ($[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]^+$, 100%).

2. *Dichloro(η^5 -ethyltetramethylcyclopentadienyl)(oxo)vanadium(V) (2d)*

Darstellung und Reinigung siehe Ref. [12]. Elementaranalyse: C, 45.87; H, 5.92. ber.: C, 46.02; H, 5.97%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 960sst; weitere Banden: 2926st, 2875m, 1461st, 1375sst, 1019st, 736sst. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 23°C): 2.39 [q, 2H, J 7.70 Hz], 1.88 [s, 6H], 1.79 [s, 6H], 0.66 [t, 3H, J 7.70 Hz]. EI-MS (T_Q 100°C): m/e 286 (M^+ bzgl. ^{35}Cl , rel. Int. 6%), 149 ($[\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}]^+$, 100%).

3. *(η^5 -Cyclopentadienyl)(oxo)bis(phenoxy)vanadium(V) (3a)*

Bei -78°C werden 190 mg (0.94 mmol) **2a** und 230 mg (1.98 mmol) Natriumphenolat in 20 ml n-Hexan suspendiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur nimmt das Lösungsmittel eine dunkelrote Farbe an, und das nur wenig lösliche Produkt **3a** fällt als rotbraunes Pulver aus. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/n-Hexan erhält man 210 mg (71%) **3a**. Elementaranalyse: C, 63.99; H, 4.68. ber.: C, 64.16; H, 4.94%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 964sst; weitere Banden: 2959m, 2922st, 2856m, 1580m, 1474st, 1458m, 1423st, 1228st, 1158m, 1023m, 786sst, 761st. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 23°C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.94$ [s, 5H]; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 6.85$ [m, 2H], 6.98 [m, 4H], 7.15 [m, 4H]. EI-MS (T_Q 130°C): m/e 318 (M^+ , rel. Int. 60%), 225 ($[\text{C}_5\text{H}_5\text{VOOC}_6\text{H}_5]^+$, 55%), 224 ($[M - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^+$, 100%), 94 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]^+$, 76%).

4. *(η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)bis(p-methylphenoxy)oxovanadium(V) (3b)*

Zu einer Suspension von 130 mg (0.48 mmol) **2b** in 25 ml n-Hexan werden bei -78°C 250 mg (1.92 mmol) Natriumkresolat gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wird die Lösung violett-schwarz. Nach 24 h wird an silanisierendem Kieselgel bei -30°C säulenchromatographiert (Elution mit n-Hexan). Umkristallisation aus n-Hexan liefert 120 mg (60%) verunreinigtes **3b** als schwarze Kristalle. Elementaranalyse: C, 66.40; H, 6.89. (ber.: C, 69.22; H, 7.02%). IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 961st; weitere Banden: 2862s, 2914m, 2971s, 1487sst, 1452m, 1102m, 869st, 777st. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 23°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 2.13$ [s, 15H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 2.25$ [s, 6H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 6.84$ [d, 4H, J 8.3 Hz], 6.97 [d, 4H, J 7.8 Hz]. EI-MS (T_Q 130°C): m/e 416 (M^+ , rel. Int. 36%), 308 ($[M - \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}]^+$, 100%), 135 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 63%).

5. *Chloro(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)(p-methylphenoxy)(oxo)vanadium(V) (3b')*

Beim Rühren einer Suspension von 80 mg (0.29 mmol) **2a** und 80 mg (0.62 mmol) Natriumkresolat in 20 ml n-Hexan entsteht im Verlaufe von 3 h eine violett-schwarze Lösung. Nach Abtrennung des ausgefallenen Natriumchlorids kristallisieren bei -30°C 73 mg (73%) **3b'**. Elementaranalyse: C, 59.01; H, 6.47; O, 8.80; Cl, 9.34. ber.: C, 59.22; H, 6.43; O, 9.28; Cl, 10.28%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 963sst; weitere Banden: 2954m, 2913st, 2858m, 1491st, 1449st, 1374st, 1228sst, 1104m, 1018m, 869sst, 821st, 743m. $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2 , 23°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 2.20$ [s, 15H],

$\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 2.30$ [s, 3H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3) = 7.06$ [s, 4H]. EI-MS (T_Q 80 °C): m/e 344 (M^+ bzgl. ^{35}Cl ; rel. Int. 20%), 308 ($[M - \text{HCl}]^+$, 41%), 135 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 100%).

6. $(\eta^5\text{-Cyclopentadienyl})(\text{oxo})\text{bis}(\text{thiophenoxy})\text{vanadium}(V)$ (**4a**)

Zu 170 mg (1.29 mmol) Natriumthiophenolat wird bei -78°C eine Lösung von 130 mg (0.64 mmol) **2a** in 30 ml Diethylether gegeben. Dabei schlägt die blaue Farbe der Startverbindung nach dunkelgrün um. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Abfiltrieren des ausgefallenen Natriumchlorids wird der Rückstand mit einer Mischung aus n-Hexan und Toluol (5 + 2 Vol.-Teile) extrahiert. Aus Diethylether/n-Hexan kristallisieren bei -30°C 170 mg (76%) **4a** in schwarzen, büschelig verwachsenen Platten. Elementaranalyse: C, 58.02; H, 4.32. ber.: C, 58.28; H, 4.36%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 959sst; weitere Banden: 2930m, 2907m, 1575m, 1472m, 1120m, 1023st, 738sst. $^1\text{H-NMR}$ (CH_2Cl_2 , 23 °C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 6.18$ [s, 5H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.19$ [m, 2H], 7.34 [m, 4H], 7.53 [m, 4H]. EI-MS (T_Q 110 °C): m/e 350 (M^+ , rel. Int. < 1%), 218 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]_2^+$, 85%), 109 ($[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]^+$, 100%).

7. $(\eta^5\text{-Pentamethylcyclopentadienyl})(\text{oxo})\text{bis}(\text{thiophenoxy})\text{vanadium}(V)$ (**4b**)

Zu einer Suspension von 100 mg (0.37 mmol) **2b** in 20 ml n-Hexan werden bei -78°C 240 mg (1.83 mmol) Natriumthiophenolat gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur entsteht eine tiefblaue Lösung. Die durch das Monosubstitutionsprodukt verursachte Farbe schlägt nach 15 min in die bleibende Grünfärbung des Disubstitutionsproduktes um. Sodann wird über ein G4-Fritte filtriert. Aus der Lösung fallen bei -30°C 112 mg (73%) grünschwarze Kristalle aus. Elementaranalyse: C, 62.54; H, 5.97; S, 15.22. ber.: C, 62.84; H, 5.99; S, 15.25%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 954sst; weitere Banden: 2955m, 2865m, 1575m, 1472m, 1430m, 1375st, 1102s, 1021m, 742sst. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 23 °C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 2.20$ [s, 15H], $\delta(\text{C}_6\text{H}_5) = 7.10$ [m, 6H], 7.39 [m, 4H]. EI-MS (T_Q 150 °C): m/e 420 (M^+ , rel. Int. 100%), 310 ($[M - \text{HSPH}]^+$, 98%).

8. $(\mu, \eta^2\text{-1,2-Ethandiolato})(\mu\text{-oxo})\text{bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{oxovanadium}(V)]$ (**5a**)

Zu einer Lösung von 190 mg (0.94 mmol) **2a** in 25 ml Toluol werden bei -78°C 53 μl (0.94 mmol) 1,2-Ethandiol (Glykol) und anschließend 280 μl (2.0 mmol) Triethylamin gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur erfolgt Rotfärbung. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats i. Vak. verbleibt ein roter Feststoff. Ausb. 100 mg (65%). Elementaranalyse: C, 42.26; H, 4.44. ber.: C, 42.38; H, 4.15%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 947sst; $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$: 714sst; weitere Banden: 2917m, 2878st, 1433m, 1019st, 810st. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 23 °C): $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 6.24$ [s, 5H], $\delta(\text{CH}_2) = 5.22$ [d, 2H, J 8.30 Hz], 4.95 [d, 2H, J 7.81 Hz]. EI-MS (T_Q 80 °C): m/e 340 (M^+ , rel. Int. < 1%), 280 ($[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{VO}_3]^+$, 10%), 129 ($[\text{C}_2\text{H}_6\text{VO}_3]^+$, 100%), 66 ($[\text{C}_5\text{H}_6]^+$, 78%).

9. $(\mu, \eta^2\text{-1,2-Ethandiolato})(\mu\text{-oxo})\text{bis}[\text{oxo}(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{vanadium}(V)]$ (**5b**)

Eine Lösung von 140 mg (0.51 mmol) **2b** in 15 ml Toluol wird bei -78°C mit 28 μl (0.51 mmol) 1,2-Ethandiol (Glykol) und 145 μl (1.05 mmol) Triethylamin versetzt. Beim Erwärmen schlägt die Farbe von grün nach dunkelrot um. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats i. Vak. erfolgt eine chromatographische Reinigung an silanisierendem Kieselgel bei -30°C . Das Produkt kann mit Diethyl-

ether eluiert und anschliessend aus Diethylether/n-Hexan umkristallisiert werden. Ausb. 80 mg (75%). Elementaranalyse: C, 54.52; H, 7.21. ber.: C, 55.01; H, 7.10%. IR (cm^{-1} , KBr): $\nu(\text{V}=\text{O})$: 942sst; $\nu(\text{V}-\text{O}-\text{V})$: 702sst; weitere Banden: 2902st, 2836m, 1435m, 1377st, 1070st. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 23°C): $\delta(\text{C}_5\text{Me}_5) = 2.04$ [s, 30H], $\delta(\text{CH}_2) = 5.12$ [d, 2H, J 7.32 Hz], 4.95 [d, 2H, J 7.32 Hz]. EI-MS (T_0 110°C): m/e 481 ($[\text{M} + \text{H}]^+$, rel. Int. 3%), 420 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{V}_2\text{O}_3]^+$, 100%), 286 ($[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{V}_2\text{O}_3\text{H}]^+$, 69%), 135 ($[\text{C}_{10}\text{H}_{15}]^+$, 19%).

10. Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{VO}]_2(\mu\text{-O})(\mu, \eta^2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ (5b)

Aus Diethylether/n-Hexan (-30°C) dunkelrote, rechteckige Quader mit etwas unregelmäßigen Kanten und Flächen; monoklin, $C2/c$ (Int. Tab. Nr. 15); a 1180.0(5), b 1241.7(8), c 1642.8(10) pm, β 103.80(5) $^\circ$; V 2338×10^6 pm 3 ; Summenformel: $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{V}_2$ (480.4 a.m.u.), $Z = 4$; $F(000) = 1008$; $\rho(\text{ber.})$ 1.365 g cm $^{-3}$; λ 71.073 pm (Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator); systemat. Auslöschungen: hkl ($h + k = 2n + 1$), $h0l$ ($l = 2n + 1$); $T = 24 \pm 1^\circ\text{C}$; Enraf-Nonius CAD-4; Meßbereich: $2.0^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$; ω -scan; scan-Breite: $(1.30 + 0.30 \text{ tg } \theta)^\circ \pm 25\%$ vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; $t(\text{max})$: 60 s, 4246 gemessene Reflexe ($\pm h$, $+k$, $\pm l$), 2032 unabhängige Reflexe, 301 Reflexe mit $I < 1.0\sigma(I)$ unterdrückt; 200 Parameter "full matrix" verfeinert; $R = \Sigma[|F_o| - |F_c|]/\Sigma|F_o| = 0.043$; $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.036$, $GOF = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2} = 4.265$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; Strukturlösung nach Patterson-Methode und sich daran anschließende Differenz-Fourier-Synthesen; empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 8.01 \text{ cm}^{-1}$; keine Zersetzung; alle Nichtwasserstoffatome anisotrope Temperaturfaktoren; eine Differenzfouriersynthese nur mit den Lagen der 'Schwer'-Atome läßt alle Wasserstoffpositionen erkennen. Die Wasserstoffatome sind mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert; anomale Dispersion berücksichtigt; shift/err < 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte $+0.23 \text{ e}/\text{Å}^3$.

Dank

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie. Hierfür sprechen wir an dieser Stelle unseren Dank aus.

Literatur

- 1 A.F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, W. de Gruyter, Berlin, New York 1985.
- 2 (a) G. Mortimer, J. Appl. Polym. Sci., 20 (1976) 55; (b) J. Fukawa, J. Macromol. Sci. Chem., A9 (1975) 867.
- 3 (a) H. Kneifel und E. Bayer, Angew. Chem., 85 (1973) 542; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12 (1973) 508; (b) E. Bayer, E. Koch und G. Anderegg, Angew. Chem., 99 (1987) 570; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 545.
- 4 H.U. Meisch, H. Benzschawel und H.J. Bielig, Arch. Microbiol., 114 (1977) 67.
- 5 H. Vilter, Phytochemistry, 23 (1984) 1387.
- 6 E. de Boer, Y. van Kooyk, M.G.M. Tromp, H. Plat und R. Wever, Biochim. Biophys. Acta, 869 (1986) 48.
- 7 (a) R.L. Robson, R.R. Eady, T.H. Richardson, R.W. Miller, M. Hawkins and J.R. Postgate, Nature [London], 322 (1986) 388; (b) J.M. Arber, B.R. Dobson, R.R. Eady, P. Stevens, S.S. Hasnain, C.D. Garner und B.E. Smith, *ibid.*, 325 (1987) 372.

- 8 A. Butler und N.J. Danzitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1864.
- 9 (a) S. Yamada, C. Katayama, J. Tanaka und M. Tanaka, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 253; (b) F. Preuss und L. Ogger, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 95; (c) M.J. Gresser und A.S. Tracey, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 1935.
- 10 Zusammenfassungen: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 111; (b) W.A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthardt und J. Okuda, *Polyhedron*, 6 (1987) 1165; (c) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1267; (d) W.A. Herrmann, *Comm. Inorg. Chem.*, 7 (1988) 73.
- 11 (a) E.O. Fischer, S. Vigoureux und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 701; (b) E.O. Fischer und S. Vigoureux, *ibid.*, 91 (1958) 1342.
- 12 W.A. Herrmann, G. Weichselbaumer und H.-J. Kneuper, *J. Organomet. Chem.*, 319 (1987) C21.
- 13 F. Preuss und H. Noichl, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 121.
- 14 F. Bottomley, J. Darkwa, L. Sutin und P.S. White, *Organometallics*, 5 (1986) 2165.
- 15 M. Herberhold, W. Kremnitz, M. Kuhnlein, M.L. Ziegler und K. Brunn, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1520.
- 16 J.K. Money, J.R. Nicholson, J.C. Huffman und G. Christou, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4072.
- 17 J.R. Nicholson, J.C. Huffman, D.M. Ho und G. Christou, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3030.
- 18 R.E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, E. Herdtweck und P. Kiprof: "STRUX-II, Ein Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten", Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985-1987).
- 19 J. Kulpe, E. Herdtweck, G. Weichselbaumer und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 20 N.D. Chasteen, *Struct. Bonding [Berlin]*, 53 (1983) 105.
- 21 D.C. Crans und P.K. Shin, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1797.
- 22 W.A. Herrmann, D. Marz, E. Herdtweck, A. Schäfer, W. Wagner und H.J. Kneuper, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 462; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 462.
- 23 L. Saussine, H. Mimoun, A. Mitschler und J. Fisher, *Nouv. J. Chim.*, 4 (1980) 235.
- 24 D. Rehder, *Bull. Magn. Res.*, 4 (1982) 33.
- 25 K.A.K. Ebraheem, G.A. Webb und M. Witanowski, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 317.
- 26 P.G. Gassman, W.H. Campbell und D.W. Macomber, *Organometallics*, 3 (1984) 385.
- 27 M. Hoch, A. Duch und D. Rehder, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2907.
- 28 R.A. Fischer, H.J. Kneuper und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 330 (1987) 365.
- 29 W.A. Herrmann und W. Kalcher, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3886.
- 30 W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 31 *Anmerkung bei der Korrektur (24.10.1988)*: Eine bessere Erklärung auf der Grundlage elektronischer Gegebenheiten berücksichtigt den Einfluß der C₅R₅-Liganden auf den mittleren HOMO-LUMO-Abstand ΔE im Komplex. Diese Energiedifferenz zeigt inverse Proportionalität zur paramagnetischen Abschirmung ($\sigma_{\text{para}} = -k \cdot E^{-1}$) und die erwartete Abnahme von ΔE bei der schrittweisen Substitution von Wasserstoff- gegen Methylreste führt zu einem Anwachsen des paramagnetischen Abschirmungsterms und somit zu einer Entschirmung des Vanadiumatoms [M.M. Kubicki, J.Y. Le Gall, R. Pichon, J.Y. Salaun, M. Cano und J.A. Campo, *J. Organomet. Chem.* 348 (1988) 349].