

Silylamido-Verbindungen des Vanadiums

Beiträge zur Chemie der Silicium—Stickstoff-Verbindungen,
37. Mitt.^{1, 2}

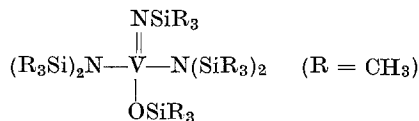
Von

H. Bürger, O. Smrekar und U. Wannagat

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Graz

(Eingegangen am 18. Dezember 1963)

Alkali-bis-(silyl)-amide $\text{NaN}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7$) reagieren mit Isopropoxy-vanadium-oxidchloriden und mit VOCl_3 unter Bildung von silylamino-substituierten Vanadiumverbindungen. Isoliert wurden $(\text{R}'\text{O})_n\text{VO}[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]_{3-n}$ ($\text{R}' = {}^i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, $n = 1$ und 2) sowie



$\text{Cl}_2\text{VO}[\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$ ist instabil und setzt sich in Gegenwart von Pyridin (*py*) oder Chinolin (*chin*) mit überschüssigem VOCl_3 zu $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{V}_2(\text{py})_4$ bzw. $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{V}_2(\text{chin})_4$ um.

1. Einführung

Kovalente Vanadium—Stickstoff-Verbindungen sind kaum bekannt^{3, 4, 5}, während die Chemie der Verbindungen mit koordinativer Vanadium—Stickstoff-Bindung, ähnlich wie beim Element Titan, ver-

¹ 36. Mitt.: U. Wannagat, G. Schreiner und P. Geymayer, *Angew. Chem.* **76**, 99 (1964).

² Gleichzeitig 6. Mitt. über silylsubstituierte Metallamide; 5. Mitt.: H. Bürger und U. Wannagat, *Mh. Chem.* **94**, 1007 (1963).

³ G. W. A. Fowles und D. Nicholls, *J. chem. Soc. [London]* **1958**, 1687.

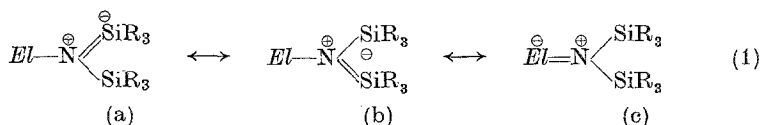
⁴ D. Nicholls, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1061 (1962).

⁵ O. Schmitz-Du Mont und G. Broja, *Z. anorg. allgem. Chem.* **255**, 299 (1948).

hältnismäßig umfangreich ist^{6, 7, 8}. Vanadium widersetzt sich in der Regel Versuchen, monomere, leicht flüchtige Vanadiumamide darzustellen, durch Erhöhung seiner Koordinationszahl über Halogeno- oder Amido-Brücken, über Solvat- oder Salzbildung, oder über intermolekulare Assoziation. VBr_3 reagiert mit NH_3 nur bis zum Br_2VNH_2 und erst mit KNH_2 in fl. NH_3 unter weiterer Substitution, wobei das $V(NH_2)_3$ allerdings sofort in $KV(NH_2)_2$ übergeführt wird^{4, 5}. Wir hofften, flüchtige, monomere Vanadium—Stickstoff-Verbindungen mit Hilfe des Natriumbis-[trimethylsilyl]-amids aufbauen zu können und ließen es auf einige Oxidchloride des fünfwertigen Vanadiums einwirken. Über die Ergebnisse wird im folgenden berichtet.

2. Silylamide und Siloxyderivate von Übergangsmetallen

Während Siloxy-Verbindungen der Übergangsmetalle nach unterschiedlichen Verfahren darstellbar und seit längerem bekannt sind, wurden analoge Silylamide erst über die Reaktionen mit Alkali-bis-(silyl)-amiden⁹ zugänglich. Wir konnten bisher die grünen, kristallinen Bis-[trimethylsilyl]-amide des Fe(III), des Co(II)¹⁰ und des Cr(III)¹¹ aus den Metallhalogeniden und Natriumbis-(trimethylsilyl)-amid sowie eine Reihe von Silylaminoderivaten des Ti¹² aufbauen. Es handelt sich bei ihnen um monomere, hydrolyseempfindliche Substanzen, die keine weiteren Lewis-Basen mehr anlagern und deren IR- und ¹H-NMR-Spektren für eine Schwächung der Si—N-Bindung unter bevorzugter Ausbildung des Bindungszustandes (1c) sprechen.



Dagegen ist bei Hauptgruppenelementen wie Ge und Sn die Si—N-Bindung verstärkt¹³.

Die Siloxy—Vanadium-Verbindungen lassen sich aus Silanolen und Vanadinsäureestern sowie aus Vanadiumhalogeniden und Silanolen oder

⁶ M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles und R. G. Williams, Chem. and Ind. **1962**, 1285.

⁷ H. Funk, W. Weiß und M. Zeising, Z. anorg. allgem. Chem. **296**, 36 (1958).

⁸ R. G. Cavell und H. C. Clark, J. Inorg. Nucl. Chem. **17**, 257 (1961).

⁹ U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

¹⁰ H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 1007 (1963).

¹¹ H. Bürger und U. Wannagat (unveröffentlicht).

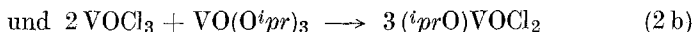
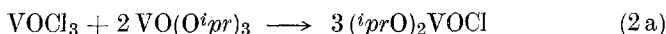
¹² H. Bürger und U. Wannagat, Mh. Chem. **94**, 761 (1963).

¹³ O. Scherer und M. Schmidt, Angew. Chem. **75**, 642 (1963).

Silanolaten darstellen¹⁴. Sie liegen als ziemlich stabile, teilweise hydrolyseempfindliche Substanzen vor und entsprechen in ihren Eigenschaften den Siloxy-Verbindungen der benachbarten Elemente.

3. Vanadinsäureester und Alkoxy-vanadium-oxidchloride

Die als Ausgangssubstanzen benötigten Isopropoxy-vanadium-oxidchloride erhielten wir durch eine Austauschreaktion von VOCl_3 mit $\text{VO}(\text{O}^i\text{pr})_3^*$ nach⁷



Da die physikalischen Kenngrößen dieser Verbindungen bisher nur lückenhaft bekannt sind, haben wir unsere Meßergebnisse zusammen mit denen von VOCl_3 und $(\text{}^i\text{prO})_3\text{VO}^7$ in Tab. 1 zusammengestellt.

Im IR-Spektrum ist im Bereich von 4000 bis 645 cm^{-1} das V-Atom nur an der $\text{V}=\text{O}$ -Valenzschwingung beteiligt. Die $\text{VO}(\text{C})$ -Schwingung dürfte wie die $\text{Ti}-\text{O}(\text{C})$ -Schwingung bei $600-650 \text{ cm}^{-1}$ ^{15,16} liegen, während die $\text{V}-\text{Cl}$ -Valenzschwingung bei ca. 500 cm^{-1} gefunden wurde¹⁷.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungsklasse
 $\text{OV}(\text{O}^i\text{pr})_n\text{Cl}_{3-n}$

<i>n</i>	Sdp. [°C]	Torr	Schmp. [°C]	n_{D}^{20}	D_4^{20}	<i>t</i> [°C]	$\nu_{\text{V}=\text{O}}$ [cm^{-1}]
0	127 ¹⁸	760	— 79,5 ¹⁸	1,6369	1,829	—	1035 ¹⁷
1	78	13	— 35 bis — 36	1,5413	1,398	20	1030
2	120	23	— 26	1,5038	1,162	30	1018
3	106	13	— 2	1,4811	1,033	20	1005

Alle Verbindungen sind hydrolyseempfindliche, leicht bewegliche Flüssigkeiten, deren Farbtiefe (von farblos nach oliv) und Reaktionsbereitschaft gegenüber H_2O mit steigendem Cl-Gehalt zunehmen. Die Chloro-alkoxide sind auch in Ampullen unter N_2 nur begrenzt haltbar, da sie sich mit der Zeit unter Bildung eines Niederschlages tiefbraun färben.

* *me* = $-\text{CH}_3$, *i**pr* = $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

¹⁴ M. G. Woronkow, N. F. Orlov und B. N. Dolgow, Dokl. Akad. Nauk SSSR **122**, 246 (1958), zitiert nach Chem. Abstr. **53**, 2076 (1959); M. Schmidt und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **71**, 220 (1959); M. M. Chamberlain, G. A. Jabs und B. B. Wayland, J. org. Chem. **27**, 3321 (1962).

¹⁵ H. Kriegsmann und K. Licht, Z. Elektrochem. **62**, 1163 (1958).

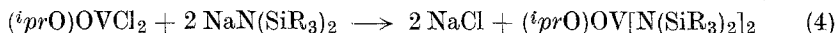
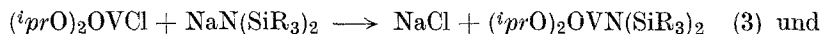
¹⁶ C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis und I. M. Thomas, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2601.

¹⁷ F. A. Miller und L. R. Cousins, J. chem. Phys. **26**, 329 (1957).

¹⁸ H. Hecht, G. Jander und H. Schlapmann, Z. anorg. allgem. Chem. **254**, 255 (1947).

4. Die Reaktion von Alkoxy-vanadium-oxidchloriden mit Natrium-bis-[silyl]-amiden

Sowohl $(i\text{prO})_2\text{VOCl}$ als auch $(i\text{prO})\text{VOCl}_2$ reagieren mit Alkali-bis-[silyl]-amiden schon bei Raumtemperatur in eindeutiger Reaktion nach ($R = \text{me}, \text{O}^i\text{pr}$):



zu den in Tab. 2 aufgeführten Silylamino—Vanadium-Verbindungen.

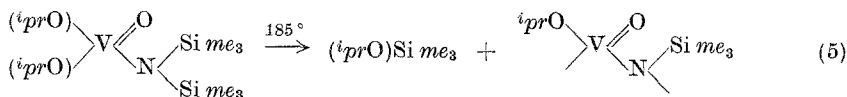
Tabelle 2. Alkoxy-disilylamino-vanadium-Verbindungen, physikalische Daten

Lfd. Nr.	Verbindung	Sdp. [°C]	Torr	Schmp. [°C]	n_D^{20}	D_4^{20}	t [°C]
I	$(i\text{prO})_2\text{VON}(\text{Si me}_3)_2$	81	0,5	—15 bis —16	1,4868	0,977	20
II	$(i\text{prO})\text{VO}[\text{N}(\text{Si me}_3)_2]_2$	105	0,6	<—78	1,4952	0,961	30
III	$(i\text{prO})_2\text{VON}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2$	125*	0,3	165 (Zers.)	—	—	—
IV	$(i\text{prO})\text{VO}[\text{N}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2]_2$	—	—	<20	—	—	—

* Unter Sublimation.

Während I und II als hell- bzw. dunkelgelb gefärbte Öle anfallen, tritt III in farblosen, zersetzlichen Kristallen auf, die sich in unpolaren und polaren Lösungsmitteln extrem leicht lösen. IV läßt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen, da sein Mol-Gewicht zu hoch liegt (975,5). Bei längerem Tiefkühlen einer konzentrierten Lösung von IV in Petroläther, worin es überaus leicht löslich ist, scheiden sich farblose Kristalle ab. Sie lösen sich jedoch schon bei 0° wieder in der Mutterlauge auf.

Die chemischen Eigenschaften von I, II und III entsprechen denen der analogen Titan-Verbindungen $(i\text{prO})_3\text{TiN}(\text{Si me}_3)_2$, $(i\text{prO})_2\text{Ti}[\text{N}(\text{Si me}_3)_2]_2$ und $(i\text{prO})_3\text{TiN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2$ ¹². Während jedoch in jenen die Ti—N-Bindung die schwächste Stelle des Moleküls ist, zeigt I im Einklang mit IR und ¹H-NMR-Spektren auch thermisch eine erhöhte Festigkeit der V—N- gegenüber der Ti—N-Bindung. So zerfällt es beim Erhitzen auf 185° plötzlich unter Braunfärbung und Abspaltung von $(i\text{prO})\text{Si me}_3$ nach

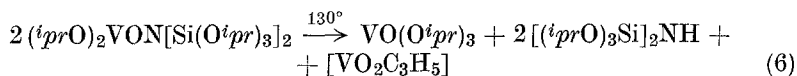


Aus dem wahrscheinlich polymeren $(i\text{prO})\text{VONSi me}_3$ läßt sich jedoch keine weiteres $(i\text{prO})\text{Si me}_3$ unter Bildung von VON ¹⁹ abspalten, sondern

¹⁹ K. Dehnicke, Angew. Chem. 75, 1110 (1963).

es bildet sich in geringen Mengen Hexamethyldisilazan sowie ein tiefschwarzes Produkt mit einem V:N-Verhältnis von 3:2.

Hingegen zerfällt IV ab 130° unter Bildung von VO(*O^tpr*)₃ und [(*t*prO)₃Si]₂NH im Verhältnis 1:2, etwa nach

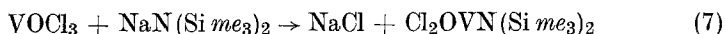


Über den genauen Aufbau dieses Rückstandes VO₂C₃H₅ können wir nichts aussagen.

5. Umsetzung von VOCl₃ mit NaN(Si *me*₃)₂ im Verhältnis 1 : 1

Während sich Alkali-bis-(silyl)-amide mit Alkoxy-vanadium-oxidchloriden durchwegs eindeutig (3, 4) umsetzten, ergaben sich mit VOCl₃ mehrere Reaktionswege.

Bei der Substitution eines einzigen Cl-Atoms durch eine N(Si *me*₃)₂-Gruppe mußte ein Unterschuß an NaN(Si *me*₃)₂ eingesetzt werden, um eine Mehrfachsubstitution von vorneherein zu vermeiden. Das nach



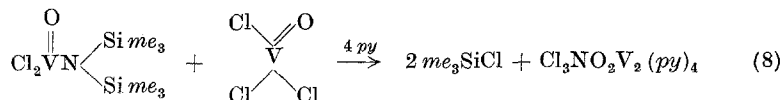
primär entstehende Cl₂VO[N(Si *me*₃)] sah sich dabei überschüssigem VOCl₃ gegenüber, mit dem es zu Folgeprodukten reagierte.

Weiterhin entstehen in unpolaren Lösungsmitteln statt NaCl stets komplexe Chlorometallate, die das stöchiometrische Ausgangsverhältnis verändern. In Äther oder Tetrahydrofuran (*THF*) werden solche Chlorometallate zwar zersetzt, jedoch addieren sich nunmehr diese Lösungsmittel sowohl an VOCl₃ als auch an NaN(Si *me*₃)₂.

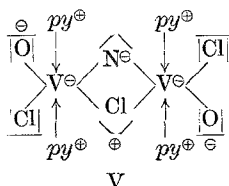
Alle Versuche, nach (7) ein beständiges Monosubstitutionsprodukt darzustellen, blieben erfolglos. Es gelang uns zwar, bei tiefen Temperaturen aus der vom NaCl · x VOCl₃ abfiltrierten, eingeeengten petrolätherischen Lösung orange gefärbte Kristalle abzuscheiden; sie zersetzten sich jedoch bei 0° unter Schwarzfärbung.

Beim Ti¹² hatte es sich gezeigt, daß man durch Pyridinzusatz das instabile Cl₃TiN(Si *me*₃)₂ in beständigeres Cl₂TiNSi *me*₃(*py*)₂ überführen konnte. Versetzt man demzufolge eine nach (7) angesetzte, auf -50° gekühlte petrolätherische Lösung von Cl₂VON(Si *me*₃)₂ mit Pyridin, so fällt augenblicklich ein gelbbrauner Niederschlag der Zusammensetzung Cl₃NO₂V₂(*py*)₄ (V) aus. Er enthält keine *me*₃Si-Gruppen mehr.

Seine Bildung erklären wir uns aus einer Reaktion des Cl₂VON(Si *me*₃)₂ mit nicht umgesetztem VOCl₃ nach



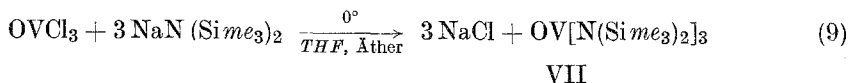
und nehmen als Struktur



an. In einer analogen Reaktion mit Chinolin konnten wir $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{V}_2(\text{chin})_4$ (VI) isolieren.

6. Umsetzung von VOCl_3 mit $\text{NaN}(\text{Si}me_3)_2$ im Verhältnis 1 : 3

In unpolaren Lösungsmitteln führt die Reaktion von VOCl_3 mit mehr als 3 Mol $\text{NaN}(\text{Si}me_3)_2$ zu keinem einheitlichen Reaktionsprodukt, hingegen setzen sich die beiden Komponenten in *THF* oder noch besser in Äther in Form ihrer *THF*- bzw. Äther-Addukte nach

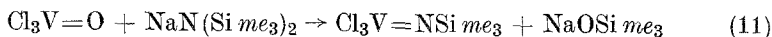


um. Bei einer Badtemperatur von 130° lassen sich bei 0,5 Torr olivgrüne Kristalle vom Schmp. 68° aus dem von NaCl und Lösungsmittel befreiten Reaktionsgemisch heraussublimieren. Die Ausbeute erreicht bestenfalls 20%, da sich unter Abspaltung eines 2:1-Gemisches von $(me_3\text{Si})_2\text{O}$ und $(me_3\text{Si})_2\text{NH}$ ein glänzender, kohleartiger Rückstand bildet.

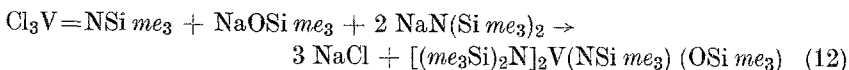
Während über die Zusammensetzung von VII keine Zweifel bestehen, ist dessen Struktur nicht so leicht sicherzustellen, denn die Möglichkeit einer Reaktion von $\text{NaN}(\text{Si}me_3)_2$ mit $\text{El}=\text{O}$ -Gruppen ($\text{El} = \text{C}^{20}$, S^{21}) nach



muß auch bei VOCl_3 in Erwägung gezogen werden:



Das $\text{NaOSi}me_3$ wird dann ebenso wie die beiden weiteren $\text{NaN}(\text{Si}me_3)_2$ -Moleküle mit $\text{Cl}_3\text{V}=\text{NSi}me_3$ nach

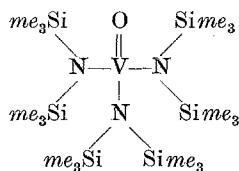


weiterreagieren. (11) und (12) können auch in anderer Reihenfolge oder synchron ablaufen.

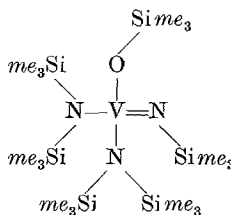
²⁰ C. Krüger, E. G. Rochow und U. Wannagat, Chem. Ber. **96**, 2132 (1963).

²¹ U. Wannagat und H. Kuckertz, Angew. Chem. **74**, 117 (1962).

VII wird demnach als VII a oder als VII b



VII a



VII b

vorliegen. Die leichte Bildung von $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ bei der Thermolyse spricht bereits für VII b, das $^1\text{H-NMR}$ - und besonders das IR-Spektrum lassen Form VII b als die wahrscheinlichere erscheinen.

7. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die IR-Spektren von I—III (IV ist praktisch identisch mit III) zeigen im Bereich von 4000 bis 650 cm^{-1} außer den unverändert auftretenden Absorptionen der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - und $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen noch Gerüstschwingungen der Atome V, N und Si. Die Lage dieser Schwingungen ist in Tab. 3 zusammengestellt; die beiden Titan-Verbindungen $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{pr})_3$ (A) und $[(^i\text{prO})_3\text{Si}]_2\text{NTi}(\text{O}^i\text{pr})_3$ (B)¹² sind zu Vergleichszwecken mit angeführt.

Tabelle 3. IR-Gerüstschwingungen (in cm^{-1}) der Verbindungen I—III sowie von A und B

Nr.	$\nu\text{V=O}$	$\nu_{\text{as}}\text{V—N—Si}$ bzw. Ti—N—Si	$\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$
I	1020	808	902
II	1020	800	920
III	1015	822	960*
A	—	795	912
B	—	810	960

* Fällt mit einer inneren Schwingung der O^ipr -Gruppe zusammen.

$\nu\text{V=O}$ ist praktisch substituentenunabhängig (vgl. Tab. 1).

$\nu\text{V—N—Si}$ zeigt trotz der größeren Masse des V gegenüber Ti eine höhere Frequenz beim Vergleich von I mit A, ebenso wie von III mit B. Dieser Tatsache entspricht die Schwächung von $\nu_{\text{as}}\text{SiNSi}$ in I gegenüber A sowie der Verlauf der Pyrolyse nach (5): die VN-Bindung ist fester als die TiN-Bindung. Beim Einbau einer weiteren $\text{N}(\text{Si}\text{me}_3)_2$ -Gruppe (II) nimmt die V—N-Bindungsfestigkeit merklich ab.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I (in Klammern von A) zeigt 3 Signale: ein Singulett (M) der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen, ein Dublett der $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -

Protonen (D) sowie ein Septett der $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -Protonen (S) mit den chemischen Verschiebungen (gegen *TMS*):

$$M = -0,345 (-0,16) \text{ ppm,}$$

$$D = -1,370 (-1,25) \text{ ppm, } J = 6,2 \text{ [Hz],}$$

$$S = -5,042 (-4,66) \text{ ppm, } J_1 = 12, J_2 = 24, J_3 = 37 \text{ [Hz];}$$

die $\text{H}-\text{C}-^{29}\text{Si}$ -Kopplungskonstante wurde zu 6,6 [Hz] bestimmt.

Die Flächenintegrale:

$$\text{ber. } M:D:S = 18:12:2, \text{ gef. } 30:21,5:3,5$$

bestätigen die angenommene Struktur. Die chemische Verschiebung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Protonen, die ein Maß für eine Verringerung der Elektronendichte am Si-Atom ist²², gibt die Bevorzugung der Grenzstruktur (1 c) deutlich zu erkennen und bestätigt die Schwächung der SiN-Bindung im Vergleich zu A.

Von II konnte aus technischen Gründen nur das Verhältnis von $(\text{CH}_3)_2\text{CH}:(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ im Protonenresonanzspektrum bestimmt werden. Es beträgt 5,5:29 (ber. 6:36).

Das IR-Spektrum von VII zeigt in dem für die Strukturaufklärung wesentlichen Bereich von 1300 bis 650 cm^{-1} folgende Schwingungen: 1256 (sst, $\delta_s \text{CH}_3$); 1117 (sst, $\nu_{\text{as}} \text{V} = \text{N}-\text{Si}$); 986 (st, $\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{O}-\text{V}$); 918 (sst, $\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{N}-\text{Si}$); 846 (sst, ρCH_3); 798 (st, $\nu_{\text{as}} \text{Si}-\text{N}-\text{V}$); 753, 723 (m, ρCH_3); 673 (m, $\nu_{\text{as}} \text{SiC}_3$). Ein Teil der Schwingungen tritt in allen Trimethylsilyl-Verbindungen auf und läßt sich leicht zuordnen²³.

Das vorliegende IR-Spektrum läßt sich aus folgenden Gründen nicht mit der Struktur VII a vereinbaren:

1. Die substituentenunabhängige, scharfe Bande $\nu \text{V}=\text{O}$ bei 1020 cm^{-1} (I, II, III) fehlt. Statt dessen tritt eine breitere Bande (Halbwertsbreite 30 cm^{-1}) bei 986 cm^{-1} auf.

2. Bei der 1117 cm^{-1} -Bande dürfte es sich um eine Gerüstschwingung handeln, an der eine Mehrfachbindung beteiligt ist. VII a schließt eine solche aus.

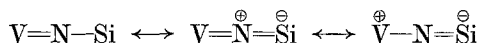
Besser läßt sich das Spektrum für die Struktur VII b interpretieren. Die $\nu_{\text{as}} \text{SiNV}$ und $\nu_{\text{as}} \text{SiNSi}$ zeigen die erwarteten Lagen; die Bindungsverhältnisse entsprechen eher denen von II als von I.

Schwingungen der $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$ -Brücke ($\text{Me} = \text{Übergangsmetall}$) liegen durchwegs zwischen 900 und 950 cm^{-1} ¹⁶. Die Lage von ca 60 cm^{-1} über dem Erwartungswert macht die Zuordnung der 986-Bande zur $\nu_{\text{as}} \text{SiOV}$ in der Tat etwas unsicher. Bei der 918-Bande war keine Schulter zu erkennen.

²² H. Schmidbauer, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2336 (1963).

²³ H. Kriegsmann, Z. Elektrochem. **61**, 1088 (1957).

Frequenz-Abschätzungen für eine V=N-Valenzschwingung nach dem Zweimassenmodell ergeben unter der Annahme einer Valenzkraft-Konstanten von 8 mdyn/Å einen Wert von 1112 cm⁻¹, der jedoch wegen der unbekanntenen Kraftkonstanten unsicher und wegen der Vernachlässigung der Substituenten X und Y für eine XV=NY-Schwingung zu hoch sein wird. Berücksichtigt man jedoch die aus den Grenzformen



zu erwartende Kopplung mit der Si—N-Schwingung, dann erscheint eine Zuordnung der 1117 cm⁻¹-Bande zu $\nu_{as}VNSi$ gerechtfertigt. Nicht zuletzt läßt sich die hohe Intensität mit einer X=Y=Z-Gruppierung vereinbaren.

Im ¹H-NMR-Spektrum finden sich 3 scharfe Signale bei $\delta = -0,167$, $-0,217$ und $-0,283$ ppm im Verhältnis von ca. 2:1:3; $J^{1H-^{13}C} = 119-120$ [Hz]. Sie schließen eine sterisch ungehinderte Struktur VII a ebenso wie anwesendes (*me*₃Si)₂O ($\delta = -0,058$ ppm) aus. Das NMR-Spektrum läßt sich nur mit einem aus sterischen Gründen deformierten Molekül VII a (geringere als C_{3v}-Symmetrie) oder VII b unter der Voraussetzung, daß die —N(Si *me*₃)₂-Gruppen nicht identisch sind und 2 Signale entarten, in Einklang bringen. Aus dem Zusammenspiel von chemischen Eigenschaften, IR-Spektrum und NMR-Signalen schließen wir auf Struktur VII b.

Experimenteller Teil

Ausgangssubstanzen:

VOCl₃ wurde aus V₂O₅ und SOCl₂¹⁸, (*i*prO)₃VO aus VOCl₃ und *i*prOH dargestellt, die Alkoxy-vanadium-oxidechloride bildeten sich aus VOCl₃ und (*i*prO)₃VO⁷. Die Alkali-bis-(silyl)-amide erhielten wir nach ⁹ und ²⁴. Alle Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet, und alle Experimente wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit durchgeführt.

Bis-(trimethylsilyl)-amino-diisopropoxy-vanadiumoxid (I)

Zu einer auf -50° gekühlten Suspension von 23 g (0,125 Mol) (*me*₃Si)₂NNa in 250 ml Petroläther (40/60) wurden 27 g (0,123 Mol) (*i*prO)₂VOCl getropft, 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, von NaCl abfiltriert und im Vak. fraktioniert. Ausb.: 33 g (78%) einer zitronengelben Flüssigkeit.

Die Analysen der Verbindungen I bis VII sind in Tab. 4 zusammengestellt. 5 g I wurden in einer Destillationsapparatur bei 726 Torr bis zur Braunfärbung bei 185° erhitzt, wobei sich 2–3 g einer farblosen Flüssigkeit, dem IR-Spektrum zufolge *me*₃SiO*i*pr und wenig (*me*₃Si)₂NH, abspalteten. Die Fraktionierung gab als Hauptfraktion bei 84–86°/723 Torr *me*₃SiO*i*pr, n_D^{20} 1,3786 (Lit. ²⁵: Sdp. 88°, n_D^{20} 1,3788). Der bei 150°/1 Torr getrocknete, tiefschwarze Rückstand enthielt 42,83% V und 7,04% N.

²⁴ U. Wannagat und H. Bürger, Angew. Chem. **75**, 95 (1963).

²⁵ E. W. Abel, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4933.

Tetrakis-(trimethylsilyl)-diamino-isopropoxy-vanadiumoxid (II)

wurde aus 54 g (0,3 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 250 ml Petroläther durch Zugabe von 29 g (0,15 Mol) $(i\text{prO})\text{VOCl}_2$ analog I dargestellt.

Ausb.: 35,7 g (54,3%) eines olivgelben, viskosen Öles.

Bis-(triisopropoxysilyl)-amino-diisopropoxy-vanadiumoxid (III)

erhielten wir analog I in 60,6 g (81,3%) Rohausbeute durch Reaktion von 54,5 g (0,122 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2$ in 250 ml Petroläther mit 27 g (0,122 Mol) $(i\text{prO})_2\text{VOCl}$. Das eingeeengte Filtrat erstarrte bei -78° glasartig. Zur Reinigung wurden kleine Mengen bei $125^\circ/0,3$ Torr in einen Destillationsaufsatz sublimiert, in dem sie sich in Form farbloser Nadeln abschieden. Die leichtflüchtigen Zersetzungsprodukte ließen sich in $\text{OV}(\text{O}^i\text{pr})_3$, Sdp.₁₃ 106° , und $\text{HN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2$, Sdp.₁₃ 141° (Molverhältnis 1:2), trennen.

Tetrakis-(triisopropoxysilyl)-diamino-isopropoxy-vanadiumoxid (IV)

bildet sich in exothermer Reaktion durch Zugabe von 15 g (0,076 Mol) $(i\text{prO})\text{VOCl}_2$ zu 68 g (0,152 Mol) $\text{NaN}[\text{Si}(\text{O}^i\text{pr})_3]_2$ in 250 ml Petroläther, kurzes Rückflußerhitzen, Filtrieren und Einengen bei zuletzt $80^\circ/0,5$ Torr. Ausb. 50 g (68%) einer braunroten Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen auf ca. 100° zersetzt und weder aus CH_3CN , CH_2Cl_2 , Äther noch Petroläther kristallin zu erhalten ist.

 $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{V}_2 \cdot 4$ Pyridin (V) und $\text{Cl}_3\text{NO}_2\text{V}_2 \cdot 4$ Chinolin (VI)

43 g (0,25 Mol) VOCl_3 wurden zu einer auf -50° gekühlten Suspension von 45,5 g (0,25 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 250 ml Petroläther getropft, bei Raumtemp. zu Ende reagieren gelassen und das Filtrat in eine auf -50° vorgekühlte Lösung von 22 ml Pyridin in 50 ml Petroläther eingetroppt. Es fielen 39 g braungelbes, in Benzol und Äther unlösliches V aus, dessen Zusammensetzung sich auch bei einer Änderung des Verhältnisses $\text{VOCl}_3 : \text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht änderte. 12 g VI bildeten sich analog aus 17,3 g (0,1 Mol) VOCl_3 , 8,2 g $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ und 10 ml Chinolin in 100 ml Petroläther.

Tabelle 4. Analysen der Verbindungen I bis VII

Lfd. Nr.	Summenformel	Mol.-Gew.		% C		% H		% N		% Si		% V		% Cl	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	$\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{Si}_2\text{V}$	345,5	341	41,71	41,00	9,34	9,40	4,05	3,77	16,26	16,16	14,75	14,34	—	—
II	$\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{V}$	446,8	427	40,32	40,75	9,70	9,76	6,27	5,67	25,15	24,80	11,40	11,52	—	—
III	$\text{C}_{24}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}_2\text{V}$	609,9	550	47,27	47,57	9,26	9,41	2,30	2,37	9,21	9,31	8,35	8,16	—	—
IV	$\text{C}_{33}\text{H}_{91}\text{N}_2\text{O}_1,4\text{Si}_4\text{V}$	975,5	—	48,02	46,79	9,40	9,42	2,87	2,64	11,52	11,60	5,22	5,35	—	—
V	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{V}_2$	570,7	—	42,09	40,80	3,53	3,75	12,27	11,64	—	—	17,86	17,23	18,64	18,74
VI	$\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{O}_2\text{V}_2$	770,8	—	56,08	55,12	3,66	4,08	9,07	9,04	—	0,66	13,20	11,91	13,81	15,76
VII	$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OSi}_6\text{V}$	548,1	527	39,42	39,06	9,94	9,70	7,67	7,41	30,75	30,60	9,30	9,52	—	—

Trimethylsilyloxy-trimethylsilylimino-tetrakis-(trimethylsilyl)-diamino-vanadium (VII b)

13,2 g (0,076 Mol) VOCl_3 in 75 ml Äther (Adduktbildung) wurden mit 46 g (0,25 Mol) $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in 150 ml Äther bei Raumtemp. versetzt, die stark exotherme Reaktion durch $\frac{1}{2}$ stdg. Rückflußhitzen vervollständigt, vom NaCl abfiltriert, im Vak. eingengt und bei 0,5 Torr und $120\text{--}130^\circ$ Badtemp. in einen Destillationsaufsatz sublimiert. Ausb.: 6 g (14,5%) olivgrüner, nadelförmiger Kristalle.

Bei der Sublimation sammelt sich in einer vorgeschalteten Kühlfalle ein Gemisch von 70% $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und 30% $(\text{me}_3\text{Si})_2\text{NH}$.

Analysen und physikalische Daten

ermittelten wir wie unter ¹² beschrieben. Zur V-Bestimmung wurden 200 mg Substanz im Pt-Tiegel mit $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ abgeraucht und bei 600° zu V_2O_5 verglüht.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Ultrarotspektrographen 221 von den kapillar bzw. in Nujol oder CCl_4 aufgetragenen Substanzen, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Varian A 60 in CCl_4 aufgenommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der deutschen chemischen Industrie für apparative Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium an H. B., den Herren Dr. H. Schmidbaur, Marburg/L., sowie Dr. J. Pump und Dr. C. Krüger, Cambridge (Mass.), für die Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.