

- [7] A. Eschenmoser, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1986**, *471*, 108–129.
- [8] a) Läßt man eine Lösung von **2** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die wenige Tropfen Triethylamin enthält, vier Tage an der Luft stehen, erhält man (8,12-Diethyl-1,2,3,7,13,17,18,19-octamethyl-5-oxooctadehydrocorrinato)nickel(II) in 15% Ausbeute. Dieser Strukturvorschlag stammt ursprünglich von Johnson et al. [2b] und wurde kürzlich durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt: C. K. Chang, W. Wu, S.-S. Chern, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Acta Crystallogr.*, eingereicht.
- [9] **1b**: MS:  $m/z$  480 ( $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.86, 8.37, 7.33 (s, je 1 H; H-5, 10, 15), 3.62, 3.49 (q, je 2 H; Et), 3.27, 3.05, 3.01, 2.99, 2.93, 2.63, 2.48 (s, je 3 H; Me-Gruppen), 2.08, 1.98 (br s, je 1 H; NH), 1.60, 1.57 (t, je 3 H; Et);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.65 (C-20), 154.46 (C-19), 143.75, 143.45, 143.07, 139.85, 139.52, 139.09, 136.35, 134.92, 132.68, 131.38, 130.07, 128.25, 123.35, 113.92, 104.73 (*meso*), 98.29 (*meso*), 94.27 (*meso*), 25.43, 19.25, 18.94, 17.35, 17.15, 12.60, 12.11, 10.90, 10.83, 10.78, 10.63. Alle Signale von **1a** liegen bei  $\delta$  < 150, C-20 und C-19 sind hier nicht zuordnbar.
- [10] **7**: MS:  $m/z$  498 ( $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 11.29 (s, je 1 H; OH), 6.79, 6.18, 5.48 (s, je 1 H; H-5, 10, 15), 4.21 (br s,  $\geq 2$  H; NH), 2.67, 2.66 (q, je 2 H; Et), 2.26, 2.23, 2.13, 2.12, 1.99, 1.84, 1.71 (s, je 3 H; Me), 1.18, 1.16 (t, je 3 H; Et). Das Verhältnis **1b**/**7** kann erhöht werden, wenn man **1a** kürzere Zeit mit Säure behandelt.
- [11] **1b** (kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol):  $C_{31}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}$ ,  $M_r$  = 480.65, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 13.859(9),  $b$  = 14.479(6),  $c$  = 14.506(9) Å,  $\beta$  = 116.940(5) $^\circ$ ,  $V$  = 2595(4) Å $^3$ ,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.230 g cm $^{-3}$ ,  $F(000)$  = 1032,  $\lambda$  = 0.71069 Å,  $\mu(\text{MoK}_\alpha)$  = 0.70 cm $^{-1}$ , Kristallabmessungen 0.06  $\times$  0.09  $\times$  0.14 mm, 2436 unabhängige Reflexe, beobachtet ( $I > 3\sigma(I)$ ) 933, Rigaku-Diffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Scan ( $2\theta < 40.1^\circ$ ). Nichtwasserstoffatome isotrop verfeinert und nach der Differenz-Fourier-Analyse lokalisiert (einschließlich H1 und H2).  $R$  = 0.102,  $R_w$  = 0.117. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.
- [12] C. K. Chang, J. Fajer, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 848–850.
- [13] W. Flitsch, D. Schulz, H.-G. Kneip, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1004–1011.
- [14] M. J. Crossley, L. G. King, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 920–922.
- [15] a) R. Grigg in *The Porphyrins*, Vol. 2, (Hrsg.: D. Dolphin), Academic Press, New York, **1978**, Kap. 10; b) T. A. Melent'eva, *Usp. Khim.* **1983**, *52*, 1136–1172; *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1983**, *52*, 641–661.

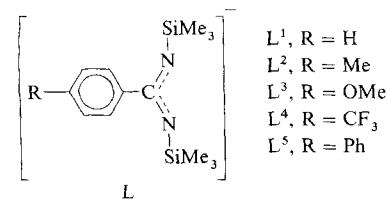
## Synthese und Struktur eines ungewöhnlichen Uranpentachlorid-Derivats \*\*

Von Michael Wedler, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann \*

Professor Oskar Glemser zum 80. Geburtstag gewidmet

Uranpentachlorid,  $(\text{UCl}_5)_2$ , ist eine außerordentlich reaktive Verbindung, die selbst von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in heftiger Reaktion zu Uran(IV)-Verbindungen reduziert wird<sup>[1, 2]</sup>. Ein gezielter Austausch eines oder mehrerer Chloratome ist bisher noch nicht gelungen. Wir berichten hier über die unerwartete Bildung eines Uranpentachlorid-Derivats sowie dessen strukturelle Charakterisierung.

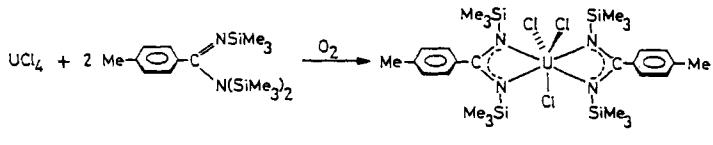
Vollständig *N*-silylierte Benzamidine  $\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$  reagieren nach Untersuchungen von Dehnicke et al.<sup>[3]</sup> mit zahlreichen Metallhalogeniden unter  $\text{SiMe}_3\text{X}$ -Abspaltung ( $\text{X}$  = Halogen) zu Metallkomplexen mit Benzamidinatoliganden  $\text{L}$ . Aus  $\text{UCl}_4$  und den Benzamidinen  $\text{L-SiMe}_3$



[\*] Dr. F. T. Edelmann, Dr. M. Wedler, Dr. M. Noltemeyer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gewährung eines Habilitationsstipendiums für F. T. E.) gefördert. Herrn Prof. Dr. H. W. Roesky danken wir für Unterstützung.

entstehen die bereits von uns beschriebenen grünen Bis(benzamidinato)dichlorouran(IV)-Komplexe  $[\text{L}_2\text{UCl}_2]$ <sup>[4, 5]</sup>. Bei der Reaktion von  $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$  mit  $\text{UCl}_4$  konnten zusätzlich noch gut ausgebildete schwarze Einkristalle isoliert werden, die offenbar durch unbeabsichtigten Luftzutritt entstanden waren. Gezielt und reproduzierbar ließ sich die schwarze Substanz dann auch durch kontrollierte Luftoxidation des Reaktionsgemisches erhalten. Laut Einkristall-Röntgenstrukturanalyse handelt es sich bei dieser Verbindung um  $[\text{L}_2^2\text{UCl}_3]$  **1**, ein stabiles Substitutionsprodukt des Uranpentachlorids. Die überraschende Bildung von **1** lässt sich nur qualitativ formulieren.



Treibende Kraft der Reaktion könnte die Bildung von Hexamethyldisiloxan sein. Bedingt durch die heterogene Reaktionsführung (Suspension in Hexan) liegt die Ausbeute an **1** nur bei ca. 11%. Der in Hexan unlösliche Anteil besteht aus einem Gemisch von  $[\text{L}_2^2\text{UCl}_2]$  und  $[\text{L}^2\text{UCl}_3(\text{thf})]$  ( $^1\text{H-NMR}$ -Nachweis). IR-spektroskopisch ließ sich zeigen, daß eine Weiteroxidation zum Benzamidinatodioxouran(IV)-Komplex  $[\text{L}^2\text{UO}_2]$ <sup>[4]</sup> nicht stattfindet. Bislang bleibt die Bildung einer Uran(V)-Verbindung auf die Oxidation mit molekularem Sauerstoff beschränkt. Wird  $\text{AgAsF}_6$  als Oxidationsmittel verwendet, so entsteht lediglich  $\text{UF}_4$ . Die auf den ersten Blick rationeller erscheinende Synthese von **1** aus  $[\text{L}_2^2\text{UCl}_2]$  und  $\text{Cl}_2$  ist wegen der labilen N-Si-Bindungen im Liganden-System (Bildung von  $\text{SiMe}_3\text{Cl}$ ) nicht durchführbar. Durch die Einführung der voluminösen Benzamidinato-Chelatliganden wird die Reaktivität des Uranpentachlorids soweit herabgesetzt, daß **1** zwar merklich feuchtigkeitsempfindlich ist, aber unzersetzt in organischen Lösungsmitteln wie Hexan, Toluol oder THF gelöst werden kann. An trockener Luft ist **1** gegen Weiteroxidation stabil. Im EI-Massenspektrum tritt der dem Molekül-Ion zuzuordnende Peak mit geringer Intensität auf. Die Koordinationsgeometrie am formal siebenfach koordinierten Uranatom lässt sich als verzerrt pentagonal-bipyramidal beschreiben (Abb. 1). Die U-Cl-Abstände sind mit 252.7(4) und 256.8(5) pm geringfügig, aber signifikant kürzer als im Benzamidinatouran(IV)-Komplex  $[\text{L}_3^1\text{UCl}_2]$  (266.0(9) pm<sup>[5]</sup>). Gleiches gilt für die U-N-Abstände (226.5(8) und 237.2(5) pm) in **1** gegenüber denen in  $[\text{L}_3^1\text{UCl}_2]$  (241.3(15) und 244.9(19) pm). Auffällig sind zwei nahezu lineare Achsen im Molekül: Die Cl(1)-U-Cl(1 a)- und N(1)-U-N(1 a)-Einheiten schließen Winkel von 170.7(2) bzw. 176.4(3) $^\circ$  ein.

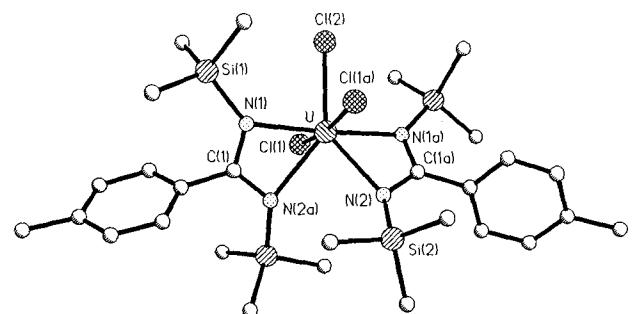


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall [6, 7]. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: U-Cl(1) 256.8(5), U-Cl(2) 252.7(5), U-N(1) 226.5(8), U-N(2) 237.2(5), C(1)-N(2) 132.3(11), C(1)-N(2a) 131.9(11), N(1)-U-N(2a) 57.5(2), N(1)-U-N(1 a) 176.4(3), N(1)-C(1)-N(2a) 115.3(6), Cl(1)-U-Cl(1 a) 170.7(2).

Abschließend sei noch auf eine interessante Parallel zur Organometallchemie des Urans hingewiesen. Nach unseren Untersuchungen ist der Raumbedarf der *N*-silylierten Benzamidinatliganden L und der von Cyclopentadienyliganden annähernd gleich. Den Benzamidinatkomplexen  $[L_2UCl_2]$  und  $[L_3UCl]$ <sup>[4, 5]</sup> entsprechen somit die Cyclopentadienylkomplexe  $[Cp_2^*UCl_2]$  ( $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ )<sup>[8]</sup> bzw.  $[Cp_3UCl]$ <sup>[9]</sup>. Ein zu 1 analoger Cp- oder Cp\*-Komplex ist nicht bekannt. Die Darstellung von Organometallkomplexen des Urans in hohen Oxidationsstufen (z. B.  $[Cp_2^*UCl_3]$  oder  $[Cp_2^*UO_2]$ ) bleibt ein lohnendes Synthesenziele. Hier könnte die unerwartete Bildung von 1 einen Weg weisen.

#### Arbeitsvorschrift

1.00 g (2.6 mmol)  $UCl_4$  [10] und 1.85 g (5.3 mmol)  $MeC_6H_4C(=NSiMe_3)N(SiMe_3)_2$  [11] in 80 mL THF werden unter  $N_2$  24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der grüne Rückstand (hauptsächlich  $[L_2UCl_2]$  [5]) in 100 mL Hexan suspendiert. Man verschließt den Kolben mit einem  $CaCl_2$ -Trockenrohr und lässt 5 d bei Raumtemperatur weiterröhren. Das nun schwarze Reaktionsgemisch wird über eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat auf ca. 20 mL eingeeignet. Abkühlen auf  $-25^\circ C$  liefert 0.25 g (11 %) schwarze Kristalle.  $F_p = 120^\circ C$  (Zers.). – IR (Nujol):  $\bar{v}[\text{cm}^{-1}] = 1608\text{ m}, 1242\text{ vs}(\text{SiMe}_3), 1180\text{ m}, 1155\text{ m}, 975\text{ vs}, 841\text{ vs}(\text{SiMe}_3), 759\text{ s}, 710\text{ s}, 641\text{ m}, 628\text{ m}.$  MS:  $m/z: 897(M^+, 9\%), 862(M^+ - Cl, 2), 827(M^+ - 2Cl, 100), 812(M^+ - 2Cl - CH_3, 51).$   $^1H$ -NMR (80 MHz,  $C_6D_6$ ,  $32^\circ C$ ):  $\delta = 6.72\text{ (m, 8H; }C_6H_4), 1.75\text{ (s, 6H; Me), 0.08\text{ (s, 36H; SiMe}_3).$  – Korrekte C, H, N-Analyse.

Ein eingegangen am 25. Juli 1991 | Z 4822

- [1] Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Springer, Berlin, 1979, Band C9 „Uranium“, S. 29.
- [2] W. Koltisch, U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *410*, 21.
- [3] K. Dehnicke, *Chem.-Ztg.* **1990**, *114*, 295.
- [4] M. Wedler, H. W. Roesky, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C1.
- [5] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 21.
- [6] 1 ( $M_r = 899.5$ ): Monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 2387.5(8)$ ,  $b = 1044.1(3)$ ,  $c = 2031.9(5)$  pm,  $\beta = 127.77(1)^\circ$ ,  $V = 4.0004\text{ nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49\text{ g cm}^{-3}$ , Kristallgröße  $0.5 \times 0.6 \times 0.7\text{ mm}^3$ , Siemens-Stoe-AED2-Vierkreisdiffraktometer,  $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ , 2594 symmetriunechte Reflexe, davon 2290 mit  $F > 3\sigma F$  für die Verfeinerung verwendet (SHELXS-86, SHELX-76); 182 verfeinerte Parameter,  $R = 0.044$ ,  $R_w = 0.054$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$ .
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55846, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6650.
- [9] T. J. Marks, A. M. Seyam, W. A. Wachter, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 147.
- [10] J. A. Herrmann, J. F. Suttle, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 143.
- [11] R. T. Boeré, R. T. Oakley, R. W. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 161.

## Das Phosphor-Ylid $CH_2PH_3$ ist stabil in der Gasphase\*\*

Von Helmut Keck, Wilhelm Kuchen\*, Peter Tommes, Johan K. Terlouw und Thomas Wong

Professor John L. Holmes zum 60. Geburtstag gewidmet

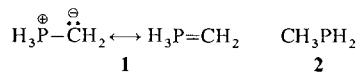
Unter den bislang experimentell nicht zugänglichen Organophosphorverbindungen ist das Phosphor-Ylid  $CH_2PH_3$  1

[\*] Prof. Dr. W. Kuchen, Dr. H. Keck, Dipl.-Chem. P. Tommes  
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität  
Universitätsstraße 1, W-4000 Düsseldorf 1

Prof. Dr. J. K. Terlouw, T. Wong  
McMaster University, Department of Chemistry  
1280 Main Street West, Hamilton, Ontario L8S 4M1 (Kanada)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

(Methylenphosphoran) eines der meist diskutierten, da es die Stammverbindung der Phosphor-Ylide ist, deren erhebliches Synthesepotential in der Wittig-Reaktion genutzt wird<sup>[1]</sup>. Eine große Zahl theoretischer Arbeiten beschäftigt sich mit Vorhersagen zur Struktur und Reaktivität dieses Moleküls und seiner Ionen sowie den in ihnen vorliegenden Bindungsverhältnissen<sup>[2]</sup>. Hier nach kann 1 formal als Addukt von Phosphan  $PH_3$  an Methylen  $CH_2$  beschrieben werden, wobei für die P-C-Bindung ein partieller Doppelbindungscharakter angenommen werden muß.



Im Vergleich zum isomeren Methylphosphan  $CH_3PH_2$  2 ist 1 um  $\Delta E = 237\text{ kJ mol}^{-1}$  energetisch weniger stabil, jedoch durch eine hohe Isomerisierungsbarriere ( $2 \rightarrow 1: 378\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[3]</sup> von diesem getrennt. Auch für die Radikal- $\text{ationen}$  gilt, daß  $[2]^{\bullet\oplus}$  stabiler ist als  $[1]^{\bullet\oplus}$ , jedoch ist die Energiedifferenz zwischen beiden Formen mit  $\Delta E = 40\text{ kJ mol}^{-1}$  nicht so ausgeprägt wie im Falle der neutralen Moleküle. Beide Ionen liegen in tiefen Potentialmulden vor, die durch signifikante Barrieren für Zerfall oder Isomerisierung (Barriere  $[2]^{\bullet\oplus} \rightarrow [1]^{\bullet\oplus}: 220\text{ kJ mol}^{-1}$ ) voneinander getrennt sind<sup>[3]</sup>. Es bot sich daher an, zu untersuchen, ob sich 1, wie unlängst prognostiziert<sup>[3]</sup>, mit der Methode der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)<sup>[4]</sup> durch Reduktion von  $[1]^{\bullet\oplus}$  erzeugen läßt. Wir konnten nun auf diese Weise erstmals  $CH_2PH_3$  1 erzeugen und zeigen, daß es unter unimolekularen Bedingungen stabil ist, nachdem zuvor die Struktur von  $[1]^{\bullet\oplus}$  durch Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrometrie<sup>[5]</sup> bestimmt worden war. Unsere experimentellen Befunde bestätigen die theoretischen Voraussagen<sup>[3]</sup>.

Die dissoziative Ionisierung (Elektronenstoßionisation, 70 eV)<sup>[6]</sup> von *n*-Hexylphosphan ( $C_6H_{13}PH_2$ )<sup>[7]</sup> liefert in beträchtlichem Ausmaß Ionen ( $m/z$  48), denen die Struktur eines Ylid-Ions  $[CH_2PH_3]^{\bullet\oplus}$  ( $[1]^{\bullet\oplus}$ ) zugeschrieben wurde<sup>[8]</sup>. Die Massenselektion dieser Ionen und nachfolgende Stoßaktivierung (Stoßgas  $O_2$ ; 80 % Transmission  $T$ ) ergibt das CA-Massenspektrum (Abb. 1 a). Hierbei ist insbesondere das Auftreten von Signalen bei  $m/z$  34 ( $[PH_3]^{\bullet\oplus}$ ) und bei  $m/z$  14 ( $[CH_2]^{\bullet\oplus}$ ) ein sicheres Indiz für das Vorliegen der Ylidstruktur  $[1]^{\bullet\oplus}$ . In Übereinstimmung mit den zuvor erwähnten früheren Ergebnissen<sup>[8]</sup> unterscheidet sich das CA-Massenspektrum von 1 von dem von 2 (Abb. 1 b).

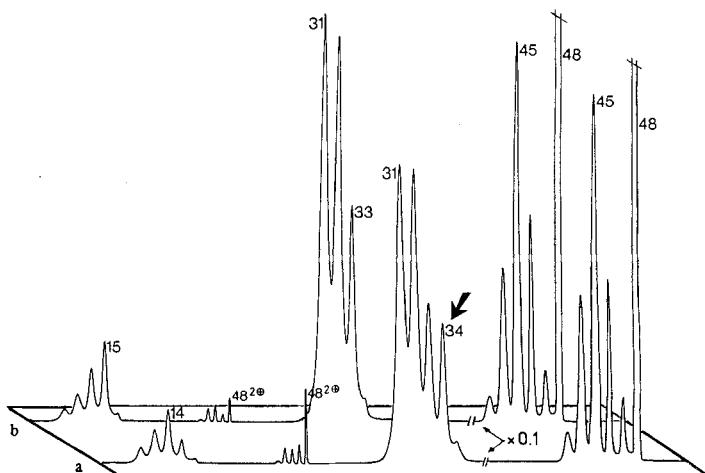


Abb. 1. a) CA-Massenspektrum von  $[1]^{\bullet\oplus}$  ( $m/z$  48); b) CA-Massenspektrum von  $[2]^{\bullet\oplus}$  ( $m/z$  48).