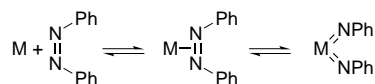


- [27] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *16*, 217–219;
b) R. Krishnan, M. Frisch, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4244–4245.
- [28] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *ACES II, Quantum Theory Project*, University of Florida, Gainesville, FL, **1992**.
- [29] M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzales, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, *Gaussian 94*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA (USA), **1994**.
- [30] K. Rübsamen, W. P. Neumann, R. Sommer, U. Frommer, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1290–1298.
- [31] Y. A. Ol'dekop, G. S. Belina, M. S. Matveentseva, *Zh. Org. Khim.* **1986**, *4*, 585–587.

Einfache Synthese von Bis(imido)uran(vi)-Komplexen durch direkte Reduktion von Diazenen und Aziden**

Benjamin P. Warner, Brian L. Scott und Carol J. Burns*

Die Spaltung einer Doppelbindung durch Vier-Elektronen-Reduktion tritt selten an einem einzelnen Metallzentrum auf (Schema 1),^[1] und man nimmt an, daß diese



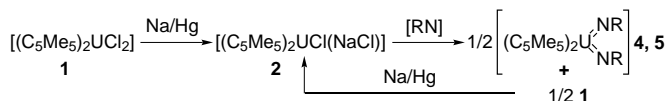
Schema 1. Reaktion von Azobenzol zu Bis(phenylimido)-Komplexen.

Reaktion für die meisten Metall-d-Elektronenzahlen symmetrieverboten ist, wenn keine starken π -Acceptorliganden vorliegen.^[2] Da Metallocenkomplexe nur drei Metall-Valenzorbitale aufweisen, die für die Bildung der vier Metall-Ligand-Bindungen verfügbar sind, können sie diese Reaktion nicht eingehen. Diese Orbitalbeschränkungen entfallen allerdings bei den Metallocenen der Actinoide, wenn die f-Orbitale an der Metall-Stickstoff-Bindung beteiligt werden können, wie wir in unseren Arbeiten über die Zwei-Elektronen-Bindungsspaltung von Hydrazinen durch Uran(iv) unter Bildung stabiler Bis(organoimido)uran(vi)-Komplexe gezeigt haben.^[3]

Um die Rolle der f-Orbitale in der chemischen Bindung zu beleuchten, untersuchen wir hochvalente Uranverbindungen. Dies erfordert die Entwicklung von einfachen Synthesewegen

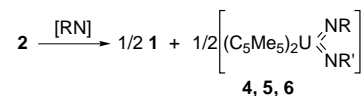
zu einem breiteren Spektrum von Organoimido-uran(vi)-Verbindungen. Die bislang beschriebenen Synthesen dieser Verbindungen sind mehrstufig und gehen von **1** aus.^[3] Wir stellen hier zwei Eintopfverfahren zu deren Herstellung vor.

Der Uran(III)-Komplex **2** ist bekanntermaßen ein Syntheseäquivalent für Uran(II)-Verbindungen.^[4] Wir berichten hier, daß **2** sowohl mit organischen Azo- als auch Azidoverbindungen in einer Eintopfreaktion in hohen Ausbeuten zu Bis(imido)uran(vi)-Verbindungen reagiert (Schema 2). Ver-



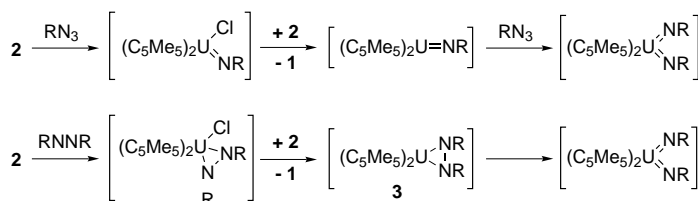
Schema 2. Eintopfsynthese von $[(C_5Me_5)_2U(NR)_2]$ **4** und **5** aus **1**. **4** (R = Ph): [RN] = PhNNPh, 92 %; [RN] = PhN₃, 84 %; **5** (R = 1-Ad): [RN] = 1-AdN₃, 71 %.

bindung **2** wird in situ durch Reduktion von **1** mit Na/Hg gebildet. Anschließend wird das organische Oxidationsmittel zugegeben. Das im Verlauf der Reaktion entstehende **1** wird durch das zweite Äquivalent Na reduziert, so daß die Umsetzung zum gewünschten Produkt vervollständigt wird (Schema 2). Die mit unabhängig synthetisiertem **2**^[5] ohne Natrium durchgeführten Reaktionen lieferten ein halbes Äquivalent **1** (Schema 3). Mit **2** ist also die Vier-Elektronen-Reduktion der Azo- und Azidogruppen möglich.



Schema 3. Synthese von $[(C_5Me_5)_2U(NR)(NR')]$ **4–6** aus **2**. **4** (R = R' = Ph): [RN] = PhNNPh, 94 %; **5** (R = R' = 1-Ad): [RN] = 1-AdN₃, 95 %; **6** (R = Ph; R' = SiMe₃): [RN] = PhNNSiMe₃,^[16] 70 %.

Obgleich **2** ein Syntheseäquivalent für Uran(II)-Verbindungen ist,^[4] gibt es keinen Hinweis darauf, daß überhaupt eine Uran(II)-Spezies entsteht.^[6] In Analogie zu bekannten Reaktionen wird vorgeschlagen, daß die Bildung der Bis(organoimido)uran(vi)-Komplexe wie in Schema 4 beschrieben ab-



Schema 4. Vorgeschlagene Reaktionsmechanismen.

läuft. Bei der Reaktion von **2** mit einem Azid kann eine Chlorimido-uran(v)-Spezies gebildet werden,^[7] die mit einem zweiten Äquivalent **2** unter Bildung von **1** und einer Imido-uran(IV)-Verbindung komproportionieren kann.^[8] Diese reagiert bekanntermaßen mit Aziden zum Bis(imido)uran(vi)-Komplex.^[3] Ähnlich können Azoverbindungen über

[*] Dr. C. J. Burns, B. P. Warner, B. L. Scott
Los Alamos National Laboratory, MS J514
Los Alamos, NM 87545 (USA)
Fax: (+1) 505-667-9905
E-mail: cjb@lanl.gov

[**] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, Chemical Sciences Division, gefördert.

eine Chlorhydrazinuran(v)-^[9] und eine Azouran-Zwischenstufe **3** reagieren.

Diese Reaktionen ermöglichen die Herstellung hochvalenter Organoimidokomplexe mit einer größeren Palette von N-Substituenten wie gesättigten Alkylgruppen. Die Reaktion von **2** mit zwei Äquivalenten 1-Adamantyl(Ad)-Azid führt zum Bis(adamantylimido)-Komplex **5** in hoher Ausbeute (Schema 2, Abb. 1).^[10] Wie in anderen Organoimidouran-

Die hier vorgestellten Eintopfsynthesen von Bis(imido)-uran(vi)-Verbindungen basieren auf der Vier-Elektronen-Reduktion einer Azo- oder zweier Azidogruppen. Die Azo-Imido-Umwandlung ist bei Übergangsmetallen selten und war bislang weder für einen Actinoidenkomplex noch für ein Metalloccen bekannt. Daß diese Reaktionen in unserem einfachen System bereitwillig ablaufen, bestätigt, daß die f-Orbitale des Metalls beteiligt sind. Nach dieser Methode kann eine sehr breite Palette von Organoimidouran(vi)-Komplexen hergestellt werden. Ersten Experimenten zufolge sind die Alkylimidokomplexe reaktiver als ihre Arylimidoanaloge.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Helium durchgeführt.

4: Eine Mischung aus 0.290 g (0.5 mmol) **1**,^[15] 0.023 g (1.0 mmol) Na, 5 mL THF und 1 mL Hg wurde 1 h gerührt. Danach wurden 0.091 g (0.5 mmol) Azobenzol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 mL Toluol extrahiert, abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0.320 g (0.46 mmol, 92 %) **4**.

5: Eine Mischung aus 1.74 g (3.0 mmol) **1**, 0.138 g (6.0 mmol) Na, 25 mL THF und 1 mL Hg wurde 1 h gerührt. Danach wurden 1.063 g (6.0 mmol) 1-Azidoadamantan zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 16 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 15 mL Toluol extrahiert, abfiltriert und bei -30 °C kristallisiert. Man erhielt 1.720 g (2.13 mmol, 71 %) **5** (schwarze Kristalle). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 4.07 (s, 30H), 3.18 (s, 6H), 1.46 (d, J = 11 Hz, 6H), 1.36 (d, J = 11 Hz, 6H), 1.16 (s, 12H); ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 137.2, 84.4, 60.6, 36.6, 34.4, 10.6; IR (KBr): ν̄ = 748 (w), 787 (w), 1095 (w), 1132 (m), 1298 (m), 1341 (w), 1376 (m), 1437 (w), 1449 (m), 2847 (s), 2900 (s), 2977 (w); Elementaranalyse (C₄₀H₆₀N₂U): ber.: C 59.54, H 7.49, N 3.47; gef.: C 59.26, H 7.48, N 3.40.

Eingegangen am 29. August 1997 [Z10871]

Stichwörter: Actinoide • Azoverbindungen • Diazene • Imidokomplexe • Uran

komplexen^[11] sind die U-N-Bindungen in **5** recht kurz (U-N(1) 1.94(2), U-N(2) 1.96(2) Å) und die U-N-C-Bindungswinkel nahezu linear (U-N(1)-C(1) 177(2), U-N(2)-C(11) 172(2)°), was auf Metall-Ligand-Mehrfachbindungen hinweist.^[12] Der N-U-N-Winkel (96.6(8)°) ähnelt dem in **4**.^[3a]

Bei der Oxidation von **2** mit Diazenen treten Unterschiede zwischen Übergangsmetallen und f-Block-Elementen zutage, die auf eine Beteiligung der f-Orbitale an den Metall-Ligand-Mehrfachbindungen schließen lassen. Wie bereits festgestellt, findet die Vier-Elektronen-Reduktion ungesättigter Liganden selten an einem einzelnen Übergangsmetallzentrum statt.^[1] Anders als das vorgeschlagene Intermediat **3** ist der analoge η²-Azobenzol- (oder η²-Hydrazido-) Molybdocen-Komplex stabil.^[13] Diese Reaktivitätsunterschiede könnten sich sowohl thermodynamisch als auch kinetisch erklären lassen. Die analogen Bis(imido)metalloccen-Komplexe der Gruppe 6 wären als 20-Elektronenspezies instabil (unter der Annahme von Metall-Stickstoff-Doppelbindungen und η⁵-Cp-Liganden). Zudem ist die konzertierte Spaltung einer E-E-Bindung an einem einzelnen Metallzentrum im allgemeinen symmetrieverboten, weil der Übergang zwischen den Energieniveaus, bei dem das energetisch hoch liegende b₂-symmetrische E-E-σ*-Orbital stabilisiert wird, verboten ist.^[2b] Im Unterschied zum d²-Cp₂Mo-Fragment hat das d²f²-Uranzentrum in **3** niedrigliegende f-Orbitale mit geeigneter Symmetrie,^[14] die zum einen dazu führen, daß die Spaltung symmetrieeerlaubt ist, und zum anderen die entstehenden Organoimidoliganden stabilisieren.

- [1] a) J. C. Bryan, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7213–7214; b) J. C. Bryan, S. J. Geib, A. Rheingold, J. M. Mayer, *ibid.* **1987**, *109*, 2826–2828; c) J. C. Bryan, J. M. Mayer, *ibid.* **1990**, *112*, 2298–2308; d) M. A. Lockwood, P. E. Fanwick, O. Eisenstein, I. P. Rothwell, *ibid.* **1996**, *118*, 2762–2763.
- [2] a) S. N. Brown, J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4091–4100; b) R. Hoffmann, C. N. Wilker, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 632–634.
- [3] a) D. S. J. Arney, C. J. Burns, D. C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10068–10069; b) D. S. J. Arney, C. J. Burns, *ibid.* **1995**, *117*, 9448–9460.
- [4] a) P. J. Fagan, Dissertation, Northwestern University, Evanston, IL, **1981**, Kap. 2; b) P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, C. S. Day, S. H. Vollmer, V. W. Day, *Organometallics* **1982**, *1*, 170–180; c) J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, S. H. Vollmer, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5075–5078.
- [5] Hierbei handelt es sich laut dem ¹H-NMR-Spektrum um das Addukt mit 0.5 Äquiv. THF.^[4]
- [6] R. G. Finke, G. Gaughan, R. Voegeli, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *229*, 179–184.
- [7] a) D. S. J. Arney, C. J. Burns, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9840–9841; b) P. C. Blake, M. F. Lappert, R. G. Taylor, J. L. Atwood, H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *139*, 13–20.
- [8] J. G. Brennan, R. A. Andersen, A. Zalkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *110*, 4554–4558.
- [9] J. G. Brennan, Dissertation, University of California, Berkeley, **1986**, S. 154–157.

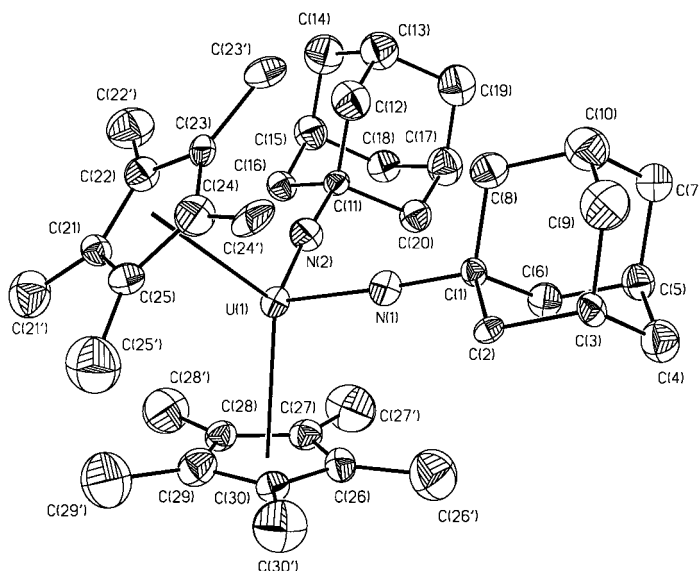


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **5**.

- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666 (Frau S. Höhler-Schlimm); E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-406970 angefordert werden.
- [11] a) C. J. Burns, W. H. Smith, J. C. Huffman, A. P. Sattelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3237–3238; b) J. G. Brennan, R. A. Andersen *ibid.* **1985**, *107*, 514–516; c) A. Zalkin, J. G. Brennan, R. A. Andersen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1553–1554.
- [12] G. A. Bowmaker, A. Goerling, O. Häberlen, N. Rösch, G. L. Goodman, D. E. Ellis, *Inorg. Chem.* **1992**, *32*, 577–581.
- [13] A. Nakamura, M. Aotake, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3456–3462.
- [14] a) J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729–1742; b) B. E. Bursten, A. Fang, *ibid.* **1983**, *105*, 6495–6496.
- [15] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3939–3941.
- [16] J. C. Bottaro, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 990.

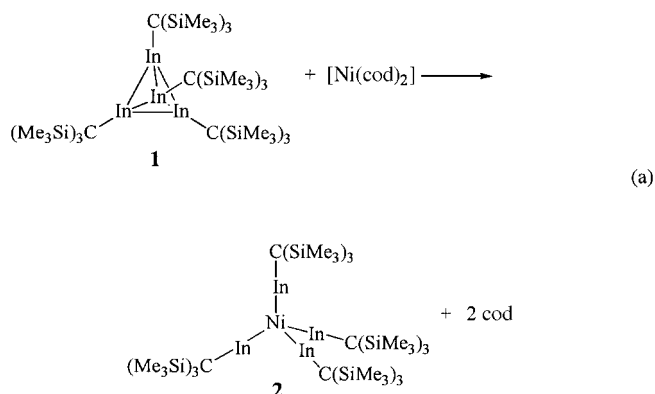
[Ni{InC(SiMe₃)₃}]₄ – eine zu [Ni(CO)₄] analoge metallorganische Nickel-Indium-Verbindung**

Werner Uhl,* Michael Pohlmann und
Rudolf Wartchow

Die monomeren Alkyl-Element(I)-Verbindungen E–R mit dem sterisch anspruchsvollen Alkylrest C(SiMe₃)₃ und den einwertigen, koordinativ und elektronisch stark ungesättigten Elementen Ga, In und Tl wurden in den letzten Jahren in unserer Arbeitsgruppe eindeutig als Abbauprodukte der tetraedrischen Clusterverbindungen [E₄{C(SiMe₃)₃}]₄ nachgewiesen.^[1–3] Von der beständigsten Verbindung, GaC(SiMe₃)₃, ließ sich die Molekülstruktur durch Elektronenbeugung in der Gasphase oberhalb von 200 °C bestimmen.^[4] Die im Festkörper nur schwach assoziierte Thalliumverbindung liegt in Benzol ausschließlich monomer vor,^[3] während der Galliumcluster erst bei großer Verdünnung vollständig monomerisiert.^[1] [In₄{C(SiMe₃)₃}]₄ **1** ist der beständigste Cluster;^[2] sein monomeres Molekülbruchstück ließ sich nicht durch Elektronenbeugung charakterisieren,^[4] und selbst in verdünnten Lösungen wurde keine Dissoziation beobachtet.^[2] Das Monomer InR wurde aber durch Abfangreaktionen mit Benzil in siedendem *n*-Hexan zumindest als Intermediat nachgewiesen.^[5] Die monomeren Einheiten verfügen mit zwei leeren, senkrecht zueinander stehenden p-Orbitalen und einem freien Elektronenpaar an den Ga- oder In-Atomen über Grenzorbitale, die denen von Kohlenmonoxid ähnlich sind. Tatsächlich gelang durch Umsetzung von Carbonylübergangsmetallkomplexen mit dem Indiumcluster **1** der Austausch von CO-Gruppen gegen InR,^[6] was einen neuen Zugang zu übergangsmetallorganischen Verbindungen mit Elementen

der dritten Hauptgruppe eröffnete, wobei ungewöhnliche Strukturelemente wie beispielsweise ein Fe₂In₃-Cluster gebildet wurden.^[7] Von Schnöckel et al. wurden auch mit dem Aluminium(I)-cyclopentadienid AlCp* zu CO-Komplexen analoge Verbindungen hergestellt.^[8] Im Unterschied zu CO-Liganden besetzten die E–R-Fragmente bisher ausschließlich Brückenpositionen zwischen zwei Metallatomen; eine terminale Koordination wurde erst kürzlich durch Fischer et al. in der Verbindung [(CO)₄Fe(AlCp*)] nachgewiesen,^[9] für die eine merkliche π -Rückbindung vom Metallatom zum Liganden berechnet wurde. Ausschließlich durch E–R-Liganden koordinierte Übergangsmetallatome – analog zu einkernigen, binären Carbonylkomplexen – waren unbekannt; erst diese würden die Isolobalität zwischen CO und E–R belegen und die Klasse der carbonylanalogen Verbindungen um einen bemerkenswerten Vertreter bereichern.

Für die Synthese eines Nickelkomplexes mit ausschließlich Indandiyresten (InR) als Liganden setzten wir wegen der leichteren Substituierbarkeit der Alkenliganden nicht [Ni(CO)₄], sondern Bis(cyclooctadien)nickel [Ni(cod)₂] ein. In Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen zur Reaktivität von **1** lassen sich Lösungen der Komponenten bei Raumtemperatur über mehrere Tage aufbewahren, ohne daß eine Reaktion eintritt, während die Umsetzung bei 50 °C bereits nach zwei Stunden beendet ist [Gl. (a)]. Nach Umkristal-



lisieren aus Cyclopentan erhält man dunkelrote Kristalle von **2** in einer Ausbeute von 76 %. Das Produkt ist außerordentlich hydrolyseempfindlich; NMR-Spektren zufolge entsteht durch die Reaktion mit Wasser die Verbindung [In₄O(OH)₆R₄],^[10] die sich durch Umkristallisieren nicht von **2** trennen läßt. Bei allen Operationen ist daher auf strengsten Wasserausschluß zu achten, und alle Lösungsmittel wurden zusätzlich mit *n*-Butyllithium getrocknet. Nach der Elementaranalyse handelt es sich bei **2** um die gesuchte Verbindung [Ni{InC(SiMe₃)₃}]₄, und die kryoskopisch in Benzol ermittelte relative Molekülmasse ergibt den für das undissoziierte Molekül erwarteten Wert. Im UV/Vis-Spektrum verschwindet die für den In₄-Cluster charakteristische Bande bei 490 nm,^[2] statt dessen tritt die längstwellige Absorption bei 395 nm auf. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des α -Kohlenstoffatoms bei $\delta = 61.6$ und ist damit gegenüber den Signalen in Verbindungen mit dreiwertigen Indiumatomen ($\delta < 30$)^[11] um mehr als 30 ppm tieffeldverschoben. In den Komplexen mit verbrückenden InR-Liganden treten die

[*] Prof. Dr. W. Uhl, Dipl.-Chem. M. Pohlmann
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 2503, D-26111 Oldenburg
Fax: (+49) 441-798-3352

Dr. R. Wartchow
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.