

Stabilisierung von Uran(IV)-Alkylen durch raumerfüllende Chelatliganden: Molekülstruktur von $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$

Michael Wedler^a, Friedrich Knösel^a, Frank T. Edlmann^{*a} und Ulrich Behrens^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen^a,
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg^b,
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 30. August 1991

Key Words: Actinides, organo- / Uranium complexes / σ -Alkyl complexes / Chelating ligands / Benzamidinate ligands

Stabilization of Uranium(IV) Alkyls by Bulky Chelating Ligands: Molecular Structure of $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$

Chelate ligand-stabilized uranium σ -methyl complexes are obtained in good yields by treatment of $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**1**) with methylolithium. The molecular structure of $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$ (**3a**) has been determined by X-ray crystallography. A long uranium-carbon bond [249.8(5) pm] indicates steric crowding in the molecule. Analogously

the dimethyluranium complex $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UMe}_2$ (**4b**) is prepared from $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ and two equivalents of methylolithium. Reaction of **1** with NaBH_4 yields the tetrahydroborates $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UBH}_4$ (**5**). The strongly temperature-dependent $^1\text{H-NMR}$ spectra of the complexes **1** and **3** have been studied in detail.

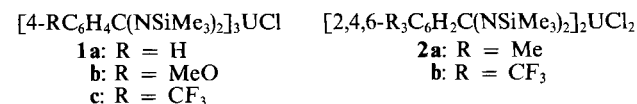
Einfache σ -Alkylverbindungen des Urans sind notorisch instabil^[1-3]. Frühe Versuche zur Darstellung homoleptischer Uranalkyle des Typs UR_4 scheiterten allesamt an der leichten Zersetzlichkeit der Produkte^[4-6]. Erst 1989 gelang Sattelberger et al. durch Verwendung raumerfüllender Substituenten die Synthese des ersten wohldefinierten Uranalkyls^[7]. Blaues, kristallines $\text{U}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ entsteht bei der Umsetzung von $\text{U}(\text{O}-2,6\text{-}i\text{Bu}_2\text{C}_6\text{H}_3)_3$ mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$. Zu sehr stabilen Uranalkylen gelangt man auch durch Absättigung freier Koordinationsstellen mit Cyclopentadienylliganden. Seit längerer Zeit bekannt sind die Tris(cyclopentadienyl)-Derivate Cp_3UR ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$)^[8]. 1981 beschrieben Marks et al. Dialkyle des Typs Cp^*_2UR_2 ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, $\text{R} = \text{Alkyl}$)^[9]. Auch diese Komplexe besitzen eine hohe thermische Stabilität bei gleichzeitig hoher Reaktivität. Neben Cp und Cp^* sind nur wenige andere Hilfsliganden in der Lage, die Uran-Kohlenstoff-Bindung zu stabilisieren. Zu den seltenen Beispielen für Gemischtligandkomplexe mit $\text{U}-\text{C}-\sigma$ -Bindung gehören die Silylamide $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{UR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$)^[10] sowie das tritox-Derivat $(\text{tritox})_2\text{U}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ ($\text{tritox} = \text{Tri-}i\text{-tert-butylmethoxid}$)^[11].

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß auch raumerfüllende anionische Chelatliganden die Stabilisierung von σ -Alkyl-Urankomplexen ermöglichen. Bei den von uns verwendeten Hilfsliganden handelt es sich um die silylierten Benzamidinat-Anionen $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ ^[12]. Diese lassen sich nach früheren Untersuchungen als sterische Cyclopentadienyl-Äquivalente auffassen, da der Kegelwinkel der Benzamidinat-Anionen dem von Cp vergleichbar ist^[13-15]. Die Ähnlichkeit des Raumbedarfs führt zu erstaunlichen Parallelen in beiden Substanzklassen. Im Falle des Urans lassen sich mit beiden Liganden sowohl di- als auch trisubstituierte Derivate herstellen. Den Cyclopentadienyl-

komplexen Cp_3UCl ^[16] und $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ ^[10] entsprechen die Benzamidinate $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ und $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{-C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ ^[13,15]. Dabei entsprechen die *para*-substituierten Benzamidinat-Anionen dem unsubstituierten Cyclopentadienylliganden, während der Raumbedarf der 2,4,6-trisubstituierten Benzamidinate dem von Cp^* ähnelt. Es sollte nun untersucht werden, ob auch die Benzamidinatliganden die Synthese stabiler σ -Alkyl-Urankomplexe ermöglichen. Als weitere Folgeprodukte sollten (Benzamidinato)uran-tetrahydroborate dargestellt werden.

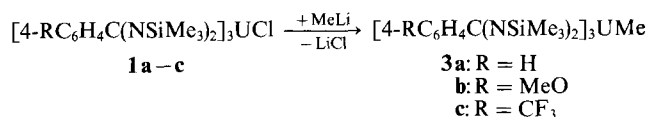
Präparative Ergebnisse

Die als Ausgangsmaterialien benötigten (Benzamidinato)uran(IV)-chloride $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**1**) und $[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ (**2**) sind leicht erhältlich durch Umsetzung von UCl_4 mit silylierten Lithium- oder Natriumbenzamidinen in der erforderlichen Stöchiometrie^[13,15]. Ein präparativer Vorteil bei Verwendung der Natriumbenzamidinate ist die leichte Abtrennbarkeit von NaCl gegenüber dem in Ethersolvenzien teilweise löslichen Lithiumchlorid.



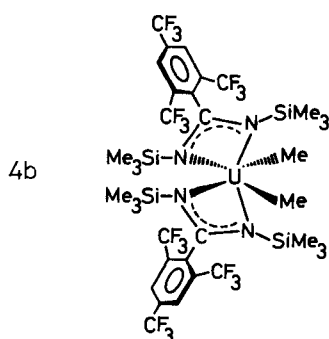
Trotz der effektiven Abschirmung durch die Trimethylsilylgruppen läßt sich der Chlorligand in den Tris(benzamidinato)uran-chloriden **1** überraschend leicht durch eine Methylgruppe ersetzen. Als Alkylierungsmittel dient eine etherische Lösung von Methylolithium (25% Überschuß). Die Umsetzungen werden zweckmäßig bei -100°C durchgeführt und durch langsames Erwärmen auf Raumtempe-

ratur vervollständigt. Als besonders geeignetes Solvens zum Umkristallisieren der Reaktionsprodukte erwies sich Cyclopentan. Aus diesem Lösungsmittel erhält man die σ -Methylderivate **3a–c** in Form von leuchtend grünen, gut ausgebildeten Kristallen.



Der Ersatz des Chlorliganden durch Methyl bewirkt eine noch bessere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Erwartungsgemäß sind die Produkte **3a–c** sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, aber thermisch außerordentlich stabil. Die Schmelzpunkte aller drei Verbindungen liegen bei ca. 230°C. Die EI-Massenspektren zeigen als höchste Peaks das Fragment-Ion $\text{M}^+ - \text{CH}_3$. Danach erfolgt die Abspaltung eines Benzamidinatoliganden. Den Beweis für das Vorliegen von σ -Methyluranverbindungen erbringen die ¹H-NMR-Spektren. Bei allen bisher bekannten Uranalkylen zeigen die ¹H-NMR-Spektren ungewöhnlich stark hochfeldverschobene Signale für die direkt an Uran gebundenen Alkylgruppen. Beispielsweise findet man für die Methylgruppe in Cp₃UMe ein Signal bei $\delta = -195$ ^[9]. Die Methylgruppen in den Komplexen **3** liefern Signale bei $\delta = -34.8$ (**3a**), -35.9 (**3b**) und -29.6 (**3c**). Ähnlich wie in den Chlorokomplexen **1** treten auch hier zwei Singulets für die Trimethylsilylprotonen auf. Entsprechend zeigen auch die ²⁹Si-NMR-Spektren jeweils zwei Signale bei ca. $\delta = -34$ und -45 .

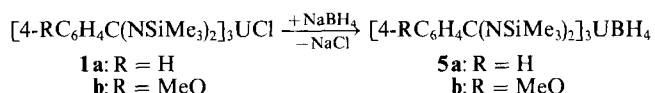
Durch Umsetzung des Bis(benzamidinato)uran-dichlorids **2b** mit zwei Äquivalenten Methyllithium gelang auch die Synthese einer Dimethylverbindung (**4b**, 55% Ausbeute). Das analog aus **2a** erhaltene Dimethylderivat erwies sich dagegen als instabil und konnte nicht in reiner Form isoliert werden.



4 kann als Benzamidinat-Analogon der bekannten Verbindung $\text{Cp}^*_2\text{UCl}_2$ ^[10] aufgefaßt werden. Neben Cp* ist das voluminöse Benzamidinat-Anion $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C(NSiMe}_3)_2]^-$ somit bisher der einzige weitere Ligand, der ein Dimethyluran-Fragment zu stabilisieren vermag. Die Verbindung **4b** bildet olivgrüne, sehr luftempfindliche Kristalle, die in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = -29.5$, das den σ -gebundenen Methylgruppen zuzuordnen ist.

Der Chlorligand in den Tris(benzamidinato)uran-chloriden **1** läßt sich auch gegen BH_4^- substituieren. Das Tetrahydroborat-Anion wurde schon frühzeitig als Ligand in der Uranchemie verwendet, da man sich die Bildung flüchtiger Komplexe erhoffte, die zur Isotopentrennung geeignet waren. In der Tat ist $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ die am leichtesten flüchtige Uranverbindung nach UF_6 ^[17]. Darüber hinaus kennt man aber auch eine Reihe von Organouran(IV)-borhydriden wie $\text{Cp}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2$ ^[18], Cp_3UBH_4 ^[19] oder $\text{Cp}_3\text{UBH}_3\text{R}$ (R = Me, Et, Ph)^[20]. Spektroskopische Untersuchungen deuten in allen Fällen darauf hin, daß das BH_4^- -Ion als dreizähliger Ligand an das Uran koordiniert wird.

Bei der Umsetzung von **1a** und **1b** mit NaBH_4 bei 50°C in THF entstehen die Tetrahydroborate **5a, b**.



Dabei erwies es sich als notwendig, NaBH_4 im großen Überschuß (ca. 25fach) einzusetzen, um einen annähernd vollständigen Umsatz zu erreichen. Auch unter diesen Bedingungen verliefen die Reaktionen sehr langsam. Nach 48 h konnten die Produkte **5a** und **5b** in mäßiger Ausbeute als blaßgrüne Feststoffe isoliert werden. Die EI-Massenspektren der BH_4^- -Derivate zeigen jeweils das Molekül-Ion, dessen Isotopenmuster exakt mit dem berechneten übereinstimmt. Ebenso wie bei den Komplexen **1** und **3** beobachtet man in den ¹H-NMR-Spektren von **5** zwei Singulets für die SiMe_3 -Protonen. Die Signale der Phenylprotonen sind gegenüber den Ausgangsverbindungen um ca. 0.5–1.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Die BH_4^- -Protonen ließen sich ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisen. Ein Vergleich mit dem IR-Spektrum von Cp_3UBH_4 ^[21] belegt, daß auch in **5a** und **5b** die BH_4^- -Liganden über drei verbrückende Wasserstoffatome an das Uran koordiniert sind. Eine starke Bande bei 2450 cm^{-1} sowie ein Dublett bei 2265 und 2240 cm^{-1} entsprechen den B–H(terminal)-Strettschwingungen bzw. der B–H(verbrückend)-Strettschwingung. Eine starke Bande bei 1180 cm^{-1} läßt sich im Einklang mit Literaturdaten der Brücken-Deformationsschwingung zuordnen^[22].

Kristallstrukturanalyse von $[\text{PhC(NSiMe}_3)_2]_3\text{UMe}$ (**3a**)

Abb. 1 zeigt, daß die gleiche „Propellerstruktur“ wie im Chlorokomplex **1a**^[15] vorliegt. Bindungslängen und -winkel sind erwartungsgemäß in beiden Komplexen sehr ähnlich. In der in Abb. 1 gezeigten Moleküldarstellung blickt man entlang der Uran-Kohlenstoff-Bindung.

Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Uranatom läßt sich angenähert als capped-oktaedrisch beschreiben. Es handelt sich also um einen siebenfach koordinierten Komplex, bei dem die σ -Methylgruppe eine Dreiecksfläche eines verzerrten Oktaeders überbrückt. Aus der „Propellerstruktur“ der Tris(benzamidinato)uran-Komplexe **1** und **3** wird sofort ersichtlich, warum die SiMe_3 -Gruppen als zwei deutlich getrennte Signale in Resonanz treten: Drei SiMe_3 -Gruppen stehen *cis* und die anderen drei *trans* zum Chloratom

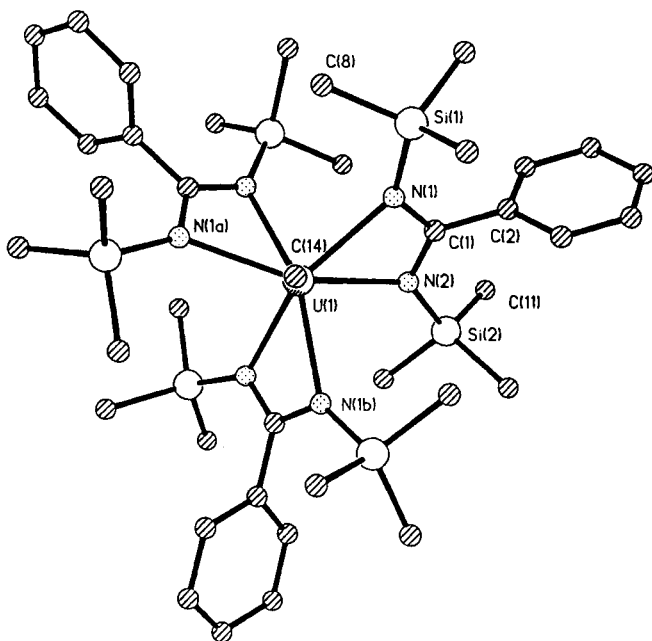


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a**. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: U(1)–C(14) 249.8(5), U(1)–N(1) 243.7(5), U(1)–N(2) 251.7(5), C(1)–N(1) 132.0(3), C(1)–N(2) 133.9(3); N(1)–U(1)–N(2) 55.1(1), N(1)–C(1)–N(2) 119.0(1)

bzw. zur σ -Methylgruppe. Eine Drehung der Chelatliganden um die U...C-Achse ist sterisch so stark behindert, daß die im Kristall gefundene Konformation bei Raumtemperatur auch in Lösung stabil ist (siehe unten). Die Länge der Uran-Kohlenstoff- σ -Bindung in **3a** beträgt 249.8(5) pm. Sie ist damit gut vergleichbar mit den U–C-Abständen in $U[CH(SiMe_3)_2]_3$ (Mittelwert: 248 pm)^[8] und Cp_3U-nBu (243 pm)^[23]. Eine sterische Überlastung des Komplexes **3a** dürfte der Grund dafür sein, daß die U–C-Bindung in diesem Molekül geringfügig länger ist als in den Vergleichsverbindungen. Mit 55.1(1)° sind die N–U–N-Winkel deutlich kleiner als die entsprechenden N–M–N-Winkel in allen Übergangsmetallkomplexen der silylierten Benzamidinat-Anionen (z. B. 64.9° in $[PhC(NSiMe_3)_2]_2TiCl_2$)^[24].

¹H-NMR-Untersuchungen

Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren der Tris[N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uran-Komplexe wurde exemplarisch an den Verbindungen **1a** und **3a** untersucht. Neben der ungewöhnlichen „Propellerstruktur“ sind es gerade die Erkenntnisse aus den NMR-Untersuchungen, die **1a** zu einer einzigartigen Verbindung in der Klasse der Benzamidinatokomplexe machen. Der zusätzliche Chlorligand bewirkt zunächst eine chemische Nicht-Äquivalenz der SiMe₃-Protonen. Dies äußert sich im Auftreten zweier Singulets im Raumtemperatur-¹H-NMR-Spektrum ($\delta = 1.24$ und -3.00). Für die *ortho*-, *meta*- und *para*-Phenylprotonen werden drei gut getrennte Signale mit korrektem Intensitätsverhältnis beobachtet [$\delta = 13.00$ (*ortho*), 9.20 (*meta*), 8.70 (*para*)]^[13].

Die in einem weiten Temperaturbereich (–60 bis +112 °C) in [D_8]Toluol aufgenommenen Spektren zeigen

eine Überlagerung der „normalen“ Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebungen mit zwei dynamischen Prozessen. Einer dieser Prozesse ist die Rotation der Phenylringe (Abb. 2).

Bei tiefen Temperaturen beobachtet man fünf gut getrennte Signale entsprechend den fünf unterschiedlichen Protonen der Phenylsubstituenten. Grund für die vollständige Individualisierung der Phenylprotonen ist der Chlorligand, durch den jedes einzelne Phenylproton eine unterschiedliche chemische Umgebung erhält – unabhängig von der Orientierung des Phenylrings. Erhöht man die Meßtemperatur, so können zwei Koaleszenzprozesse beobachtet werden. Für die beiden Multipletts bei $\delta = 19.2$ und 12.4 (bei –60 °C), die den *ortho*-Protonen zugeordnet werden können, findet man eine Koaleszenztemperatur von ca. 20 °C. Im Falle der *meta*-Protonen liegt die Koaleszenztemperatur der beiden Signale bei ca. –20 °C. Ursache für die verschiedenen Koaleszenztemperaturen sind die sehr unterschiedlichen paramagnetischen Verschiebungen, obwohl es sich hier natürlich um denselben dynamischen Prozeß handelt. Das Signal der *para*-Phenylprotonen wird durch diesen Vorgang erwartungsgemäß nicht beeinflusst.

Aus der Koaleszenztemperatur T_c und dem Abstand $\Delta\nu_c$ (in Hz) zweier Singulets im Bereich des langsamen Austauschs lassen sich durch Anwendung von Standardgleichungen sowohl die Austauschrate k_r als auch die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger(T_c)$ (bei der Koaleszenztemperatur T_c) der Rotation berechnen. Nimmt man im vorliegenden Fall als angenäherte Koaleszenztemperaturen –20 °C (*ortho*-Protonen) und –15 °C (*meta*-Protonen) an, so ergeben sich für ΔG^\ddagger Werte von 55 bzw. 49 kJmol^{–1}. Die Höhe der Aktivierungsbarriere macht deutlich, daß die Rotation der Phenylringe in silylierten Benzamidinatoliganden stark behindert ist. Als Grund dafür sind sterische Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Phenylprotonen und den SiMe₃-Gruppen anzusehen. Dieses Ergebnis deckt sich auch mit dem röntgenographischen Befund, daß die Ebenen der Phenylringe und der NCN-Chelateinheiten stets nahezu orthogonal zueinander stehen.

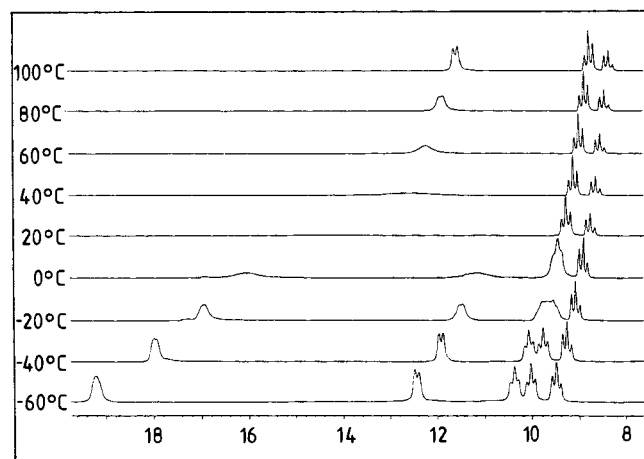


Abb. 2. Temperaturabhängiges ¹H-NMR-Spektrum von **1a** (Phenylbereich), δ -Skala

Ein zweiter dynamischer Prozeß, der sich für die Tris(benzamidinato)uran-chloride nachweisen läßt, betrifft die gesamten Chelatliganden. Bei höheren Temperaturen ($110 \pm 1^\circ\text{C}$ im Falle von **1a**) beobachtet man eine Koaleszenz der ursprünglich deutlich getrennten SiMe_3 -Singulets. Für die Äquilibrierung dieser Signale lassen sich mehrere Mechanismen diskutieren: Eine Möglichkeit wäre eine zwischenzeitliche η^1 -Koordination des Benzamidinatoliganden und anschließende Rotation um die U–N-Bindung. Denkbar, aber aus sterischen Gründen wenig wahrscheinlich ist eine Rotation der gesamten Chelatliganden um eine gedachte U...C-Achse. Am plausibelsten ist ein gleichzeitiges Umklappen der drei Chelatliganden. Dadurch könnten sich die beiden „Propeller“-Konformationen ineinander umwandeln, wobei ein energiereicherer trigonal-prismatischer Übergangszustand durchlaufen wird. Aus der Koaleszenztemperatur läßt sich auch für diesen Prozeß die freie Aktivierungsenergie ΔG^\ddagger berechnen. Sie beträgt im Falle der Verbindung **1a** 74 kJ mol^{-1} . Offensichtlich ist die Äquilibrierung der Benzamidinatoliganden in hohem Maße sterisch gehindert. Beide hier aufgezeigten Austauschprozesse konnten bisher nur bei den Uranbenzamidinaten **1** und **3** nachgewiesen werden. Ermöglicht wurde dies durch die einmalige Kombination von capped-oktaedrischer Struktur und paramagnetischer Verschiebung der NMR-Signale.

Auch im Falle der σ -Methylderivate **3** wurde die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eingehend untersucht. Während die Koaleszenztemperatur der SiMe_3 -Signale der Ausgangsverbindungen **1** bei 110°C lag, wurde für die σ -Methylderivate Koaleszenz im Bereich von ca. $40 - 50^\circ\text{C}$ beobachtet. In den Spektren der Komplexe **3a–c** liegen allerdings die SiMe_3 -Signale schon bei Raumtemperatur sehr dicht beieinander. Bei den Chloriden betrug dagegen die Differenz der chemischen Verschiebung ca. 4 ppm. Dies ist der Grund dafür, daß die Energiebarrieren ΔG^\ddagger für die Äquilibrierung der SiMe_3 -Gruppen trotz der sehr unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen bei beiden Verbindungsreihen nahezu gleich sind. Für den dynamischen Prozeß, der der Koaleszenz der SiMe_3 -Signale zugrunde liegt,

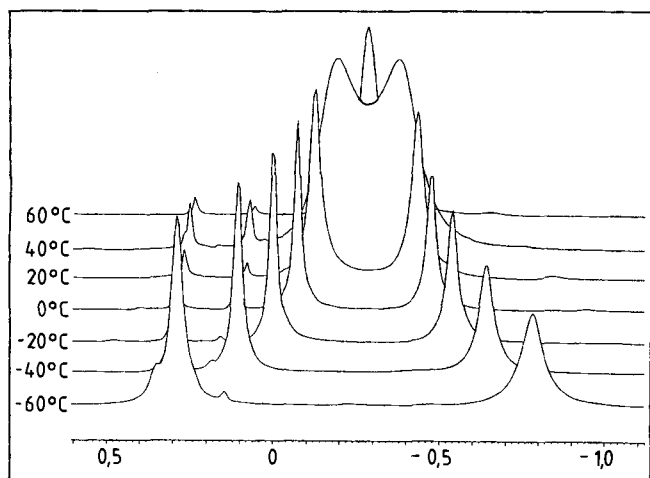


Abb. 3. Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** (Bereich der SiMe_3 -Protonen), δ -Skala

läßt sich ΔG^\ddagger zu 68 (**3a**) bzw. 70 kJ mol^{-1} (**3c**) berechnen. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Werten der entsprechenden Chloriderivate **1a–c** (ca. 75 kJ mol^{-1}). Ein typisches Spektrum (Silylbereich) ist in Abb. 3 gezeigt.

Ein ganz unerwartetes Verhalten zeigen die Signale der σ -gebundenen Methylgruppen in den temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a–c**. Anders als bei allen anderen bisher behandelten Spektren wird hier ein un stetiger Verlauf der paramagnetischen Verschiebung beobachtet (Abb. 4).

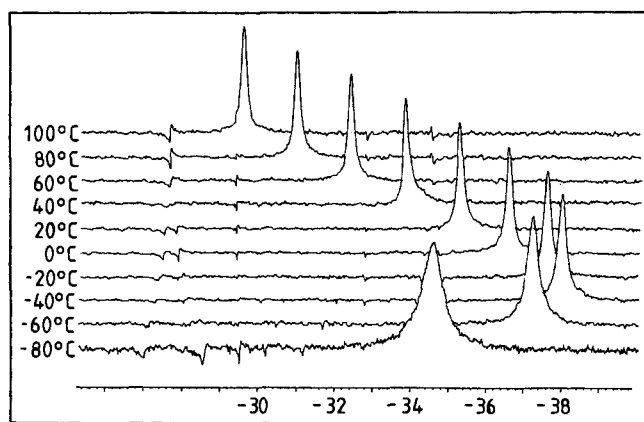


Abb. 4. Temperaturabhängiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3a** (Bereich der σ -Methylgruppe), δ -Skala

Temperaturerniedrigung bewirkt zunächst eine Hochfeldverschiebung des Signals, die bei ca. -40°C ein Maximum erreicht. Bei noch niedrigeren Temperaturen tritt das Signal dann wieder bei tieferem Feld in Resonanz. Abb. 5 zeigt eine Auftragung von δ gegen $1/T$ für die drei σ -Methylkomplexe. Eine plausible Erklärung für dieses Phänomen läßt sich zur Zeit noch nicht geben. Ein ähnliches Verhalten wurde auch schon von Bagnall und Fischer et al. für eine Reihe von

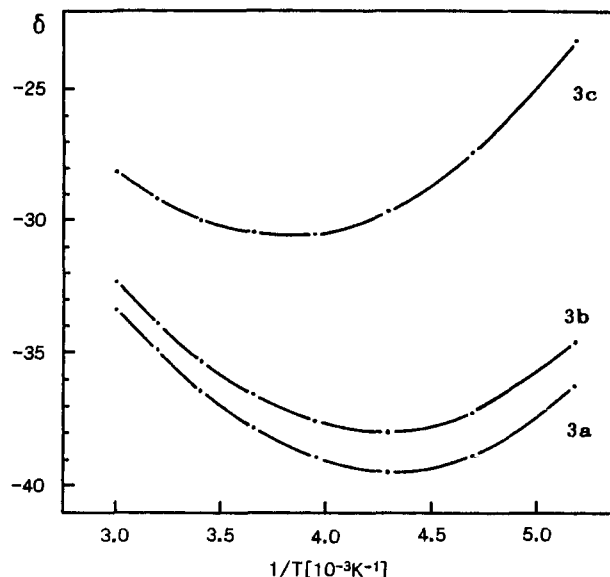


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3a–c** (σ -Methylsignale, Auftragung δ gegen $1/T$)

trigonal-bipyramidal koordinierten Urankomplexen wie $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_3\text{U}(\text{NCS})_2]^-$, $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})_2]^-$ oder $\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})(\text{NCMe})$ gefunden^[25].

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung des disubstituierten Uranbenzamidinats $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ ^[13] lieferte keinerlei Hinweise auf Koaleszenzprozesse. Im Bereich von -80 bis $+60^\circ\text{C}$ treten lediglich Änderungen der chemischen Verschiebungen sowie der Linienbreiten auf. Eine Auftragung der chemischen Verschiebung δ gegen die reziproke absolute Temperatur zeigt eine leichte Abweichung von der Linearität, die sonst für paramagnetische Komplexe charakteristisch ist (Abb. 6).

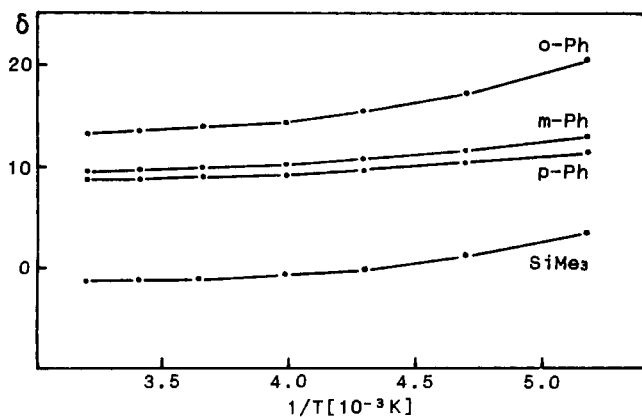


Abb. 6. Auftragung δ gegen $1/T$ für $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$

Für die großzügige Förderung dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky zu besonderem Dank verpflichtet. Für die Gewährung von Habilitationsstipendien (an F.T.E.) danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. Die Ausgangsverbindungen $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**1a**), $[4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**1b**), $[4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**1c**) und $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ (**2a**) wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert^[13,15]. — IR: Perkin-Elmer 180 und 325, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten. — $^1\text{H-NMR}$: Bruker WP 80 SY, 80 MHz, C_6D_6 . — MS: Finnigan MA 8230 und Varian MAT CH 5. — Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

1. Darstellung der *Tris*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-methyluran(IV)-Komplexe: Lösungen von 3.5 mmol **1a–c** in 70 ml Ether werden auf -100°C gekühlt. Man gibt 2,73 ml (4.4 mmol) einer 1.6 M Methylolithium-Lösung in Ether hinzu und läßt unter Rühren in ca. 12 h langsam auf Raumtemp. kommen. Die klare, grünbraune Reaktionslösung wird i. Vak. zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 100 ml Cyclopentan aufgenommen. Ausgefallenes LiCl wird abfiltriert und das Filtrat auf 30 ml eingeeengt. Kristallisation bei -25°C liefert gut ausgebildete, grüne Kristalle.

Tris[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]methyluran(IV) (**3a**): Ausb. 3.17 g (85%), Schmp. 235°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1248\text{ cm}^{-1}$ s, 1163 m, 968 vs, 840 vs, 786 s, 758 s, 703 s. — MS: m/z (%) = 1027 (94) $[\text{M}^+ - \text{Me}]$, 764 (48) $[[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{U}^+]$, 263 (11) $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 176 (39) $[\text{PhCNSiMe}_3]^+$, 103 (18) $[\text{PhCN}^+]$, 73 (100) $[\text{SiMe}_3]^+$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.42\text{--}7.56$ (m, 6H, Ph), 7.01–7.18 (m, 9H, Ph), -0.15 (s, 27H, SiMe₃), -0.35 (m, 27H, SiMe₃), -34.83 (s, 3H, UMe). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol): $\delta = -33.8$, -45.4 .

$\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_6\text{Si}_6\text{U}$ (1043.6) Ber. C 46.0 H 7.0 N 8.1
Gef. C 46.3 H 7.0 N 7.8

Tris[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]methyluran(IV) (**3b**): Ausb. 2.69 g (68%), Schmp. 227°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1610\text{ cm}^{-1}$ s, 1510 s, 1289 s, 1248 vs, 1167 s, 1036 s, 973 vs, 838 vs, 759 s, 713 s. — MS: m/z (%) = 1117 (11) $[\text{M}^+ - \text{CH}_3]$, 824 (100) $[[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{U}^+]$, 531 (7) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{U}^+]$, 293 (17) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^+$, 206 (35) $[\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CN}^+]$, 73 (89) $[\text{SiMe}_3]^+$. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 7.60$ (d, 6H, C₆H₄), 6.75 (d, 6H, C₆H₄), 3.38 (s, 9H, OMe), -0.18 (s, 54H, SiMe₃), -35.86 (s, 3H, UMe). — $^{29}\text{Si-NMR}$ (Toluol): $\delta = -34.0$, -45.8 .

$\text{C}_{43}\text{H}_{78}\text{N}_6\text{O}_3\text{Si}_6\text{U}$ (1133.7) Ber. C 45.6 H 7.0 N 7.4
Gef. C 45.6 H 7.0 N 7.5

Methyltris[4-(trifluormethyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uran(IV) (**3c**): Ausb. 3.32 g (76%), Schmp. 230°C . — IR: $\tilde{\nu} = 1660\text{ cm}^{-1}$ m, 1619 m, 1323 s, 1260 s, 1249 s, 1175 s, 1135 s, 1109 s, 1069 s, 970 s, 840 vs, 760 s, 710 s, 622 s, 522 s. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.45$ (m, 12H, C₆H₄), 1.00 (s, 27H, SiMe₃), -3.10 (s, 27H, SiMe₃), -29.55 (s, 3H, UMe). — $^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -62.4$ (s, 9F, CF₃).

$\text{C}_{43}\text{H}_{69}\text{F}_9\text{N}_6\text{Si}_6\text{U}$ (1246.5) Ber. C 41.4 H 5.5 N 6.7
Gef. C 40.5 H 5.8 N 6.3

2. *Dimethyl-bis*[2,4,6-tris(trifluormethyl)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uran(IV) (**4b**): Zu 1.01 g (0.80 mmol) $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ (**2b**) in 50 ml Ether tropft man bei -70°C 1.12 ml (1.8 mmol) einer 1.6 M Methylolithiumlösung in Ether und läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von grün nach dunkelbraun. Nach 12 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 ml Toluol aufgenommen. Filtrieren und Eindampfen des Filtrats zur Trockne liefert ein dunkelbraunes, öliges Rohprodukt. Umkristallisieren aus 50 ml Hexan ergibt olivgrüne, äußerst luftempfindliche Kristalle. Ausb. 0.53 g (55%), Schmp. 126°C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu} = 1658\text{ cm}^{-1}$ m, 1571 vs, 1325 vs, 1260 vs, 1172 vs, 1135 vs, 1109 s, 1067 s, 973 s, 840 vs. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.65$ (s, 4H, C₆H₂), -1.25 (s, 36H, SiMe₃), -29.49 (s, 6H, UMe). Ein aussagekräftiges Massenspektrum ließ sich von **4b** nicht erhalten.

$\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{F}_{18}\text{N}_4\text{Si}_4\text{U}$ (1202.2) Ber. C 32.0 H 3.9 N 4.7
Gef. C 31.6 H 4.1 N 4.4

3. Darstellung der *Tris*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-(tetrahydroborato)uran(IV)-Komplexe **5**: Eine Lösung der angegebenen Menge **1a** bzw. **1b** in 60 ml THF wird mit einem etwa 25fachen Überschuß NaBH_4 versetzt und 48 h bei 50°C gerührt. Nach Entfernen des THF i. Vak. nimmt man den Rückstand in 50 ml Toluol auf, filtriert ungelöste Anteile (NaCl und unumgesetztes NaBH_4) ab und engt das Filtrat zur Trockne ein. Waschen des Rückstands mit Hexan und Trocknen i. Vak. liefert ein graugrünes Kristallpulver.

Tris[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]-(tetrahydroborato)uran(IV) (**5a**): Aus 2.55 g (2.4 mmol) **1a** und 2.28 g (60 mmol) NaBH_4 werden 0.60 g (20%) Produkt erhalten. Schmp. $175\text{--}180^\circ\text{C}$ (Zers.). — IR: $\tilde{\nu} = 2448\text{ cm}^{-1}$ m, 2256 m, 2236 m, 1246 s, 1178 m,

1155 m, 972 m. — MS: m/z (%) = 1042 (23) $[M^+]$, 1027 (10) $[M^+ - BH_4]$, 764 (100) $[[PhC(NSiMe_3)_2]_2U^+]$, 263 (5) $[PhC(NSiMe_3)_2^+]$, 73 (25) $[SiMe_3^+]$. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 11.30 (breit, 6H, Ph), 8.54 (m, 6H, Ph), 8.15 (m, 3H, Ph), 1.13 (s, 27H, SiMe₃), -2.16 (s, 27H, SiMe₃). — ^{11}B -NMR (C_6D_6): δ = 79.2. — ^{29}Si -NMR (Toluol): δ = -20.5, -28.5.

$C_{39}H_{73}BN_6Si_6U$ (1043.4) Ber. C 44.9 H 7.1 N 8.1
Gef. C 45.3 H 7.0 N 7.5

Tris[4-methoxy-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato](tetrahydroborato)uran(IV) (**5b**): Aus 1.96 g (1.7 mmol) **1b** und 1.62 g (42.5 mmol) $NaBH_4$ erhält man 0.86 g (45%) eines graugrünen Pulvers. Schmp. ca. 160 °C (Zers.). — IR: $\tilde{\nu}$ = 1247 cm^{-1} vs, 1174 s, 1032 s, 974 s, 876 vs, 840 vs. — MS: m/z (%) = 1133 (100) $[M^+]$, 1118 (34) $[M^+ - BH_4]$. — 1H -NMR (C_6D_6): δ = 11.24 (breit, 6H, C_6H_4), 8.13 (m, 6H, C_6H_4), 4.03 (s, 9H, OMe), 1.22 (s, 27H, SiMe₃), -2.13 (s, 27H, SiMe₃). — ^{11}B -NMR (C_6D_6): δ = 77.3.

$C_{42}H_{79}BN_6O_3Si_6U$ (1133.5) Ber. C 44.5 H 7.0 N 7.4
Gef. C 44.7 H 6.7 N 7.4

4. *Strukturanalyse von 3a*^[26]: Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_{α} -Strahlung (λ = 70.926 nm), Graphitmonochromator, Meßtemperatur 20 °C. Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXS-86 und modifiziertem SHELX-76^[27]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt. — Leuchtend grüne Einkristalle von **3a** wurden durch langsames Abkühlen einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung in Cyclopentan auf 4 °C erhalten. Kristallgröße 0.4 × 0.4 × 0.3 mm, $C_{40}H_{72}N_6Si_6U$ (1043.6), rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$, Gitterkonstanten $a = b = 15.380(3)$, $c = 22.838(3)$ Å, $D_{ber} = 1.111$ g/cm³, $Z = 3$, $\mu(Mo-K_{\alpha}) = 26.05$ mm⁻¹, 5744 gemessene Reflexe, davon 3606 symmetrieunabhängig und 3558 beobachtet mit $F \geq 3\sigma(F)$, $2\theta_{max} = 45^\circ$, 159 verfeinerte Parameter, $R = 0.049$, $R_w = 0.050$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($pm^2 \cdot 10^{-1}$). Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
U(1)	0(1)	0(1)	0(1)	36(1)
C(14)	0(1)	0(1)	1094(8)	60(5)
Si(1)	-2482(2)	-2094(2)	656(1)	63(1)
Si(2)	-1514(3)	803(3)	-1078(2)	74(2)
N(1)	-1789(6)	-1132(6)	157(4)	53(3)
N(2)	-1383(6)	51(6)	-560(4)	57(4)
C(1)	-2075(7)	-674(7)	-220(4)	55(4)
C(2)	-3158(8)	-955(9)	-269(4)	60(5)
C(3)	-3785(8)	-1625(10)	-662(6)	76(6)
C(4)	-4790(10)	-1896(12)	-718(7)	91(7)
C(5)	-5139(11)	-1427(18)	-337(9)	119(11)
C(6)	-4537(12)	-753(18)	61(9)	124(12)
C(7)	-3532(10)	-503(13)	91(7)	95(8)
C(8)	-1675(10)	-2611(10)	863(7)	91(7)
C(9)	-3685(10)	-3127(11)	361(8)	95(7)
C(10)	-2806(14)	-1576(16)	1318(8)	113(10)
C(11)	-2435(16)	168(17)	-1651(10)	148(12)
C(12)	-320(17)	1535(21)	-1435(13)	187(16)
C(13)	-1830(44)	1697(30)	-744(14)	251(45)

- [1] T. J. Marks in *The Chemistry of the Actinide Elements* (Eds.: J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss), Chapman and Hall, New York, 1986, Bd. 2, Kap. 23 und dort zit. Lit.
- [2] T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon Press, Oxford, 1982, Kap. 21 und dort zit. Lit.
- [3] T. J. Marks, V. W. Day in *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry* (Eds.: T. J. Marks, I. L. Fragalà), D. Reidel, Dordrecht, 1985.
- [4] H. Gilman, *Adv. Organomet. Chem.* 1968, 7, 33.
- [5] H. Gilman, R. G. Jones, E. Bindschadler, D. Blume, D. Karmas, G. A. Martin, J. F. Nobis, J. R. Thirtle, H. L. Yale, F. A. Yoeman, *J. Am. Chem. Soc.* 1956, 78, 2790.
- [6] T. J. Marks, A. M. Seyam, *J. Organomet. Chem.* 1974, 67, 61.
- [7] W. G. van der Sluys, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Organometallics* 1989, 8, 855.
- [8] T. J. Marks, A. M. Seyam, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 5529.
- [9] P. J. Fagan, J. M. Manriquez, E. A. Maatta, A. M. Seyam, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 6650.
- [10] S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* 1981, 20, 2991.
- [11] C. Baudin, M. Ephritikhine, *J. Organomet. Chem.* 1989, 364, C1.
- [12] K. Dehnicke, *Chemiker-Ztg.* 1990, 114, 295.
- [13] M. Wedler, H. W. Roesky, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* 1988, 345, C1.
- [14] M. Wedler, M. Noltemeyer, U. Pieper, H.-G. Schmidt, D. Stalke, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* 1990, 102, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 894.
- [15] M. Wedler, F. Knösel, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 1990, 388, 21.
- [16] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1956, 2, 246.
- [17] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1953, 75, 219.
- [18] P. Zanella, G. De Paoli, G. Bombieri, G. Zanotti, R. Rossi, *J. Organomet. Chem.* 1977, 142, C21.
- [19] M. L. Anderson, L. R. Crisler, *J. Organomet. Chem.* 1969, 17, 345.
- [20] T. J. Marks, J. R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 27.
- [21] T. J. Marks, W. J. Kennelly, J. R. Kolb, L. A. Shimp, *Inorg. Chem.* 1972, 11, 2540.
- [22] T. J. Marks, J. D. Kolb, *Chem. Rev.* 1977, 77, 263.
- [23] G. Perego, M. Cesari, F. Farina, G. Lugli, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1976, 32, 3034.
- [24] H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* 1988, 121, 1403.
- [25] K. W. Bagnall, M. J. Plews, D. Brown, R. D. Fischer, E. Klähne, G. W. Landgraf, G. R. Sienel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1982, 1999.
- [26] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55663, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [27] W. Robinson, G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 4* (Eds.: N. W. Isaacs, M. R. Taylor), University Press, Oxford, 1988, S. 366.

[337/91]

CAS-Registry-Nummern

1a: 115430-66-5 / **1b**: 129232-15-1 / **1c**: 129246-45-3 / **2b**: 129232-00-4 / **3a**: 139895-26-4 / **3b**: 139895-27-5 / **3c**: 139871-79-7 / **4b**: 139871-82-2 / **5a**: 139871-80-0 / **5b**: 139871-81-1