

*Journal of Organometallic Chemistry*, 210 (1981) 83–90  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## COMPLEXES CYCLOPENTADIENYLES DE L'URANIUM(IV)

### III \*. DERIVES DICYCLOPENTADIENYLES SYMETRIQUES ET MIXTES DU BIS(DIETHYLAMIDO)URANIUM(IV)

A. DORMOND, C. DUVAL-HUET et J. TIROUFLET

*Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométallique associé au C.N.R.S. (L.A. 33), Faculté des Sciences, 6 Boulevard Gabriel, 21100 Dijon (France)*

(Reçu le 6 octobre 1980)

#### Summary

The symmetrical  $\text{Cp}'_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  and the unsymmetrical  $\text{CpCp}'\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  complexes ( $\text{Cp}' =$  substituted cyclopentadienyl ring) are synthesized. All these compounds are easily identified by PMR spectroscopy.

#### Résumé

Les complexes symétriques  $\text{Cp}'_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  et les complexes mixtes  $\text{CpCp}'\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  ( $\text{Cp}' =$  cycle cyclopentadiényle substitué) sont synthétisés. Tous ces composés sont facilement identifiés par spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$ .

#### Introduction

On a isolé récemment quelques dihalogénures de dicyclopentadiényluranium(IV),  $\text{Cp}'_2\text{UX}_2$ , substitués sur les coordinats cyclopentadiényles [1,2]. Cette possibilité contraste sensiblement avec l'extrême labilité de la structure hypothétique non substituée " $\text{Cp}_2\text{UCl}_2$ " qui se dismute spontanément en  $\text{CpUCl}_3$  et  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  [3,4].

Plusieurs voies ont été proposées pour inhiber cette dismutation: encombrement de la sphère de coordination de l'uranium dans des structures telles que  $\text{Cp}_2\text{UX}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{Ph}_2(\text{O})\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})\text{PH}_2$ ), encombrement des coordinats cyclopentadiényles ou création d'un lien entre ces deux coordinats dans les structures du type  $(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_n\text{C}_5\text{H}_4)\text{UX}_2$  [5,6].

\* Pour partie II voir réf. 9.

TABLEAU 1  
SPECTRES DE RMN <sup>1</sup>H DES COMPOSES Cp<sub>2</sub>U(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> V A VII

Cp <sub>2</sub>	Protons C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>		Reste diéthylamido		Substituant des cycles C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>
	H(3)-H(4)	H(2)-H(6)	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	
I	(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>				-
II	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	21.4s(5) 18.4m(2)		-1.25q(4) 0.16q(4)	6.70t(6) 6.52t(6)
III	[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	20.4m(2)	23.9m(2)	1.56q(4)	7.0t(5)
IV	[C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	10.1m(2)	21.9m(2)	-0.73q(4)	8.28t(6)
V	(indényl) <sub>2</sub>	10.8m(1)	25.4m(2)	-12.4q(4)	2.45t(6)
VI	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	20.2m(4)	22.0m(4)	3.85q(8)	6.6t(12)
VII	(C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CHCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	19.5m(2) 20.4m(2) 22.1m(4)	22.5m(2) 23.0m(2) 26.2m(2)	{ -1.52m(4) -2.42m(4) -2.76m(4) -0.77m(4)	6.82t(12) { 6.43t(6) 7.31t(6)
racémique VIIa					3.73q(2) 4.63q(2) 3.95d(6) 3.96d
mésos VIIb					

<sup>a</sup> s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, hept = heptuplet, m = multiplet.

Nous avons observé, personnellement [7], que les structures  $\text{Cp}'_2\text{UCl}_2$  ( $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  ou  $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) sont stables à basse température mais se dismutent très facilement dès  $0^\circ\text{C}$  en l'absence de coordinats accessoires.

Les possibilités de stabilisation d'un bloc  $\text{CpCp}'\text{U}$  dans des complexes  $\text{CpCp}'\text{UX}_2$  ( $\text{X} = \text{halogène}$ ) nous ont cependant paru trop illusoires pour tenter d'atteindre l'un de nos objectifs: la préparation d'un complexe chiral du type  $\text{CpCp}'\text{UXA}$ .

Pour cette raison, nous avons exploré une voie parallèle qui utiliserait les complexes amido dont le représentant le plus simple  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{U}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  est obtenu avec d'excellents rendements par action du cyclopentadiène sur  $\text{U}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$  [8].

Ce mémoire décrit les possibilités d'accès aux complexes symétriques  $\text{Cp}'_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  et aux complexes mixtes  $\text{CpCp}'\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  qui pourraient être des précurseurs potentiels d'une structure chirale du type  $\text{CpCp}'\text{UA}(\text{NEt}_2)$ .

## Résultats et discussion

### Complexes symétriques $\text{Cp}'_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$

Nous avons utilisé un mode opératoire voisin de celui décrit par Jamerson et Takats [8] pour la préparation de  $\text{Cp}_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ .

Le tétrachlorure d'uranium est mis en suspension dans le pentane et on ajoute  $\text{LiNEt}_2$  en solution dans l'éther.  $\text{LiCl}$  précipite. Après filtration, on oppose in situ le filtrat contenant  $\text{U}(\text{NEt}_2)_4$  à deux molécules de cyclopentadiène substitué:



- (I,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_5$ ;
- II,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ;
- III,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ;
- IV,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;
- C,  $\text{Cp}' = \text{indényl}$ ;
- VI,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2)_3\text{C}_5\text{H}_4$ ;
- VII,  $\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ )

Les complexes peuvent être dissous dans le pentane ou l'hexane et cristallisent partiellement par refroidissement à basse température.

Mais l'obtention d'échantillons de pureté analytique est très difficile car ils sont très solubles dans la plupart des solvants organiques et ont des points de fusion très bas.

Ils apparaissent, d'autre part, thermiquement instables et n'ont pu être purifiés par sublimation. De nombreuses tentatives de purification par chromatographie sur colonne, quels que soient le support et l'éluant utilisés, conduisent à une destruction.

Les structures proposées s'appuient essentiellement sur les caractéristiques spectroscopiques de RMN. L'importance des incréments des glissements chimiques observés et la finesse des signaux rendent cette identification particulièrement aisée.

Les spectres ont été tracés dans le deutériobenzène et nous donnons les

glissements chimiques à partir du signal de  $C_6D_5H$  pris comme étalon interne, les valeurs sont comptées positivement vers les champs forts.

Les données spectroscopique portées au Tableau 1 correspondent respectivement aux différents complexes  $Cp'_2U(NEt_2)_2$  (I à VII).

#### *Protons du reste diéthylamido*

Le quadruplet des protons méthyléniques est toujours plus ou moins fortement déblindé par rapport aux valeurs observées pour des composés diamagnétiques de structure analogue. Le triplet des protons méthyles, plus éloigné de l'atome métallique paramagnétique, apparaît beaucoup moins affecté.

#### *Protons des coordinats cyclopentadiényles*

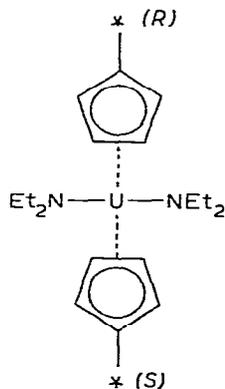
Les protons cycliques résonnent tous vers les champs forts. Ce résultat contraste avec ce que l'on observe pour les complexes tricyclopentadiényles [9].

Les attributions proposées respectivement pour chacun des couples H(3), H(4) et H(2), H(5) s'appuient sur l'effet prévisible du substituant et sur les caractéristiques observées pour le dérivé bisindényl V (multiplet d'intensité 2 à 24.5 et multiplet d'intensité 1 à 10.8 ppm).

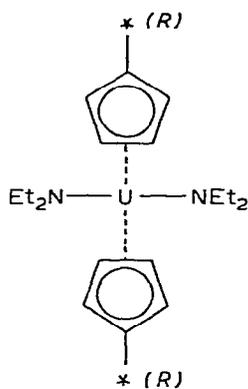
Les signaux des protons portés par les substituants du cyclopentadiène sont bien résolus pour les complexes II à IV. Le spectre du dérivé V montre deux multiplets symétriques fortement blindés par rapport à ceux de l'indène libre.

#### *Complexe VII*

Ce complexe porte sur chacun des coordinats cyclopentadiényles un carbone asymétrique (*R* ou *S*) et il doit exister sous deux formes stéréochimiques, une forme *méso* VIIa, où l'atome d'uranium est centre de prochiralité, et une forme racémique VIIb.



VII a (*R, S*)

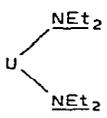
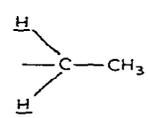
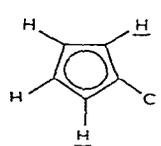
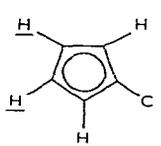
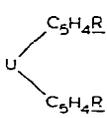


VII b (*R, R* et *S, S*)

Ces deux formes n'ont pu être séparées par voie chromatographique, mais l'analyse spectrale montre à l'évidence leur présence dans le mélange obtenu. Les relations stéréochimiques des divers atomes ou groupements correspondent, en effet, à celles portées au Tableau 2 et les multiplicités correspondantes attendues apparaissent nettement dans le spectre.

TABLEAU 2

RELATIONS STEREOCHIMIQUES DES DIFFERENTS PROTONS ET GROUPES DES COMPLEXES VIIa ET VIIb (H: homotopique; E: énantiotopique; D: diastéréotopique)

					
VIIa	D	E	D	D	E
VIIb	H	D	D	D	H

On relève, en effet, en particulier: pour les protons du groupe diéthylamido, un système de deux multiplets couplés à un unique triplet ( $J$  6.8 Hz) correspondant au racémique et un système de deux multiplets couplés à deux triplets ( $J$  6.8 Hz) correspondant à l'isomère *méso*; pour les protons cyclopentadiényles, sept multiplets d'intensités respectives 2, 2, 4, 2, 2, 2, 2 (deux signaux apparaissent ici superposés).

#### Complexes mixtes $CpCp'U(NEt_2)_2$

Ces complexes peuvent être atteints selon deux voies qui diffèrent par la chronologie de l'introduction du cycle substitué:



ou



Quelle que soit la voie utilisée, le produit brut obtenu est toujours un mélange du complexe mixte et des deux complexes symétriques  $Cp_2U(NEt_2)_2$  et  $Cp'_2U(NEt_2)_2$ . Les complexes symétriques apparaissent en quantités sensiblement égales (10 à 20% du mélange brut).

La présence des complexes symétriques au stade final est, pour l'essentiel, liée à leur formation au premier stade de la réaction\*.

Il y a, en effet, une équilibration rapide entre le complexe monocyclopentadiényle d'une part et le complexe dicyclopentadiényle et  $U(NEt_2)_4$  d'autre part. A l'équilibre, le rapport  $CpU(NEt_2)_3/Cp_2U(NEt_2)_2$  est voisin de 1/4. Nous avons établi la possibilité de cette équilibration par l'analyse en RMN des mélanges équimoléculaires de  $Cp_2U(NEt_2)_2$  et  $U(NEt_2)_4$ . La possibilité de cette équilibration rapide interdit la purification des complexes  $Cp'U(NEt_2)_3$ .

\* La formation des complexes symétriques pourrait également résulter de la redistribution des coordinats Cp et Cp' du complexe mixte  $CpCp'U(NEt_2)_2$  au dernier stade. La proportion de complexes symétriques apparaissent par ce processus doit être très faible. En effet, si on dissout dans le mélange pentane/heptane des mélanges équimoléculaires de  $Cp_2U(NEt_2)_2$  et  $Cp'_2U(NEt_2)_2$  à température ambiante ou même à reflux le complexe mixte n'apparaît pas. Par contre, une redistribution partielle a lieu dans le THF à chaud.

TABLEAU 3

SPECTRES DE RMN  $^1\text{H}$  DES COMPLEXES DISSYMETRIQUES  $\text{CpCp}'\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  VIII A XI ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )

	$\text{Cp}'$	Protons $\text{C}_5\text{H}_5$	Protons $\text{C}_5\text{H}_4$		Protons du substituant	Protons $\text{CH}_2$	Protons $\text{CH}_3$
VIII	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$	23.4s(5)	16.5m(2)	21.3m(2)	8.76s(3)	-0.52m(8)	6.22t(12)
IX	$\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$	18.1s(5)	15.3m(2)	26.5m(2)	6.88s(9)	-2.95m(8)	8.15t(12)
X	indényl	28.4s(5)	26.3m(2)	12.0m(1)	{4.63m(2) {6.52m(2)	{5.37m(4) {5.88m(4)	3.89t(12)
XI	$\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	24.8s(5)	{18.8m(1) {20.0m(1)	22.95m(1) 22.4m(1)	{1.58q(1) {2.95d(3)	{-3.70m(4) {-1.50m(4)	{5.72t(6) {5.75t(6)

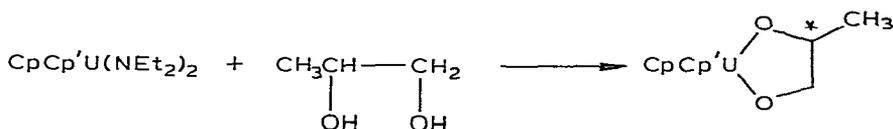
Ces complexes sont cependant facilement identifiés par analyse RMN du mélange réactionnel (Tableau 3).

Pour tous ces composés, les protons du cycle non substitué résonnent en un singulet étroit. Les protons cyclopentadiényles substitués de VIII, IX et X apparaissent en deux multiplets et les protons diastéréotopes de XI résonnent en deux groupes de deux multiplets. Comme pour les composés symétriques, ces signaux apparaissent tous vers les champs forts.

La prochiralité de l'atome d'uranium entraîne la diastéréotopie des protons méthylènes dans les restes diéthylamido. Cette diastéréotopie n'est manifeste que par une multiplicité du signal pour VIII et IX. L'anisochronie correspondante est, par contre, fortement exaltée pour le complexe indényle X.

Dans le composé XI qui porte un centre de chiralité et un centre de prochiralité, les deux restes diéthylamido sont diastéréotopes et, dans chaque groupe éthyle, les protons méthylènes sont diastéréotopes. Cette double diastéréotopie apparaît nettement.

La condensation des complexes mixtes sur un diol dissymétrique devrait conduire normalement à l'un de nos objectifs: la synthèse d'un complexe présentant un centre chiral sur l'atome d'uranium, et susceptible d'exister sous deux formes diastéréoisomères, par exemple:



Cet objectif n'a pu être atteint car des essais préliminaires de condensation, réalisés sur les structures symétriques, n'ont pas permis d'isoler des composés identifiables.

## Partie expérimentale

### $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ (II)

A une suspension agitée de 2.76 g ( $7.3 \times 10^{-3}$  M) de  $\text{UCl}_4$  dans l'éther, à  $0^\circ\text{C}$ , on ajoute en 1/2 h 31.2 ml de  $\text{LiNEt}_2$  (0.93 M) ( $2.9 \times 10^{-2}$  M).

On laisse revenir à température ambiante et après 1 h, on refroidit à  $0^\circ\text{C}$  et on ajoute 1.16 g ( $1.5 \times 10^{-2}$  M) de méthylcyclopentadiène, fraîchement distillé,

dilué dans 20 ml de pentane. Après retour à température ambiante et 1 h d'agitation, le solvant est évaporé sous vide, le solide brun obtenu est extrait au pentane. La solution est filtrée puis refroidie à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

On isole, après élimination du liquide surnageant et séchage, 2.5 g ( $4.6 \times 10^{-3} M$ ) (Rdt. 63%) de cristaux bruns qui fondent vers  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Un mode opératoire analogue a été utilisé pour les complexes suivants.

$[C_5H_4CH(CH_3)_2]_2U(NEt_2)_2$  (III)

A partir de 2.81 g ( $7.4 \times 10^{-3} M$ ) de  $UCl_4$ , 29.6 ml de  $LiNEt_2$  (1 M) ( $39.6 \times 10^{-3} M$ ) et 1.6 g ( $1.5 \times 10^{-2} M$ ) d'isopropylcyclopentadiène préparé par hydrolyse de 2 g ( $1.8 \times 10^{-2} M$ ) d'isopropylcyclopentadiényllithium, on isole 2.95 g de cristaux brun rouge (Rdt. 67%) qui fondent à température inférieure à  $0^{\circ}$ .

$[C_5H_4C(CH_3)_3]_2U(NEt_2)_2$  (IV)

A partir de 2.66 g ( $7 \times 10^{-3} M$ ) de  $UCl_4$ , 28 ml de  $LiNEt_2$  (1 M) ( $28 \times 10^{-3} M$ ) et 1.65 g ( $1.4 \times 10^{-3} M$ ) de t-butylcyclopentadiène préparé par hydrolyse de 2 g ( $16 \times 10^{-3} M$ ) de t-butylcyclopentadiényllithium, on isole 3 g de cristaux rouges (Rdt. 69%) qui fondent vers  $0^{\circ}\text{C}$ .

$(C_9H_7)_2U(NEt_2)_2$  (V)

A partir de 2.1 g ( $5.5 \times 10^{-3} M$ ) de  $UCl_4$ , 22 ml de  $LiNEt_2$  (1 M) ( $22 \times 10^{-3} M$ ) et 1.28 g ( $11 \times 10^{-3} M$ ) d'indène fraîchement distillé, on isole 2.1 g de cristaux brun foncé (Rdt. 61%).

$(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)_2U(NEt_2)_2$  (VIIa + VIIb)

A partir de 1.9 g ( $5 \times 10^{-3} M$ ) de  $UCl_4$ , 20 ml de  $LiNEt_2$  (1 M) ( $20 \times 10^{-3} M$ ) et 0.85 g ( $5 \times 10^{-3} M$ ) de  $C_5H_5(CH_2)_3C_5H_5$  préparés par hydrolyse de 1.4 ( $6.5 \times 10^{-3} M$ ) de  $[C_5H_4(CH_2)_3C_5H_4]^{2-} 2 Na^+$ , on obtient 1.2 g de cristaux bruns (Rdt. 43%) qui fondent vers  $-20^{\circ}\text{C}$ .

$(C_5H_4CHCH_3C_6H_5)_2U(NEt_2)_2$  (VIIa + VIIb)

A partir de 2.66 g ( $7 \times 10^{-3} M$ ) de  $UCl_4$ , 28 ml de  $LiNEt_2$  (1 M) ( $28 \times 10^{-3} M$ ) et 2.4 g ( $14 \times 10^{-3} M$ ) de  $\alpha$ -phényléthylcyclopentadiène préparés par hydrolyse de 2.8 g ( $16 \times 10^{-3} M$ ) de  $\alpha$ -phényléthylcyclopentadiényllithium, on isole 2.9 g de cristaux bruns (Rdt. 58%) qui fondent vers  $-30^{\circ}\text{C}$ .

$(C_5H_5)(C_5H_4CH_3)U(NEt_2)_2$  (VIII)

A une suspension agitée de 2.83 g ( $7.45 \times 10^{-3} M$ ) d' $UCl_4$  dans l'éther, à  $0^{\circ}\text{C}$ , on ajoute en 1/2 h 30.7 ml de  $LiNEt_2$  (0.97 M) ( $2.98 \times 10^{-2} M$ ).

On laisse revenir à température ambiante et, après 1 h, on ajoute sous agitation à  $0^{\circ}\text{C}$  0.48 g ( $7.45 \times 10^{-3} M$ ) de cyclopentadiène fraîchement distillé, dilué dans 20 ml de pentane. Après retour à température ambiante, on agite 1 h. On refroidit à  $0^{\circ}\text{C}$  et ajoute 0.60 g ( $7.45 \times 10^{-3} M$ ) de méthylcyclopentadiène fraîchement distillé, dilué dans 20 ml de pentane.

Après retour à température ambiante et 1 h d'agitation, le solvant est évaporé sous vide, l'huile brune obtenue est extraite au pentane, filtrée puis refroidie à  $-80^{\circ}\text{C}$ .

On isole, après élimination du liquide surnageant et séchage à  $-80^{\circ}\text{C}$ , 2.6 g d'huile brune.

Cette huile est analysée par spectroscopie de RMN; elle contient les trois composés suivants:  $\text{Cp}_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (I, 25%),  $(\text{CpMe})_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (II, 25%) et  $\text{Cp}(\text{CpMe})\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (VIII, 50%). Les pourcentages sont obtenus par comparaison des intensités relatives des signaux des protons  $\text{CH}_3$  des groupes diéthylamido.

Un mode opératoire analogue a été utilisé pour les composés suivants.

$(\text{C}_5\text{H}_5)[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (IX)

A partir de 3.88 g ( $10.2 \times 10^{-3} M$ ) de  $\text{UCl}_4$ , 42 ml de  $\text{LiNEt}_2$  (0.97 M) ( $40.8 \times 10^{-3} M$ ), 0.66 g ( $10.2 \times 10^{-3} M$ ) de cyclopentadiène et 1.24 g ( $10.2 \times 10^{-4} M$ ) de t-butylcyclopentadiène, on obtient 4.2 g d'huile rouge qui contient:  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 25%,  $(\text{C}_5\text{H}_5)[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 25%,  $[\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 50%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_9\text{H}_7)\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (X)

A partir de 2.58 g ( $6.8 \times 10^{-3} M$ ) de  $\text{UCl}_4$ , 28 ml de  $\text{LiNEt}_2$  (0.97 M) ( $27.2 \times 10^{-3} M$ ), 0.44 g ( $6.8 \times 10^{-3} M$ ) de cyclopentadiène et 0.79 g ( $6.8 \times 10^{-3} M$ ) d'indène, on obtient 2.95 g de cristaux bruns contenant:  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_9\text{H}_7)\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 50%,  $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 20%,  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 30%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (XI)

A partir de 3.66 g ( $9.6 \times 10^{-3} M$ ) de  $\text{UCl}_4$ , 39.6 ml de  $\text{LiNEt}_2$  (0.97 M) ( $38.4 \times 10^{-3} M$ ), 0.68 g ( $9.6 \times 10^{-3} M$ ) de cyclopentadiène et 1.64 g ( $9.6 \times 10^{-3} M$ ) d' $\alpha$ -phényléthylcyclopentadiène, on obtient 3.9 g d'huile brune qui contient:  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 30%,  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 20%,  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHCH}_3\text{C}_6\text{H}_5)\text{U}(\text{NEt}_2)_2$ , 50%.

*Echange des ligands cyclopentadiényles*

(1) 100 mg de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  et 100 mg de  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  sont dissous dans 20 ml de pentane et agités pendant 12 h à reflux. Après évaporation du solvant, une analyse du mélange par spectroscopie de RMN ne révèle pas d'échange des ligands cyclopentadiényles.

(2) 100 mg de  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  et 100 mg de  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  sont dissous dans 20 ml de THF et agités pendant 6 h à 60°C.

Après évaporation à sec, une analyse par spectroscopie de RMN du mélange établit la présence du produit de redistribution  $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  (VIII) à côté des deux composés de départ dans le rapport (I ou II)/VIII  $\approx 1/3$ .

Il apparaît également une importante quantité de produits de destruction.

Une manipulation identique, opposant I et IV dissous dans le THF conduit à des résultats semblables.

**Bibliographie**

- 1 J.M. Manriquez, P.J. Fagan et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3939.
- 2 J.C. Green et O. Watts, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) C40.
- 3 B. Kanellakopoulos, C. Aderhold et E. Dornberger, *J. Organometal. Chem.*, 66 (1974) 447.
- 4 R.D. Ernst, W.J. Kennelly, C.S. Day, V.W. Day et T.J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2656.
- 5 K.W. Bagnall, J. Edwards et A.C. Tempest, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 295.
- 6 K.W. Bagnall, A. Beneshiti, J. Edwards, F. Heatley et A.C. Tempest, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1241.
- 7 A. Dormond et C. Duval-Huet, à paraître.
- 8 J.D. Jamerson et J. Takats, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) C23.
- 9 A. Dormond, C. Duval-Huet et J. Tirouflet, *J. Organometal. Chem.*, 209 (1981) 341.