

**Preliminary communication**

**KATIONISCHE TRISCYCLOPENTADIENYL-URAN(IV)-KOMPLEXE  
 MIT ISONITRILLIGANDEN DES TYPES  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{CNR})\text{L}]^+$**

HÜSEYİN ASLAN und R. DIETER FISCHER \*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,  
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

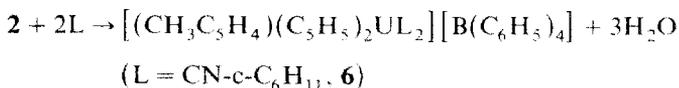
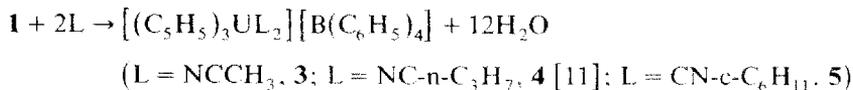
(Eingegangen den 26. August 1986)

**Summary**

Organouranium(IV) salts of the type  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_n][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  or  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCR})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  react with alkyl isocyanides to give in excellent yields, the novel salts  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{CNR})_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  and  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCR})(\text{CNR}')][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ , respectively.

Während Isonitril-Komplexe der dreiwertigen Seltenen Erden [1-4] und "frühen" Actinoide [5] einschliesslich des Urans [6] seit langem bekannt sind, erwies sich die Erschliessung wohldefinierter Uran(IV)-Isonitriladdukte nicht zuletzt auch angesichts der leichten Insertion von Isonitrilen in vorgegebene Uran(IV)-Ligand-Bindungen [7] als überraschend schwierig. Die unseres Wissens einzigen Uran(IV)-Isonitriladdukte sind von dem bislang nicht aufgeklärten Typ " $\text{U}(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$ " [8].

Verschiedene ungeladene Lewis-Basen, darunter auch sterisch nicht zu anspruchsvolle Nitrile und Isonitrile, reagieren mit Suspensionen der, in fester Form nur unterhalb  $-10^\circ\text{C}$  beständigen, Salze  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (**1** [9]) und  $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{U}(\text{H}_2\text{O})_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (**2** [10]) in n-Hexan schnell und quantitativ unter vollständiger Verdrängung der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und Koordination zweier Basenmoleküle L an das Uran(IV)-Zentrum:



Die sterisch anspruchsvolleren Basen L = Pivalonitril und 2,6-Xylylisonitril beschleunigen allein die  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, ohne dass L an das  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Zentrum angelagert wird [12]. Tertiärbutylisonitril reagiert demgegenüber mit **1** zu einem grünen

CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-haltigen Salz **7**, dessen Elementaranalyse, wahrscheinlich aus sterischen Gründen, die Bildung des zu **5** streng homologen Salzes ausschliesst. Mehrstündiges, kräftiges Rühren einer n-Hexan-Suspension von **1** in reiner CO-Atmosphäre lässt **1** völlig unverändert.

Die kationischen Bis(alkylnitril)-uran(IV)-Komplexe **3** und **4** [11] reagieren in n-Hexan mit überschüssigem CN-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub> bzw. CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> quantitativ zu den gleichfalls grünen und in n-Hexan unlöslichen Gemischtligandenkomplexen [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U(NCR)(CNR')][B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]: R = CH<sub>3</sub>; R' = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **8**; R' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, **9**; R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R' = c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, **10**.

Für keines der äusserst luftempfindlichen [13] und zum Teil (**5** und **6**) nur unterhalb -10°C tagelang haltbaren (vide infra) Produkte **3–10** fand sich bislang ein für die Spektroskopie der unzersetzten Salze geeignetes Lösungsmittel [14,15]. CD<sub>3</sub>CN-Lösungen zeigen offensichtlich die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der gelösten [Cp<sub>3</sub>U(NCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>- und [B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen sowie des freien Butyronitrils im jeweils erwarteten Integralverhältnis, während Resonanzen der Isonitrile durchweg fehlen.

Die IR-Spektren (optimal: von Nujol-Anreibungen) aller Produkte sind frei von Absorptionen des in **1** und **2** koordinierten H<sub>2</sub>O. Sämtliche Isonitril-haltigen Salze zeigen im ν(CN)-Bereich eine intensive Bande bei 2180 cm<sup>-1</sup>, die Gemischtligandensysteme **8–10** zugleich Banden bei 2275 und 2300 (NCCH<sub>3</sub>) bzw. 2260 cm<sup>-1</sup> (NC-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>). Die ν(CN)-Absorptionen der koordinierten Nitrile bleiben auch in den nach ca. 12stündiger Reaktionsdauer entstandenen Produkten erhalten, so dass die Annahme der spezifischen Bildung von Gemischtligandenkomplexen (und nicht von Salzgemischen) gerechtfertigt erscheint. Die Spektren der Bis(isonitril)-Systeme

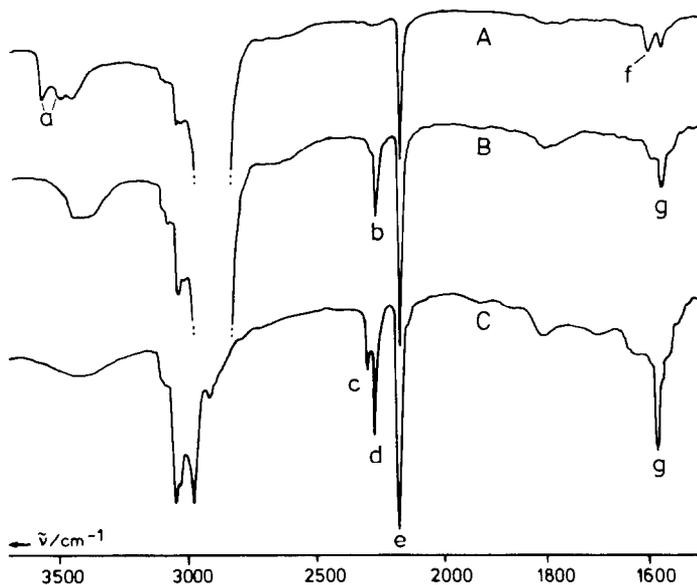


Fig. 1. IR-Spektren von frischem bzw. gealtertem **7** (A und B; Nujol-Pasten) sowie von **10** (C, KBr-Pressling) zwischen 3700 und 1400 cm<sup>-1</sup>. a: ν(OH) von koord. H<sub>2</sub>O; b: ν(CN) von NC-n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; c: Fermi-Resonanzbande von NCCH<sub>3</sub>; d: ν(CN) von NCCH<sub>3</sub>; e: ν(CN) von CNC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (A und B) bzw. c-CNC<sub>6</sub>H<sub>11</sub> (C); f: δ(OH) von H<sub>2</sub>O; g: ν(CC) von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**5** und **6** enthalten zugleich eine breitere und sehr schwache Absorption bei 2280  $\text{cm}^{-1}$ , deren Intensität beim "Altern" der Proben (vorzugsweise bei Raumtemperatur) merklich zunimmt [16]. Recht ausgeprägt ist dieses Verhalten auch im Fall des Produkts **7** (Fig. 1). Interessanterweise liegt die  $\nu(\text{CN})$ -Hauptabsorption des in **5-10** koordinierten Isonitrils nur um ca. 10  $\text{cm}^{-1}$  höher als im Fall des homologen, ungeladenen  $\text{La}^{\text{III}}$ -Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La}(\text{CN}-c\text{-C}_6\text{H}_{11})_2$  (**11** [4]), jedoch um ca. 20  $\text{cm}^{-1}$  niedriger als in den ungeladenen 1:1-Addukten  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ln} \cdot \text{CNR}$  [1-3]. Angesichts des strikten  $d^0$ - und  $f^0$ -Charakters des Zentralions von **11** erscheint es nicht zwingend notwendig, die relativ niedrigen  $\nu(\text{CN})$ -Lagen der neuen  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Komplexe, wie im Fall des Komplexes  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}^{\text{III}}\text{CN}-c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  [6,18], mit einem merklichen  $\pi$ -Rückbindungsvermögen des  $\text{U}^{\text{IV}}$ -Ions zu korrelieren. Vielmehr könnte auch die  $\text{L} \rightarrow \text{M}$   $\sigma$ -Donorbindung in **5-11** auf Grund sterischer Gegebenheiten vergleichsweise schwach ausfallen [19].

KBr-Presslinge der durchweg grünen Salze **1-10** zeigen in Übereinstimmung mit der Annahme jeweils trigonal bipyramidal (tbp) konfigurierter Kationen stets die für tbp-Systeme charakteristischen [20] Absorptionsbanden bei ca. 6500(ss), 7800(s) und 16500(s)  $\text{cm}^{-1}$ . Die tbp-Konfiguration des Kations von **3** ist bereits röntgenographisch belegt [21]. An kationischen Uran(IV)-Organylen enthält die Literatur bislang erst sehr wenige Beispiele [21,22].

### Experimentelles

Die Ausgangsverbindung **2** wurde analog zu **1** [9] durch Zusammengeben wässriger Lösungen von  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{UCl}$  (dargestellt gemäss Ref. 23) und  $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  als Fällungsprodukt erhalten. Die Darstellung der Salze **3-10** erfolgte völlig analog zu der hier exemplarisch beschriebenen von **5**: Unter strikter Schutzgasatmosphäre ( $\text{N}_2$ ) wird zu einer Suspension von 300.0 mg (0.31 mMol)  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  (**1**) in 50 ml n-Hexan 1 ml (ca. 1.6 mMol)  $\text{N}_2$ -konditioniertes  $\text{CN}-c\text{-C}_6\text{H}_{11}$  hinzugefügt, wobei sofort ein hellgrüner, flockiger

TABELLE 1

ELEMENTARANALYSEN DER PRODUKTE **5-10**. THEORETISCHE WERTE IN KLAMMERN (a: dargestellt unter  $\text{N}_2/\text{CO}$ -Atmosphäre; (b): berechnete Werte für  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ )

Produkt	Formel	Molmasse	Analysen (Gef. (ber.)) (%)				
			C	H	N	B	U
<b>5</b>	$\text{C}_{53}\text{H}_{57}\text{N}_2\text{BU}$	969.81	65.62	5.91	2.91	1.12	-
			(65.57)	(5.87)	(2.88)	(1.11)	(24.54)
<b>6</b>	$\text{C}_{54}\text{H}_{59}\text{N}_2\text{BU}$	983.81	65.77	5.90	-	1.14	-
			(65.86)	(5.99)	(2.84)	(1.09)	(24.19)
<b>7<sup>a</sup></b>	$\text{C}_{40}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{BU}$	917.81 <sup>b</sup>	59.28	5.22	1.91	-	30.34
			(64.06)	(5.77)	(3.05)	(1.17)	(25.93)
<b>8</b>	$\text{C}_{48}\text{H}_{49}\text{N}_2\text{BU}$	901.81	63.79	5.44	3.06	-	-
			(63.87)	(5.43)	(3.10)	(1.19)	(26.39)
<b>9</b>	$\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{BU}$	875.81	62.64	5.32	3.09	-	-
			(63.02)	(5.36)	(3.19)	(1.23)	(27.14)
<b>10</b>	$\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{BU}$	929.81	64.63	5.75	3.12	-	-
			(64.53)	(5.70)	(3.01)	(1.16)	(25.59)

Niederschlag entsteht. Nach ca. halbstündigem Rühren wird das klare, farblose n-Hexan vom abgeschiedenen Niederschlag abpipettiert, und dieser dreimal mit je 50 ml n-Hexan gewaschen sowie entsprechend von der Waschflüssigkeit abgetrennt. Vorsichtiges Trocknen (ca. 0.5 h) bei Raumtemperatur am Ölpumpenvakuum führt zu einem hellgrünen, analysenreinen Pulver. Ausbeute: 294,2 mg  $\hat{=}$  98% der Theorie. Elementaranalysen von Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr (vgl. Tab. 1). IR-Spektrometer: Perkin-Elmer Mod. 577. NMR-Spektrometer: Bruker WP 80.

**Dank.** Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 6 (1966) 141.
- 2 R. v. Ammon, R.D. Fischer und B. Kanellakopulos, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1072.
- 3 R. v. Ammon und B. Kanellakopulos, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 76 (1972) 995.
- 4 S.H. Eggers und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) C61.
- 5 B. Kanellakopulos in T.J. Marks und R.D. Fischer, (Hrsg.), "Organometallics of the *f*-Elements", D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht, 1978, S. 12.
- 6 B. Kanellakopulos, E.O. Fischer, E. Dornberger und F. Baumgärtner, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 507.
- 7 (a) S.J. Simpson und R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4063; (b) A. Dormond, A.A. Elboudali und C. Moise, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 749; (c) P. Zanella, G. Paolucci, G. Rossetto, F. Benetollo, A. Polo, R.D. Fischer und G. Bombieri, *ibid.*, (1985) 96; (d) A. Dormond, A. Aalti und C. Moise, *ACTINIDES-85. Aix-en-Provence (Frankreich)*, 2-7. Sept. 1985, Abstr. Nr. 1E-4, S. 122; (e) P. Zanella, N. Brianese, U. Casellato, F. Ossolo, M. Porchia, G. Rossetto und R. Graziani, *16èmes Journées des Actinides*, 28.-30. April 1986, Eibsee (F.R.G.), Abstr. Nr. B.11, S. 102.
- 8 (a) F. Lux und U.-E. Bufe, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 274; (b) Lediglich mehrere Th<sup>IV</sup>-Komplexe der wahrscheinlichen Zusammensetzung (C<sub>5</sub>Me<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Th(CNR')[OC(CH<sub>2</sub>R)CNR'] sind schon kurz beschrieben worden: K.G. Moloy, T.J. Marks und V.W. Day, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5696.
- 9 (a) K. Yünlü, H. Aslan und R.D. Fischer, *Abstracts of Papers, XXIII. ICCG, Boulder, Colorado (U.S.A.)*, 29 Juli-3. August 1984, Abstr. THü 55-3, S. 548; (b) K. Yünlü, *Dissertation, Universität Hamburg*, 1983, S. 33 ff.
- 10 H. Aslan und R.D. Fischer, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- 11 Details über die kationischen Bis(nitril)uran-Komplexe sollen zusammen mit ihrer alternativen Darstellung aus Cp<sub>3</sub>UCl und dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 3 publiziert werden: H. Aslan, R.D. Fischer, F. Benetollo und G. Bombieri, *Manuskript in Vorbereitung*.
- 12 Primärprodukt ist hier die Verbindung (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>UB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, die im Vakuum und in Lösung unerwartet leicht B(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> abgibt [9].
- 13 Durch O<sub>2</sub>-Spuren wurde 5 in ein bislang noch nicht erschöpfend charakterisiertes, beigefarbenes Uranyl-isonitril-System überführt:  $\nu(\text{U=O})$ : 908, 920 cm<sup>-1</sup>;  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2278 cm<sup>-1</sup>;  $\delta(\text{CH})$  von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (ca. 800 cm<sup>-1</sup>) abwesend; NIR/VIS-Spektrum (6000-18000 cm<sup>-1</sup>): frei von *f-f*-Übergängen.
- 14 Ausnahme: Produkt 7 in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:  $\delta$  7.17-6.88 ( $\approx$ 20 H), 1.65-0.91 (5 H), -2.62 (ca. 11 H), -7.07 (15 H), -13.22 (3 H).
- 15 Auch reines C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zeigte nach kurzem Kontakt mit 5 ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit Signalen sowohl aliphatisch als auch aromatisch gebundener Protonen.
- 16 Die variable Intensität sowie auch die Lage dieser zweiten Absorption könnten für eine teilweise Isonitril  $\rightarrow$  Nitril-Umwandlung im Komplex sprechen (vgl. Ref. 17).
- 17 M. Höfler und H. Löwenich, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1983) 229, und dort angeg. Lit.
- 18 (a)  $\nu(\text{CN})$ : 2155 cm<sup>-1</sup> [6]; (b) eine noch ausgeprägtere  $\pi$ -Rückbindung wurde kürzlich für ein verwandtes, doch extrem labiles CO-Addukt postuliert: J.G. Brennan, R.A. Andersen und J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 336; (c) vgl. hierzu auch  $\nu(\text{CN})$  2182 cm<sup>-1</sup> für [Ag(CN-c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub>; A. Bell und D.A. Edwards, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1317.

- 19 In Übereinstimmung mit dieser Annahme liegt die  $\nu(\text{CN})$ -Absorption von  $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{LnCNR}$  rund  $20\text{ cm}^{-1}$  unterhalb der entsprechender Addukte  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{LnCNR}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}$ ,  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{Ln} = \text{Yb}$ ,  $\text{R} = \text{c-C}_6\text{H}_{11}$ ): W. Jahn, Dissertation, Universität Hamburg, 1983, S. 49.
- 20 Vgl. K.W. Bagnall, M.J. Plews, D. Brown, R.D. Fischer, E. Klähne, G.W. Landgraf und G.R. Sienel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 1999, sowie Ref. 9b, S. 20.
- 21 G. Bombieri, F. Benetollo, E. Klähne und R.D. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1115.
- 22 W. Beeckman, J. Goffart, J. Rebizant und M.R. Spirlet, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 23.
- 23 A. Dormond, C. Duval-Huet und J. Tirouflet, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 341.