

**Preliminary communication**

**Synthese von Metallacyclophosphazenen mit Praseodym,  
 Neodym, Uran und Thorium \***

**Anja Recknagel, Michael Witt und Frank T. Edelmann \***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 8. Mai 1989)

**Abstract**

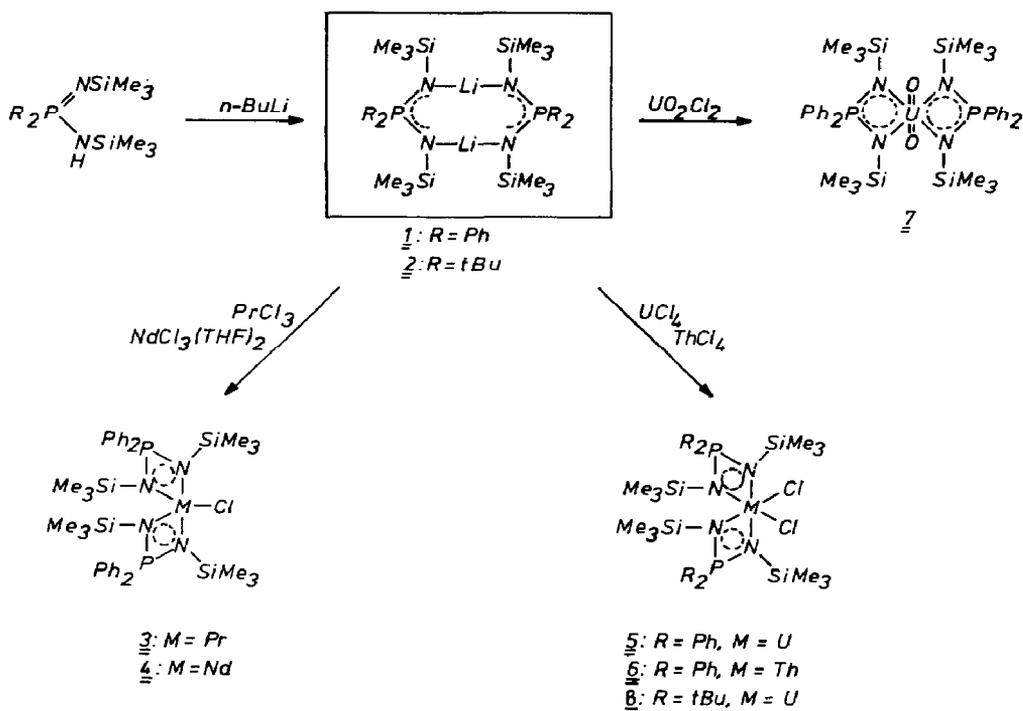
Li[Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**) reacts with anhydrous lanthanide and actinide chlorides to give metallacyclophosphazene derivatives, which contain a four-membered metalladiazaphosphetidine ring. The complexes [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>MCl (**3**: M = Pr, **4**: M = Nd), [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> (**5**: M = U, **6**: M = Th) and [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>UO<sub>2</sub> (**7**) were isolated. Treatment of UCl<sub>4</sub> with Li[t-Bu<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) yields green crystalline [t-Bu<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>UCl<sub>2</sub> (**8**).

Ein interessanter neuer Aspekt der Cyclophosphazenen-Chemie ist der Einbau von Metallatomen in das Ringgerüst [1]. 1986 wurde erstmals über ein sechsgliedriges Metallacyclophosphazenen-Derivat des Wolframs berichtet [2]. Heute existiert bereits eine Reihe von vier- [3], sechs- [4–6] und achthgliedrigen [7] Phosphazenenringen, die Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen enthalten. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung von Metallacyclophosphazenen mit *f*-Elementen als Ringgliedern.

Als Ausgangsmaterial diente Lithium-*P,P*-diphenyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-aminoiminophosphinat, Li[Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1**), das ausgehend von Diphenylphosphan in zwei Stufen leicht zugänglich ist [8,9]. Zu Vergleichszwecken wurden auch Umsetzungen mit der analogen *t*-butylsubstituierten Verbindung Li[t-Bu<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**2**) [10,11] durchgeführt. Kryoskopische Molmassenbestimmungen haben gezeigt, daß die Lithiumsalze in Lösung dimer vorliegen (Schema 1) [8,12]. Die Synthese von Lanthanoidderivaten gelingt durch Reaktion von **1** mit PrCl<sub>3</sub> oder NdCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> in THF-Lösung bei Raumtemperatur.

Gelbes [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PrCl (**3**) und hellblaues [Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NdCl (**4**) sind in befriedigender Ausbeute als kristalline Verbindungen erhältlich, die auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder *n*-Hexan gut löslich sind.

\* Herrn Professor Dr. Hansjörg Sinn zum 60. Geburtstag gewidmet.



Scheme 1

In beiden Fällen bleibt die Reaktion auf der Stufe des Disubstitutionsprodukts stehen. Ein dritter Aminoiminophosphinat-Ligand läßt sich auch durch Verwendung von überschüssigem **1** nicht einführen. Ein zu **3** und **4** analoger  $\text{Ce}^{\text{III}}$ -Komplex konnte nicht isoliert werden.

Auch mit Uran und Thorium bildet das *P,P*-Diphenyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinat-Anion stabile, monomere Komplexe. Die Umsetzung von  $\text{UCl}_4$  mit **1** im Molverhältnis 1/2 liefert das Disubstitutionsprodukt **5** in 77% Ausbeute. Die grünen Kristalle von **5** sind luftempfindlich, aber thermisch sehr stabil (Zers. ab  $245^\circ\text{C}$ ). Ausgehend von  $\text{ThCl}_4$  ist auch die analoge Thoriumverbindung **6** erhältlich. Im Uranylchlorid lassen sich beide Chloratome durch den  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2$ -Liganden substituieren. In glatter Reaktion bildet sich der orangegelbe Uran(VI)komplex  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UO}_2$  (**7**). In einer zweiten Versuchsreihe wurde festgestellt, daß sich das Di-*t*-butylderivat **2** weit weniger zur Synthese von Metallacyclophosphazenen der Lanthanoide und Actinoide eignet. Hier konnte lediglich das Uran(IV)derivat  $[\text{t-Bu}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**8**) in analytisch reiner Form isoliert werden.

Abschließend bietet sich ein Vergleich mit den kürzlich von uns synthetisierten Benzamidinato-Uranylkomplexen [13] an. Es konnte gezeigt werden, daß das *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Anion ein sterisches Äquivalent zum  $\eta^5$ -Cyclopentadienylliganden darstellt. Der Raumbedarf des  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{NSiMe}_3)_2]$ -Anions dürfte hingegen mit dem des  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienylliganden vergleichbar sein. Die ausschließliche Bildung von Disubstitutionsprodukten findet ihre Parallele in Verbindungen wie  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MCl}(\text{THF})$  ( $M = \text{Y}, \text{Sm}$  [14],  $\text{Lu}$  [15],  $\text{Ho}$  [16]) und  $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$  ( $M = \text{U}, \text{Th}$  [17]).

### Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß (Schutzgas: N<sub>2</sub>) durchgeführt.

1. *Chloro-bis[P,P-diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]praseodym(III) (3)*. Zu 1.0 g (4.0 mmol) PrCl<sub>3</sub> in 40 ml THF tropft man innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.9 g (8.0 mmol) **1** [8,9] in 60 ml THF und läßt 48 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 70 ml n-Hexan extrahiert und das ausgefallene LiCl abfiltriert. Nach Eindampfen zur Trockne erhält man 1.9 g (2.1 mmol, 53%) gelbes, kristallines **3** vom Schmp. 120 °C. Gef.: C, 47.9; H, 6.2. Molmasse 894 (EI-MS). C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>ClN<sub>4</sub>P<sub>2</sub>PrSi<sub>4</sub> (895.0) ber.: C, 48.3; H, 6.3%. IR (Nujol): 1250 sst, 1115 sst, 1018 st, 939 st, 841 sst cm<sup>-1</sup>. Massenspektrum (rel. Int. (%)): *m/z* 894 (*M*, 10), 879 (*M* - CH<sub>3</sub>, 100), 859 ([Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Pr, 90). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ 11.20 (d, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.40 (t, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.80 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -7.50 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Toluol, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) ext.): δ -139.6 (s) ppm.

2. *Chloro-bis[P,P-diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]neodym(III) (4)*. Analog erhält man aus 1.5 g (3.8 mmol) NdCl<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> [18] und 2.8 g (7.6 mmol) **1** 2.2 g (2.5 mmol, 65%) hellblaues, kristallines **4**, das bei 145 °C schmilzt. Gef.: C, 47.5; H, 6.8. C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>ClN<sub>4</sub>NdP<sub>2</sub>Si<sub>4</sub> (898.2) ber.: C, 48.1; H, 6.3%. IR (Nujol): 1250 sst, 1172 sst, 1047 st, 938 st, 839 sst cm<sup>-1</sup>. Massenspektrum (rel. Int. (%)): *m/z* 880 (*M* - CH<sub>3</sub>, 20), 860 ([Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Nd, 0.5), 345 (Ph<sub>2</sub>PN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ 10.10 (d, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 9.35 (t, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.80 (m, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -4.50 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Toluol, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) ext.): δ -163.9(s) ppm.

3. *Dichloro-bis[P,P-diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]uran(IV) (5)*. Eine Suspension von 1.3 g (3.4 mmol) UCl<sub>4</sub> [19] und 2.5 g (6.5 mmol) **1** in 80 ml Toluol wird 48 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man das ausgefallene LiCl ab und dampft das Filtrat im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 2 × 20 ml Pentan gewaschen und aus Toluol/n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.7 g (2.6 mmol, 77%) glänzende, grüne Nadeln, die sich ab ca. 245 °C zersetzen. Gef.: C, 41.9; H, 5.4. Molmasse 1026 (EI-MS). C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>U (1026.0) ber.: C, 42.1; H, 5.5%. IR (Nujol): 1250 sst, 1118 st, 1060 sst, 972 st, 844 st cm<sup>-1</sup>. Massenspektrum (rel. Int. (%)): *m/z* 1026 (*M*, 38), 1011 (*M* - CH<sub>3</sub>, 19), 667 ([Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]UCl<sub>2</sub>, 17), 345 (Ph<sub>2</sub>PN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ 13.05 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.50 (t, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.05 (t, 4H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), -3.50 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Toluol, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) ext.): δ -230.4(s) ppm.

4. *Dichloro-bis[P,P-diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]thorium(IV) (6)*. Analog werden 1.0 g (4.0 mmol) ThCl<sub>4</sub> und 2.8 g (7.6 mmol) **1** in 100 ml Toluol umgesetzt. Man isoliert 2.2 g (2.2 mmol, 54%) hellbraunes **6**, das sich ab ca. 215 °C zersetzt. Gef.: C, 41.9; H, 5.4. Molmasse 1020 (EI-MS). C<sub>36</sub>H<sub>56</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Th (1021.0). ber.: C, 42.3; H, 5.5%. IR (Nujol): 1250 sst, 1121 st, 1064 sst, 923 m, 839 sst cm<sup>-1</sup>. Massenspektrum (rel. Int. (%)): *m/z* 1020 (*M*, 35), 1005 (*M* - CH<sub>3</sub>, 100), 661 ([Ph<sub>2</sub>P(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]ThCl<sub>2</sub>, 30). <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.): δ 8.06 (m, 20H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0.25 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>31</sup>P-NMR (101 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>/Toluol, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85%) ext.): δ 17.4(s) ppm.

5. *Bis[P,P-diphenyl-N,N'-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]dioxouran(VI) (7)*. Zu 1.0 g (2.9 mmol) UO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 30 ml THF tropft man eine Lösung von 2.2 g

(5.9 mmol) **1** in 40 ml THF und läßt 48 h bei Raumtemperatur rühren. Dabei geht das  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  mit orangegelber Farbe in Lösung. Das THF wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 60 ml Toluol extrahiert und das Filtrat erneut zur Trockne eingedampft. Zweimaliges Waschen des Rückstands mit je 30 ml n-Hexan liefert 1.6 g (1.6 mmol, 56%) eines gelben Feststoffs, der sich ab ca.  $160^\circ\text{C}$  zersetzt. Gef.: C, 43.4; H, 5.6.  $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Si}_4\text{U}$  (988.0) ber.: C, 43.7; H, 5.7%. IR (Nujol): 1245 sst, 1118 st, 1062 sst, 941 st, 838 st  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta$  7.82 (m, 20H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0.35 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) ext.):  $\delta$  42.9(s) ppm.

6. *Dichloro-bis[*P,P*-di-*t*-butyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)aminoiminophosphinato]-uran(IV) (8)*. Zu 1.0 g (2.6 mmol)  $\text{UCl}_4$  in 40 ml THF tropft man eine Lösung von 1.6 g (5.0 mmol) **2** [10,11] in 20 ml THF und läßt 48 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 40 ml Toluol versetzt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen  $\text{LiCl}$  wird erneut zur Trockne eingedampft. Durch Behandeln des zunächst öligen Rückstands mit 30 ml Pentan erhält man 1.5 g (1.6 mmol, 60%) eines dunkelgrünen Pulvers, das sich ab ca.  $130^\circ\text{C}$  zersetzt. Gef.: C, 34.9; H, 7.2.  $\text{C}_{28}\text{H}_{72}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{P}_2\text{Si}_4\text{U}$  (948.0) ber.: C, 35.5; H, 7.6%. IR (Nujol): 1240 sst, 1121 st, 1028 st, 950 sst, 840 sst  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS ext.):  $\delta$  1.05 (d, 36H, tBu), 0.25 (d, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) ext.):  $\delta$  -231.3(s) ppm.

**Dank.** Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet. Die Firma Chemetall GmbH unterstützte uns in dankenswerter Weise durch eine Chemikalienspende.

## Literatur

- 1 H.W. Roesky (Herausg.), Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, im Druck.
- 2 H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, M. Witt, E. Egert, R. Herbst und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 477.
- 3 M. Witt, H.W. Roesky, D. Stalke, F. Pauer, T. Henkel und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Druck.
- 4 H.W. Roesky, K.V. Katti, U. Seseke, H.G. Schmidt, E. Egert, R. Herbst und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 847.
- 5 K.V. Katti, H.W. Roesky und M. Rietzel, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 814.
- 6 H.W. Roesky, P. Olms, M. Witt, K. Keller, D. Stalke, T. Henkel und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 366.
- 7 M. Witt, H.W. Roesky, M. Noltemeyer und G.M. Sheldrick, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 852; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 851.
- 8 H. Schmidbaur, K. Schwirten und H.-H. Pickel, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 564.
- 9 W. Wolfsberger und W. Hager, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 425 (1976) 169.
- 10 W. Wolfsberger und W. Hager, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 247.
- 11 O.J. Scherer und G. Schieder, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 4184.
- 12 O.J. Scherer und P. Klusmann, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 560; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 541.
- 13 M. Wedler, H.W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 14 W.J. Evans, J.W. Grate, K.R. Levan, I. Bloom, T.T. Peterson, R.J. Doedens, H. Zhang und J.L. Atwood, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 3614.

- 15 L. Gong, A. Steitwieser und A. Zalkin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 460.
- 16 H. Schumann, J. Loebel, D. van der Helm und M.B. Hossain, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 323.
- 17 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6650.
- 18 K. Rossmannith, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 1484.
- 19 J.A. Herrmann und J.F. Suttle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 143.