

*Journal of Organometallic Chemistry*, 388 (1990) 21–45  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20635

**Organoactinoid-Komplexe: Substituierte Benzamidinat-Anionen als sterische Äquivalente zu  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ . Molekülstrukturen von  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ ,  $[\text{4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ ,  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  und  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}_2$**

**Michael Wedler, Friedrich Knösel, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann \***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstr. 4, D-3400 Göttingen (B.R.D.)*

**Ulrich Behrens**

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

(Eingegangen den 6. Dezember 1989)

**Abstract**

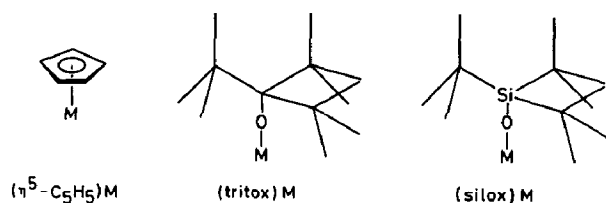
The reaction of substituted benzonitrile derivatives with  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  or  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  yields *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinates  $\text{Li}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**1**) and  $\text{Na}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**2**) ( $\text{R} = \text{H, Me, OMe, CF}_3$ ) respectively. 2,4,6-Tri-substituted derivatives,  $\text{Li}[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**3**:  $\text{R} = \text{CF}_3$ , **4**:  $\text{R} = \text{Me}$ ) are available by addition of  $\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$  to  $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$ . The *N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate anions can be regarded as steric equivalents of  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  and  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ . The alkali metal derivatives **1** and **2** react with  $\text{UCl}_4$  to give substituted benzamidinato-uranium(IV) chlorides. Depending on the stoichiometry, complexes of the type  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**5**) and  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6**) can be isolated. Sterically more demanding ligands  $[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$  give exclusively the disubstituted products  $[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**7**:  $\text{R} = \text{CF}_3$ , **8**:  $\text{R} = \text{Me}$ ). The thorium(IV) complexes  $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}_2$  (**9**) and  $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{ThCl}$  (**10**) can similarly be synthesized. The structures of  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6a**),  $[\text{4-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6d**),  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**7**) and  $[\text{2,4,6-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}_2$  (**9**) were determined by X-ray crystallography.

## Zusammenfassung

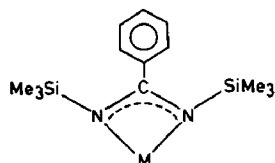
Die Umsetzung von substituierten Benzonitrilderivaten mit  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  oder  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  liefert  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)benzamidinate  $\text{Li}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**1**) bzw.  $\text{Na}[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**2**) ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{OMe}, \text{CF}_3$ ). 2,4,6-Trisubstituierte Derivate  $\text{Li}[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**3**:  $\text{R} = \text{CF}_3$ , **4**:  $\text{R} = \text{Me}$ ) sind durch Addition von  $\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$  an  $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$  zugänglich. Die  $N,N'$ -Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Anionen können als sterische Äquivalente zu  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$  angesehen werden. Die Alkalisalze **1** und **2** reagieren mit  $\text{UCl}_4$  in guter Ausbeute zu substituierten Benzamidinato-uran(IV)chloriden. Je nach Stöchiometrie können Produkte des Typs  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**5**) und  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6**) isoliert werden. Mit den sterisch anspruchsvolleren Liganden  $[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$  ( $\text{R} = \text{CF}_3, \text{Me}$ ) werden ausschliesslich die Disubstitutionsprodukte  $[\text{R}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**7**:  $\text{R} = \text{CF}_3$ , **8**:  $\text{R} = \text{Me}$ ) gebildet. Analog werden die Thorium(IV)komplexe  $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}_2$  (**9**) und  $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{ThCl}$  (**10**) synthetisiert. Die Molekülstrukturen von  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6a**),  $[4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$  (**6d**),  $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$  (**7**) und  $[2,4,6\text{-(CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}_2$  (**9**) wurden röntgenographisch bestimmt.

## Einleitung

Die moderne Organometallchemie der  $f$ -Elemente wird vom  $\eta^5$ -Cyclopentadienylliganden und seinen Derivaten beherrscht [1–3]. Wann immer neuartige Bindungen stabilisiert werden sollen, finden Cyclopentadienyllderivate als Hilfsliganden Verwendung. So handelte es sich etwa bei den ersten stabilen Uran(IV)alkylen um Verbindungen des Typs  $\text{Cp}_3\text{UR}$  [4]. Wichtige Ausgangsmaterialien sind im Falle des Urans Komplexe wie  $\text{CpUCl}_3(\text{DME})$  [5],  $\text{Cp}_2\text{U}(\text{NEt}_2)_2$  [6] und  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  [7]. Von grosser Bedeutung für die geradezu explosionsartige Entwicklung der Organoactinoid-Chemie in den letzten zehn Jahren war die Einführung des Pentamethylcyclopentadienylliganden,  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ , durch Marks et al. [1,8,9]. Verbindungen wie  $\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2$  und  $\text{Cp}_2^*\text{ThCl}_2$  bildeten den Ausgangspunkt für eine faszinierende Chemie neuer Uran(IV)alkyle und -hydride [1]. Zu den wenigen Ausnahmen von der Allgegenwart der Cyclopentadienylkomplexe gehören das Uranocen [10],  $\text{U}(\text{allyl})_4$  [11] und  $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{UCl}$  [12]. Es ist daher von aktuellem Interesse, die Palette der Organoactinoid-Komplexe durch Verbindungen mit neuen Ligandentypen zu erweitern. Vielversprechende Ansätze in dieser Richtung finden sich in neueren Arbeiten zur metallorganischen Chemie der frühen Übergangsmetalle. Darin werden beispielsweise die Liganden "tritox",  ${}^t\text{Bu}_3\text{CO}^-$  [13,14] und "silox",  ${}^t\text{Bu}_3\text{SiO}^-$  [15,16] als sterische Äquivalente zum  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  vorgestellt. Trotz der völlig unterschiedlichen Struktur zeigen diese Alkoxid-Liganden interessante Parallelen zum Cyclopentadienid-Anion. Ebenso wie beim Cp handelt es sich um Monoanionen. Darüber hinaus ist auch die Raumerfüllung der Alkoxidionen mit dem sterischen Anspruch des Cyclopentadienylliganden vergleichbar.



Der Kegelwinkel [17] von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  wird mit  $136^\circ$  angegeben [17,18]; beim tritox-Liganden beträgt er ca.  $125^\circ$  [14]. In der vorliegenden Arbeit stellen wir mit dem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Anion ein variationsfähiges neues Ligandensystem für Übergangsmetalle [19–24] und *f*-Elemente [25] vor:

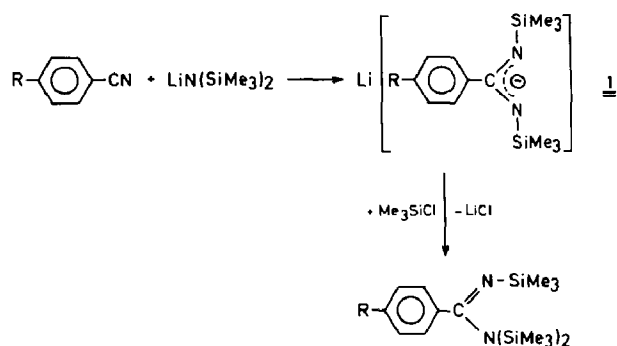


Neben ihrer vielseitigen Verwendbarkeit bieten die Benzamidinat-Liganden weitere präparative Vorteile: Die Lithium- und Natriumsalze sind leicht in grösseren Mengen zugänglich. Durch die Trimethylsilyl-Substituenten ist eine gute Löslichkeit der Produkte in unpolaren Lösungsmitteln gewährleistet. Schliesslich erlaubt die Einführung von Substituenten am Phenylring ein weitgehendes "fine tuning" der sterischen Eigenschaften. Am Beispiel von Uran(IV)- und Thorium(IV)-Derivaten soll gezeigt werden, dass die silylierten Benzamidinat-Anionen in vieler Hinsicht den Cyclopentadienylliganden an die Seite zu stellen sind.

## Präparative Ergebnisse

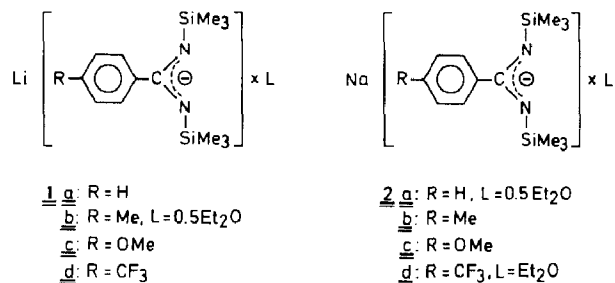
### (a) Ausgangsverbindungen

Schon 1973 beschrieb Sanger die Synthese von Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (**1a**) aus Benzonitril und  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  [26]. Erst kürzlich wurde diese Reaktion auch auf substituierte Benzonitril-derivate übertragen. Durch nachfolgende Umsetzung der in situ hergestellten Lithiumsalze mit Chlortrimethylsilan wurde erstmals eine Reihe von Tris(trimethylsilyl)benzamidinen präparativ gut zugänglich [27].



In keinem Fall wurden die intermediär gebildeten Lithiumverbindungen in Substanz isoliert. Dies gelang uns nun durch Verwendung sehr reiner Ausgangsma-

terialien. Durch Umsetzung von destilliertem  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  [28] mit *para*-substituierten Benzonitrilderivaten in Ether konnten die Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate **1a–d** erstmals in reiner, kristalliner Form erhalten werden:



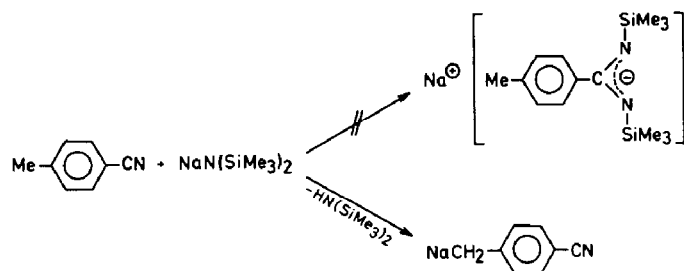
Die Salze **1a–d** fallen als kristalline Feststoffe an, die luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Mit Ausnahme des deutlich schwerer löslichen **1c** lassen sie sich gut aus *n*-Hexan umkristallisieren. Trotz gleichartiger Aufarbeitung fällt das 4-Tolyl-derivat **1b** als Etherat an, während die übrigen Salze solvatfrei erhalten werden. Besonders bemerkenswert ist die problemlose Bildung der 4-methylsubstituierten Verbindung **1b**. Aus früheren Untersuchungen war nämlich bekannt, dass 4-Tolunitril mit starken Basen unter Deprotonierung der Methylgruppe reagiert. Dieser Reaktionstyp wurde sowohl mit  $\text{NaNH}_2$  und  $\text{KNH}_2$  in flüssigem Ammoniak [29–32] als auch mit  $\text{LiNMe}_2$  und  $\text{LiN}(\text{tPr})_2$  in THF-Lösung [33] beobachtet. Die Addition von  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  an die CN-Gruppe stellt somit eine Ausnahme vom üblichen Reaktionsverhalten des 4-Tolunitrils dar.

In den EI-Massenspektren der Lithiumsalze **1a–d** wird als höchster Peak jeweils die protonierte Form des Benzamidinat-Ions beobachtet. Anschliessend erfolgt die Abspaltung einer Methylgruppe. Ein wichtiger Hinweis auf die Struktur der Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate lässt sich aus dem FI-Massenspektrum von **1a** entnehmen. Es zeigt mit hoher Intensität den Molekülpeak der dimeren Einheit.

Eine dimere Struktur mit kurzem Metall–Metall-Abstand konnte kürzlich auch von Dehnicke et al. für das Kupfer(I)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat röntgenographisch belegt werden [22]. Inzwischen haben Strukturuntersuchungen an  $\text{Li}[\text{PhS}(\text{NSiMe}_3)_2] \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$  und  $\text{Na}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2] \cdot \text{THF}$  gezeigt, dass auch die Alkalimetallderivate dieser Anionen im Festkörper als Dimere vorliegen [34].

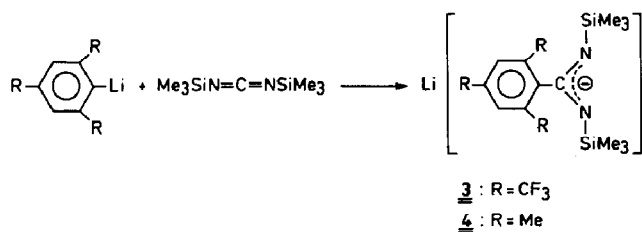
Für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen mit  $\text{UCl}_4$  und  $\text{ThCl}_4$  wurden erstmals auch die Natriumsalze der *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinat-Anionen hergestellt. Bei Reaktionen mit Metallchloriden bieten Natriumsalze oft präparative Vorteile gegenüber den entsprechenden Lithiumderivaten, da  $\text{NaCl}$  in Ethersolventien wesentlich schwerer löslich ist als Lithiumchlorid und daher leichter abgetrennt werden kann. Benzonitril, 4-Methoxybenzonitril und 4-Trifluormethylbenzonitril reagieren mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  in Ether rasch und quantitativ zu den Natriumbenzamidinaten **2a**, **2c** und **2d**. Das 4-Methoxyderivat lässt sich solvatfrei isolieren; **2d** fällt als Monoetherat an und **2a** besitzt die Zusammensetzung  $\text{Na}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2] \cdot \frac{1}{2} \text{Et}_2\text{O}$ . Eine interessante Ausnahme bildet das 4-Tolylderivat. 4-Tolunitril reagiert bei Raumtemperatur nicht mit  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ . In der Siedehitze in THF-Lösung färbt sich das Reaktionsgemisch schnell tiefrot. Das Ergebnis ist also nicht die erwartete Addition von  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  an die Nitrilfunktion, sondern

Deprotonierung der Methylgruppe unter Bildung von 4-Cyanbenzylnatrium:



Wird die Reaktion in siedendem Toluol durchgeführt, so fällt das 4-Cyanbenzylnatrium als dunkelroter, kristalliner Niederschlag aus und kann in Form eines pyrophoren Pulvers isoliert werden. Im Gegensatz zum Lithiumsalz **1b** lässt sich das Natrium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methylbenzamidinat in keinem Fall erhalten.

Um den Raumbedarf der Benzamidinat-Liganden in einem noch weiteren Bereich zu steuern, wurde nach Möglichkeiten zur Synthese von 2,4,6-trisubstituierten Derivaten gesucht. Hier bot sich die Addition von geeigneten Lithiumarylen an Bis(trimethylsilyl)carbodiimid an.  $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$  ist durch Silylierung von Cyanamid leicht und in grösseren Mengen zugänglich [35]. Auf der Seite der Lithiumreagenzien wurden Mesityllithium und 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyllithium gewählt. Gerade der 2,4,6-Tris(trifluormethyl)phenyl-Substituent hat sich in jüngster Zeit bei der Stabilisierung niederkoordinierter Hauptgruppenelemente hervorragend bewährt [36–38]. Die stabilisierende Wirkung dieses Restes beruht auf der Kombination sterischer und elektronischer Effekte [37,39,40]. Ausserdem bietet der 2,4,6-( $\text{CF}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Substituent die zusätzliche Möglichkeit der Charakterisierung durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Beide Lithiumaryle liefern mit Bis(trimethylsilyl)carbodiimid in glatter Reaktion die gesuchten Lithiumsalze der 2,4,6-trisubstituierten Benzamidinat-Anionen:

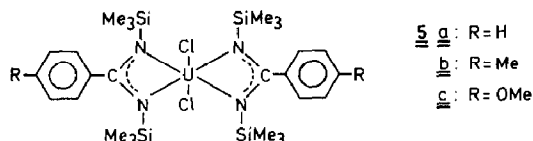


Die Lithiumsalze lassen sich durch Kristallisation aus n-Hexan in analysenreiner Form gewinnen. Dabei fällt **3** solvatfrei an, während **4** mit 0.5 mol Ether kristallisiert. Die Verbindung **3** ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert. Kristalle von **3** sublimieren schon bei Raumtemperatur unter leichtem Vakuum. Darüber hinaus ist die Substanz leicht löslich in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol oder n-Hexan. Alle hier beschriebenen Alkalimetall-Derivate der *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinate wurden elementaranalytisch und spektroskopisch vollständig charakterisiert.

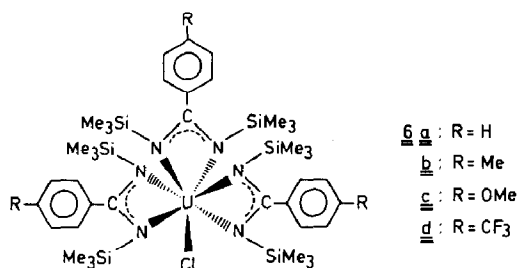
#### (b) Uran(IV)benzamidinate

Reaktionen der Alkalibenzamidinate **1** und **2** mit  $\text{UCl}_4$  wurden in THF-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch Umsetzungen im Molverhältnis 2/1

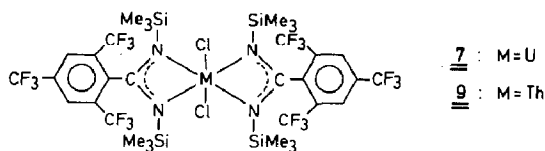
lassen sich die Bis[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uran(IV)dichloride **5a–c** isolieren. Aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Toluol lassen sich die Produkte leicht von mitentstandenerm LiCl bzw. NaCl abtrennen. Die Komplexe **5a–c** bilden sehr luftempfindliche, hellgrüne (**5a, c**) oder hellbraune (**5b**) Feststoffe. Die leichte Isolierbarkeit von stabilen Disubstitutionsprodukten steht im deutlichen Gegensatz zur Chemie der analogen Cyclopentadienyluran(IV)chloride. Hier ist die Verbindung  $\text{Cp}_2\text{UCl}_2$  instabil und kann nicht isoliert werden [41–43]. Bei der Umsetzung von  $\text{UCl}_4$  mit TICp in DME (Molverhältnis 1/2) erhält man statt  $\text{Cp}_2\text{UCl}_2$  ein Gemisch aus  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  und  $\text{CpUCl}_3(\text{DME})$  [42]. Eine ähnliche Umverteilung der Liganden wurde im Falle der Benzamidinato-Komplexe **5** niemals beobachtet.

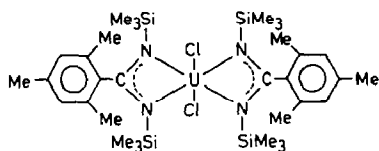


Bringt man  $\text{UCl}_4$  im Molverhältnis 1/3 mit **1** bzw. **2** zur Reaktion, so lassen sich die Tris(benzamidinato)uran(IV)chloride (**6**) in hohen Ausbeuten gewinnen. Auch die Trisubstitutionsprodukte **6** bilden grüne, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die jedoch thermisch sehr stabil sind. In dieser Hinsicht gleichen sie typischen Organouran(IV)komplexen wie  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  oder  $\text{Cp}_2^*\text{UCl}_2$ . Wie erwartet bewirken die Trimethylsilylsubstituenten eine gute Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln. So lassen sich die Komplexe **6a–d** aus Toluol, Cyclohexan oder n-Hexan umkristallisieren.



Nach dem eingangs vorgestellten Konzept der sterischen Cyclopentadienyl-Äquivalente sollten sich die 2,4,6-trisubstituierten Benzamidinat-Anionen ähnlich dem  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden verhalten [9]. Es war daher zu erwarten, dass sich im  $\text{UCl}_4$  nur zwei Chloratome durch die raumerfüllenden Liganden substituieren lassen. Diese Annahme konnte experimentell bestätigt werden.  $\text{UCl}_4$  reagiert mit den Lithiumsalzen **3** und **4** glatt zu den Bis(benzamidinato)uran(IV)dichloriden **7** und **8**. Im Gegensatz zu den *para*-substituierten Benzamidinatoliganden ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Bildung von trisubstituierten Uranderivaten. Die gelbbraunen Nadeln von **7** sind ausgezeichnet löslich in Toluol und n-Hexan und schmelzen unzersetzt bei  $215^\circ\text{C}$  (unter  $\text{N}_2$ ). Das Mesitylderivat **8** ist dagegen thermisch weniger belastbar.





8

Spektroskopisch lassen sich die Uran(IV)benzamidinate **5–8** problemlos charakterisieren. Die IR-Spektren zeigen die Absorptionen der Trimethylsilylgruppen als starke Banden bei ca. 1250 und ca. 840  $\text{cm}^{-1}$ . Dagegen werden für die NCN-Valenzschwingungen der Chelatliganden nur schwache bis mittelstarke Banden beobachtet. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Signale der Phenylprotonen erwartungsgemäss stark paramagnetisch verschoben [44]. Sie erscheinen als gut getrennte Signale im Bereich von ca. 3–14 ppm. Die stärkste Tieffeldverschiebung wird stets für die *ortho*-Protonen der Phenylringe beobachtet. Eine Besonderheit in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Tris(benzamidinato)komplexe **6** ist noch erwähnenswert. Hier erhält man für die Trimethylsilylprotonen jeweils zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 1/1. Die Differenz in der chemischen Verschiebung beträgt ca. 4 ppm. Der Grund für die Nichtäquivalenz der  $\text{SiMe}_3$ -Resonanzen liegt in der Koordinationsgeometrie der Komplexe **6** (s.u.). In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Disubstitutionsprodukte **5**, **7** und **8** findet man jeweils nur ein Singulett für die  $\text{SiMe}_3$ -Protonen. Auch in den Spektren der Komplexe  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) und  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{MO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) [19] treten die Trimethylsilylprotonen stets als Singulett in Resonanz.

In den EI-Massenspektren der Uran(IV)benzamidinate tritt zumeist mit relativ geringer Intensität der Molekülpeak auf. Charakteristische Fragmentationen entstehen durch sukzessive Abspaltung der Chelatliganden.

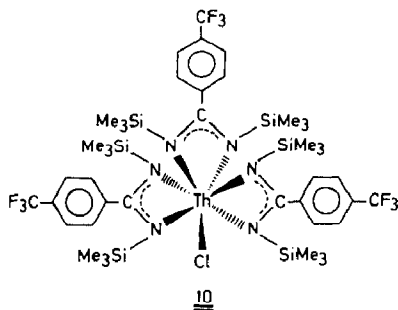
Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich zwei bzw. drei Chloratome im  $\text{UCl}_4$  selektiv gegen Benzamidinatoliganden austauschen lassen, sollte auch die Synthese von homoleptischen Tetrakis(benzamidinato)urankomplexen versucht werden. Alle Experimente in dieser Richtung verliefen jedoch negativ. So lieferte die Umsetzung von Urantetrachlorid mit vier Äquivalenten **1b** in THF-Lösung nur die bereits beschriebene Verbindung **6b** neben unumgesetztem Lithiumsalz. Auch bei der Reaktion von **6a** mit **1a** in siedendem Toluol konnte die Bildung von  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_4\text{U}$  nicht nachgewiesen werden. Offenbar sind Benzamidinat-Analoga des  $\text{Cp}_4\text{U}$  aus sterischen Gründen nicht isolierbar.

### (c) Thorium(IV)benzamidinate

Aufgrund der geringen Löslichkeit von wasserfreiem  $\text{ThCl}_4$  in THF sind Thorium(IV)-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate nicht so leicht zugänglich wie die Urankomplexe. Dennoch konnten zwei typische Vertreter dieser Verbindungsreihe in reiner, kristalliner Form isoliert werden.

Ein zu  $\text{Cp}_2^*\text{ThCl}_2$  analoger Benzamidinatokomplex **9** ist durch Umsetzung von  $\text{ThCl}_4$  mit  $\text{Li}[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]$  (**3**) als farbloser, kristalliner Feststoff erhältlich (Ausbeute: 57%). Die nadelförmigen Kristalle von **9** lösen sich gut in THF, Toluol und n-Hexan. Die  $\text{SiMe}_3$ -Protonen sind in Lösung chemisch äquivalent ( $^1\text{H-NMR}$ : Singulett bei 0.02 ppm). Im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum erhält man zwei Singulets für die *ortho*-ständigen  $\text{CF}_3$ -Gruppen bei  $\delta -56.9$  und die *para*-ständigen bei  $\delta -63.2$  ppm.

Ein Tris(benzamidinato)thorium(IV)chlorid konnte durch Reaktion von  $\text{ThCl}_4$  mit **1d** im Molverhältnis 1/3 dargestellt werden. Die Verbindung **10** wird in Form von farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen in 38%iger Ausbeute isoliert.



**10** ist in THF und Toluol gut, in n-Hexan jedoch nur mässig löslich. Wie die analogen Urankomplexe ist auch das Thoriumbenzamidinat **10** thermisch sehr stabil.

(d) Röntgenstrukturanalysen der Tris(benzamidinato)komplexe **6a** und **6d**

Grüne Einkristalle von **6a** wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung in Benzol erhalten; **6d** wurde aus n-Hexan kristallisiert. Dabei zeigt sich ein bemerkenswerter Unterschied: Während **6d** als Racemat kristallisiert, erhält man im Falle von **6a** ein Konglomerat von Kristallen der *dextro*- und *laevo*-Form. Atomkoordinaten und isotrope Thermalparameter sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1–4 aufgeführt. Die Figuren 1 und 2 zeigen die Molekülstrukturen. In den abgebildeten Moleküldarstellungen

Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **6a**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
U(1)	0	0	0	37(1)
Cl(1)	0	0	1159(4)	63(3)
Si(1)	-2463(4)	-2069(4)	655(3)	61(3)
Si(2)	-1474(5)	807(5)	-1093(3)	67(3)
N(1)	-1772(12)	-1125(12)	136(7)	54(8)
N(2)	-1333(12)	27(12)	-566(7)	53(8)
C(1)	-2055(14)	-671(15)	-241(8)	52(9)
C(2)	-3128(8)	-938(11)	-286(7)	54(9)
C(3)	-3757	-1646	-693	69(11)
C(4)	-4754	-1883	-740	89(13)
C(5)	-5122	-1412	-379	127(25)
C(6)	-4493	-704	28	126(24)
C(7)	-3496	-467	75	80(13)
C(8)	-1648(15)	-2594(17)	873(10)	72(11)
C(9)	-3681(14)	-3086(15)	359(12)	88(12)
C(10)	-2750(23)	-1514(20)	1301(10)	98(16)
C(11)	-2470(21)	161(22)	-1659(12)	120(18)
C(12)	-277(17)	1447(34)	-1517(14)	142(26)
C(13)	-1624(43)	1819(30)	-741(14)	161(38)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.



Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **6a**

U(1)–Cl(1)	266.0(9)	U(1)–N(1)	241.3(15)
U(1)–N(2)	244.9(19)	U(1)–C(1)	285.1(16)
Si(1)–N(1)	176.5(16)	Si(1)–C(8)	187.1(30)
Si(1)–C(9)	187.1(19)	Si(1)–C(10)	187.1(31)
Si(2)–N(2)	179.2(21)	Si(2)–C(11)	187.1(27)
Si(2)–C(12)	187.1(26)	Si(2)–C(13)	187.1(57)
N(1)–C(1)	131.8(32)	N(2)–C(1)	132.5(22)
C(1)–C(2)	149.4(26)		
		Cl(1)–U(1)–N(1)	82.5(4)
Cl(1)–U(1)–N(2)	122.0(4)	N(1)–U(1)–N(2)	54.8(6)
Cl(1)–U(1)–C(1)	101.2(12)	N(1)–U(1)–C(1)	27.4(11)
N(2)–U(1)–C(1)	27.6(14)	N(1)–Si(1)–C(8)	106.1(11)
N(1)–Si(1)–C(9)	112.6(10)	N(1)–Si(1)–C(10)	109.9(10)
N(2)–Si(2)–C(11)	117.0(11)	N(2)–Si(2)–C(12)	106.6(13)
N(2)–Si(2)–C(13)	112.0(12)	U(1)–N(1)–Si(1)	132.8(10)
U(1)–N(1)–C(1)	95.1(13)	Si(1)–N(1)–C(1)	131.0(14)
U(1)–N(2)–Si(2)	138.9(10)	U(1)–N(2)–C(1)	93.3(13)
Si(2)–N(2)–C(1)	126.2(17)	N(1)–C(1)–N(2)	115.8(21)
N(1)–C(1)–C(2)	120.9(17)	N(2)–C(1)–C(2)	123.3(17)

blickt man entlang der Uran–Chlor-Bindung. Die Koordinationsgeometrie um das zentrale Uranatom lässt sich angenähert als capped-oktaedrisch beschreiben. Es handelt sich also um siebenfach koordinierte Komplexe, bei denen der Chloroligand eine Dreiecksfläche eines verzerrten Oktaeders überbrückt. Der Verdrehungswinkel  $\phi$  beträgt  $10^\circ$ . Aus der in Fig. 1 und 2 gezeigten “Propellerstruktur” der Tris(benzamidinato)urankomplexe wird sofort ersichtlich, warum die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen nicht chemisch äquivalent sind und im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als zwei deutlich getrennte Signale in Resonanz treten: Drei  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen stehen *cis* und die anderen drei *trans* zum Chloratom. Eine Drehung der Chelatliganden um die U–C-Achse erscheint aus sterischen Gründen nicht möglich. Die im Kristall gefundene Konfiguration von **6a** ist auch in Lösung stabil. So beobachtet man im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **6a** (in Toluol- $d_8$ ) bis  $100^\circ\text{C}$  noch keine Koaleszenz der  $\text{SiMe}_3$ -Signale. Im Unterschied zum kürzlich beschriebenen Titankomplex  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{TiCl}_2$  [19] sind die  $\text{CN}_2\text{U}$ -Einheiten nicht planar. Die Faltungswinkel zwischen den durch N–U–N und N–C–N aufgespannten Ebenen betragen  $167$ – $173^\circ$ . Die Normalen der N–U–N-Ebenen bilden mit der U–Cl-Bindung Winkel von  $46$ – $49^\circ$ . Auf diese Weise werden die sterischen Wechselwirkungen zwischen den raumerfüllenden Trimethylsilylsubstituenten auf ein Minimum reduziert. Der Kegelwinkel [17] des  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]^-$ -Liganden beträgt ca.  $137^\circ$  und ist damit nahezu identisch mit dem des  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden.

In Tabelle 5 sind zum Vergleich die relevanten Bindungslängen und -winkel aller bisher strukturell untersuchten Komplexe mit *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Liganden aufgeführt. Aus dieser Auflistung wird deutlich, dass sich Abstände und Winkel innerhalb der N–C–N-Einheit der Liganden nicht nennenswert voneinander unterscheiden. Die Amidinatochelate sind in der Regel nicht ganz symmetrisch an das Metall koordiniert. Dabei sind die Unterschiede zwischen den M–N-Bindungen deutlich grösser als die der C–N-Abstände.

Tabelle 3

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **6d**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a$
U(1)	2554(1)	2256(1)	2768(1)	42(1)
Cl(1)	4604(2)	3602(2)	2643(1)	77(1)
Si(1)	-425(2)	1373(2)	1514(1)	65(1)
Si(2)	2238(2)	5138(1)	3115(1)	66(1)
Si(3)	370(2)	2451(2)	4284(1)	68(1)
Si(4)	5143(2)	2180(2)	4000(1)	64(1)
Si(5)	1782(2)	-791(1)	2873(1)	67(1)
Si(6)	3782(2)	1735(2)	1017(1)	64(1)
N(1)	659(5)	2229(4)	2116(3)	55(2)
N(2)	1745(5)	3769(4)	2755(3)	54(2)
N(3)	1679(5)	2240(4)	3891(3)	55(2)
N(4)	3626(5)	2113(4)	3789(3)	54(2)
N(5)	2292(5)	309(4)	2482(3)	53(2)
N(6)	3080(5)	1302(4)	1720(3)	51(2)
C(1)	857(6)	3284(5)	2279(3)	55(2)
C(2)	203(8)	3951(6)	1931(4)	70(3)
C(3)	797(10)	4493(7)	1452(4)	88(4)
C(4)	218(12)	5137(8)	1117(5)	112(5)
C(5)	-976(14)	5176(9)	1288(6)	117(6)
C(6)	-1552(11)	4659(10)	1758(6)	114(6)
C(7)	-971(9)	4006(8)	2108(5)	93(4)
C(8)	-1635(10)	5874(7)	934(4)	150(1)
F(11)	-1732(20)	6667(16)	1382(5)	185(13)
F(21)	-1049(13)	6221(22)	455(10)	231(24)
F(31)	-2686(22)	5329(9)	706(12)	292(30)
C(9)	2702(6)	2216(5)	4175(3)	51(2)
C(10)	2862(6)	2265(6)	4923(3)	60(2)
C(11)	3303(8)	3219(7)	5364(4)	80(3)
C(12)	3402(10)	3248(10)	6044(4)	102(5)
C(13)	3056(9)	2329(11)	6298(4)	103(5)
C(14)	2671(10)	1356(10)	5859(5)	107(5)
C(15)	2558(9)	1308(7)	5171(4)	85(4)
C(16)	3154(9)	2361(9)	7056(3)	165(12)
F(4)	4171(16)	2879(25)	7350(11)	302(27)
F(5)	2898(32)	1419(11)	7197(11)	376(26)
F(6)	2334(25)	2849(29)	7259(13)	283(32)
C(17)	2873(5)	386(5)	1922(3)	50(2)
C(18)	3282(6)	-571(5)	1557(3)	56(2)
C(19)	4357(8)	-765(7)	1748(4)	73(3)
C(20)	4723(9)	-1670(8)	1437(4)	82(4)
C(21)	3979(8)	-2396(6)	943(4)	70(3)
C(22)	2931(9)	-2188(6)	721(4)	79(3)
C(23)	2544(8)	-1285(7)	1030(4)	77(3)
C(24)	4356(7)	-3439(4)	614(3)	107(6)
F(7)	3945(14)	-3693(12)	1(4)	109(7)
F(8)	3922(18)	-4205(12)	922(8)	269(23)
F(9)	5508(8)	-3281(18)	636(9)	149(11)
C(25)	10(10)	97(8)	1285(6)	112(5)
C(26)	-643(14)	1930(10)	732(5)	139(6)
C(27)	-1924(9)	1050(11)	1886(7)	130(6)
C(28)	3175(9)	5926(7)	2551(5)	87(4)
C(29)	932(9)	5747(7)	3389(5)	89(4)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
C(30)	3206(9)	5168(7)	3877(4)	90(4)
C(31)	-768(10)	2418(18)	3608(6)	185(11)
C(32)	588(12)	3784(9)	4859(7)	135(6)
C(33)	-255(11)	1452(10)	4831(7)	131(6)
C(34)	5699(8)	1486(8)	3227(5)	87(4)
C(35)	6003(8)	3601(7)	4240(5)	84(3)
C(36)	5394(9)	1460(9)	4703(5)	96(4)
C(37)	1129(11)	-2058(7)	2277(5)	101(4)
C(38)	534(11)	-461(8)	3383(7)	124(5)
C(39)	3000(11)	-981(8)	3429(6)	109(5)
C(40)	5452(8)	1926(10)	1139(5)	102(5)
C(41)	3212(12)	793(9)	213(4)	110(5)
C(42)	3309(9)	2996(7)	968(5)	83(4)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Starke Abweichungen zwischen den hier beschriebenen Actinoid-Derivaten und allen anderen in Tabelle 5 aufgeführten Benzamidinaten findet man bei den N–M–N-Winkeln. Mit ca.  $55^\circ$  sind sie deutlich kleiner als beispielsweise in der Titanverbindung  $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{TiCl}_2$  ( $64.9^\circ$ ) [19].

Mit 266.0(9) (6a) und 263.4(2) pm (6d) sind die U–Cl-Bindungslängen um 7–10 pm länger als der Uran–Chlor-Abstand im  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  (256(2) pm) [49]. Derartig lange Bindungen in Organouran-Komplexen sind nach neueren Untersuchungen von Cramer et al. Folge einer sterischen Überfrachtung dieser Verbindungen [50]. Hierin

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von 6d

U(1)–Cl(1)	263.4(2)	U(1)–N(1)	250.0(6)
U(1)–N(2)	235.9(6)	U(1)–N(3)	250.6(5)
U(1)–N(4)	243.8(6)	U(1)–N(5)	244.9(5)
U(1)–N(6)	242.6(5)	N(1)–C(1)	132.2(9)
N(2)–C(1)	134.7(8)	N(3)–C(9)	129.8(9)
N(4)–C(9)	134.1(9)	N(5)–C(17)	133.3(8)
N(6)–C(17)	130.2(9)		
		N(5)–U(1)–N(6)	55.2(2)
N(4)–U(1)–N(5)	85.2(2)	N(3)–U(1)–N(6)	150.2(2)
N(3)–U(1)–N(5)	95.1(2)	N(3)–U(1)–N(4)	54.7(2)
N(2)–U(1)–N(5)	148.4(2)	N(2)–U(1)–N(3)	85.0(2)
N(1)–U(1)–N(6)	84.4(2)	N(1)–U(1)–N(5)	93.2(2)
N(1)–U(1)–N(4)	151.5(2)	N(1)–U(1)–N(3)	97.3(2)
N(1)–N(1)–N(2)	55.6(2)	N(2)–U(1)–N(4)	119.0(2)
N(2)–U(1)–N(6)	119.1(1)	N(4)–U(1)–N(6)	116.8(1)
Cl(1)–U(1)–N(6)	82.2(1)	Cl(1)–U(1)–N(5)	122.5(2)
Cl(1)–U(1)–N(4)	82.0(2)	Cl(1)–U(1)–N(3)	120.5(1)
Cl(1)–U(1)–N(2)	83.2(2)	Cl(1)–U(1)–N(1)	121.6(1)
N(1)–C(1)–N(2)	116.5(5)	N(3)–C(9)–N(4)	118.9(6)
N(5)–C(17)–N(6)	117.8(6)		

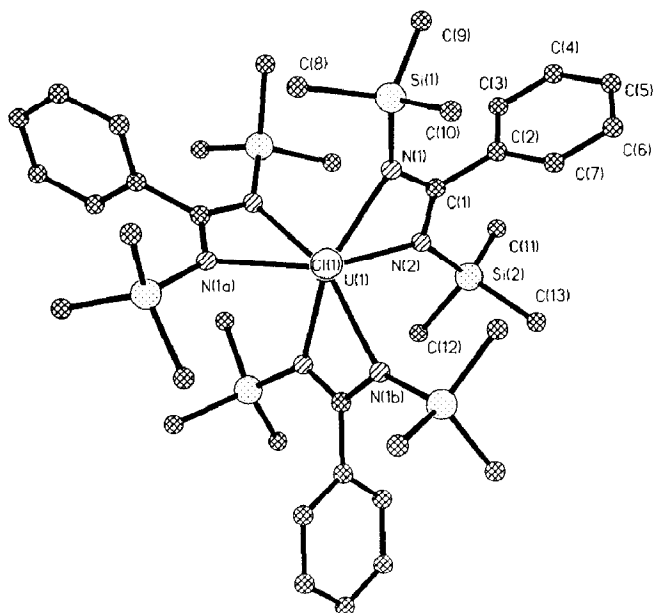


Fig. 1. Molekülstruktur von **6a**.

ist auch die Ursache dafür zu sehen, dass homoleptische Komplexe des Typs  $[\text{RC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_4\text{U}$  nicht darstellbar sind.

*(e) Röntgenstrukturanalysen der Bis(benzamidinato)komplexe 7 und 9*

Gelbbraune, nadelförmige Einkristalle von **7** wurden durch Umkristallisieren aus n-Hexan erhalten. **9** kristallisiert ebenfalls aus n-Hexan in Form von langen,

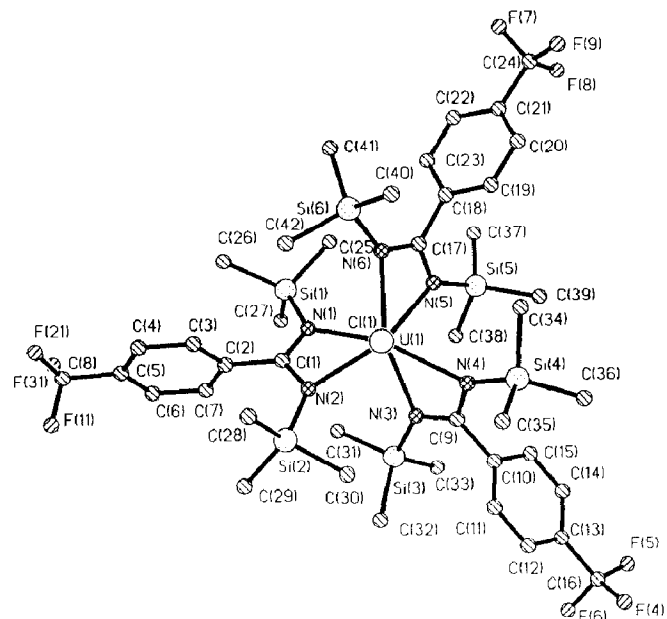


Fig. 2. Molekülstruktur von **6d**.

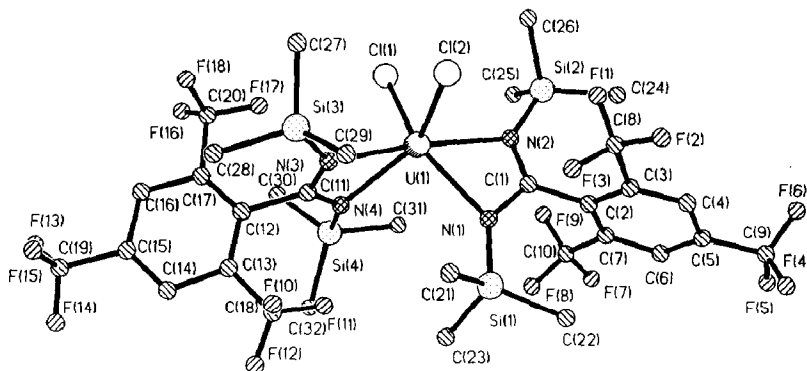
Tabelle 5

Strukturdaten von *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-metallkomplexen

Verbindung	M–N(1) (pm)	M–N(2) (pm)	C–N(1) (pm)	C–N(2) (pm)	N(1)–M–N(2) (°)	N(1)–C–N(2) (°)	Lit.
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AlCl <sub>2</sub>	188.2	188.2	132.8	132.8	72.9	114.8	45
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>3</sub>	213.5	215.2	134.0	132.0	63.1	114.9	45
[Na(15-Krone-5)]- [PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnCl <sub>3</sub> F]	217	218	130	131	61.3	116	46
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbCl <sub>2</sub>	224.5	212.3	130.6	134.6	61.3	114.5	47
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TeCl <sub>3</sub>	209.6	219.2	135.3	131.0	<sup>a</sup>	113.6	48
[PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> TiCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	207.2	198.6	132.2	135.1	66.7	113.3	21
[PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	218.9	214.0	132.8	134.6	62.8	114.9	21
[PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	206.6	210.6	134.4	133.1	64.9	<sup>a</sup>	19
[PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> MoO <sub>2</sub>	210.5	229.0	134.0	132.7	60.8	<sup>a</sup>	19
	231.0	211.2	130.7	133.9	60.4	<sup>a</sup>	
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuCl· PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NHSiMe <sub>3</sub> )	202.9	198.4	133.4	131.9	67.4	114.2	23
PhC(NSiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AuCl <sub>2</sub>	201.6	202.3	132.8	132	65.0	110.0	24
<b>6a</b>	241.3	244.9	131.8	132.5	54.8	115.8	
<b>6d</b>	244.9	235.9	129.8	130.2	54.7	116.5	
	–250.6	–243.8	–133.3	–134.7	–55.6	–118.9	
<b>7</b>	241	240	138	134	58	119	
	–249	–245	–139			–122	
<b>8</b>	251	242	131	133	55	119	
	–252		–133	–134			

<sup>a</sup> Nicht angegeben.

farblosen Nadeln. Erwartungsgemäss sind die beiden Verbindungen isostrukturell (orthorhombisches Kristallsystem, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ). Die Tabellen 6–9 enthalten die Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Molekülstrukturen sind in Fig. 3 und 4 dargestellt. Das Zentralmetall ist verzerrt oktaedrisch von zwei Benzamidinatoliganden und zwei Chloratomen umgeben. Mit 254 pm sind die U–Cl-Bindungslängen in **7** signifikant kürzer als in **6a** und **6d** und nahezu identisch mit dem U–Cl-Abstand im Cp<sub>3</sub>UCl. Die Th–Cl-Bindungslängen betragen 262 pm und sind gegenüber denen in C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ThCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> (269 pm) [51] und ThCl<sub>4</sub> (269, 290 pm) [52] verkürzt. Mit 99 (7) bzw. 100° (9) entsprechen die Cl–M–Cl-Winkel genau dem Cl–Ti–Cl-Winkel in

Fig. 3. Molekülstruktur von **7**.

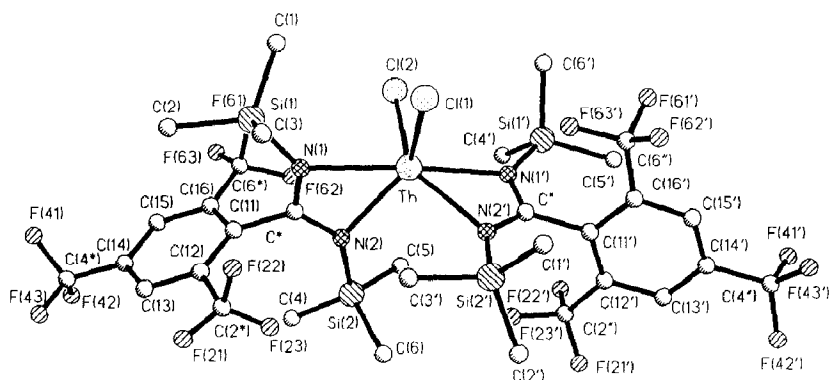


Fig. 4. Molekülstruktur von **9**.

[PhC(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (98.6°) [19]. Der Diederwinkel zwischen den Phenylringebenen und den N–C–N-Ebenen beträgt in **7** und **9** ca. 92°. Damit kann eine Konjugation zwischen den π-Systemen der Phenylringe und den π-Systemen der Amidinatochelate ausgeschlossen werden.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert. IR-Spektren: Perkin Elmer 180, Perkin Elmer 735. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY und Bruker AM 250. Soweit nicht anders angegeben wurden die Proben in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 80 MHz gemessen. C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wurde über Na/Benzophenon getrocknet und vor Gebrauch umkondensiert. Als externer Standard diente TMS. <sup>19</sup>F-NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY (75.39 MHz). Als externer Standard diente CFC<sub>3</sub>. EI-Massenspektren: CH5-Varian MAT. Schmelzpunkte: Büchi 510, in abgeschmolzenen Kapillaren unter N<sub>2</sub>. Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen, und Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie, Göttingen. Die Ausgangsverbindungen LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [28], NaN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [53], 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol [36,37], Mesityllithium [54], Me<sub>3</sub>SiNCNSiMe<sub>3</sub> [35], UCl<sub>4</sub> [55] und ThCl<sub>4</sub> [56] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert.

### (1) Darstellung der Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate **1a–d**

Die angegebene Menge destilliertes LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird in Ether suspendiert, wobei sich unter Erwärmung das Etherat bildet. Unter kräftigem Rühren wird das Nitril unverdünnt zugegeben (4-Methoxybenzonitril in 150 ml Ether gelöst). Innerhalb weniger Minuten bildet sich eine klare Lösung. Der Ansatz wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der meist ölige Rückstand in möglichst wenig n-Hexan (100–150 ml) aufgenommen. Abkühlen auf –25 °C liefert nach 24 h die reinen kristallinen Lithiumsalze. Das 4-Methoxyderivat **1c** fällt bei Zugabe von n-Hexan zum Eindampfrückstand vollständig aus und wird nach kurzem Rühren abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Tabelle 6

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 7

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
U(1)	2268(1)	1379(1)	1809(1)	45(1)
Cl(1)	218(8)	546(5)	1913(4)	88(4)
Cl(2)	1187(10)	2389(5)	1290(3)	85(4)
Si(1)	5981(9)	1809(5)	1603(4)	74(4)
Si(2)	1862(9)	145(5)	648(4)	79(4)
Si(3)	1298(9)	3141(5)	2564(3)	62(3)
Si(4)	3302(10)	265(5)	2917(3)	74(4)
N(1)	4503(19)	1379(13)	1446(7)	48(7)
N(2)	2798(23)	679(12)	1056(7)	52(8)
N(3)	2076(22)	2293(10)	2495(7)	44(7)
N(4)	2904(28)	1090(12)	2649(8)	56(9)
C(1)	4037(29)	976(16)	1038(11)	53(11)
C(2)	4969(26)	858(15)	599(12)	46(11)
C(3)	5006(31)	1342(20)	216(12)	76(13)
C(4)	5795(29)	1233(18)	-196(10)	65(13)
C(5)	6675(26)	641(15)	-218(9)	52(11)
C(6)	6664(30)	121(15)	166(10)	59(12)
C(7)	5791(29)	251(18)	567(12)	65(13)
C(8)	4023(17)	2045(8)	208(6)	102(20)
F(1)	2801(19)	1854(10)	193(9)	170(14)
F(2)	4289(24)	2439(13)	-164(7)	165(15)
F(3)	4240(23)	2405(12)	599(6)	136(13)
C(9)	7561(18)	488(10)	690(5)	112(21)
F(4)	8377(24)	1013(11)	-736(8)	175(14)
F(5)	8210(25)	-101(11)	-634(8)	179(16)
F(6)	6837(20)	443(14)	-1073(7)	164(15)
C(10)	5838(25)	-356(9)	979(6)	102(334)
F(7)	6626(30)	-862(13)	845(8)	194(16)
F(8)	6285(41)	-62(12)	1368(9)	268(27)
F(9)	4685(24)	-622(16)	1063(14)	235(24)
C(11)	2458(32)	1745(16)	2814(9)	55(12)
C(12)	2341(35)	1885(12)	3393(10)	49(10)
C(13)	3503(39)	2191(15)	3615(14)	81(334)
C(14)	3500(43)	2369(16)	4145(12)	80(16)
C(15)	2291(51)	2215(17)	4392(9)	93(334)
C(16)	1069(38)	1937(17)	4156(13)	76(15)
C(17)	1196(33)	1763(17)	3638(10)	60(12)
C(18)	4840(15)	2408(10)	3358(6)	66(16)
F(10)	4727(23)	3073(10)	3237(11)	191(16)
F(11)	5075(22)	2029(11)	2977(7)	139(12)
F(12)	5802(26)	2337(18)	3660(7)	217(22)
C(19)	2144(24)	2420(11)	4955(4)	117(22)
F(13)	1348(24)	2000(13)	5183(9)	150(15)
F(14)	3297(22)	2388(20)	5152(10)	191(19)
F(15)	1708(38)	3068(11)	4977(7)	233(24)
C(20)	-188(13)	1501(9)	3447(5)	101(334)
F(16)	-656(24)	1004(11)	3723(6)	170(15)
F(17)	-26(16)	1252(12)	3016(6)	116(10)
F(18)	-1005(20)	2031(10)	3435(8)	140(14)
C(21)	5450(30)	2749(10)	1820(14)	87(13)
C(22)	7291(28)	1869(22)	1096(9)	118(17)
C(23)	6740(36)	1311(22)	2149(11)	141(21)
C(24)	2613(37)	-71(20)	22(7)	107(17)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	x	y	z	$U_{eq}^a$
C(25)	1511(44)	-780(11)	934(13)	128(20)
C(26)	210(25)	630(22)	528(17)	129(23)
C(27)	-482(16)	3084(17)	2316(11)	79(14)
C(28)	1267(33)	3495(16)	3221(6)	88(13)
C(29)	2396(30)	3782(12)	2190(9)	91(14)
C(30)	1873(22)	-113(14)	3304(10)	79(14)
C(31)	3671(38)	-303(13)	2348(8)	90(15)
C(32)	4857(36)	321(21)	3320(17)	179(27)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

*Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (1a)* [20,23,24]. 50.20 g (0.300 mol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und 30.94 g (0.300 mol) Benzonitril in 150 ml Ether liefern 51.1 g (63%) **1a**. Schmp. 64–69 °C. Gef.: C, 58.2; H, 8.4; N, 10.8.  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{LiN}_2\text{Si}_2$  (270.45) ber.: C, 57.7; H, 8.6; N, 10.4%. IR: 1253 st, 1240 st, 1177 m, 1002 m, 973 st, 970 m, 843 sst, 787 st, 754 st, 728 st, 702 st, 683 st, 678 sh, 600 m, 552 st  $\text{cm}^{-1}$ . FI-MS:  $m/z$  540 ( $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{Li}]_2 = M$ , 4%), 437 ( $M - \text{PhCN}$ , 29), 334 ( $M - 2\text{PhCN}$ , 4), 264 ( $\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 100), 161 ( $\text{PhCNSiMeH}$ , 20), 103 ( $\text{PhCN}$ , 100). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  7.00–7.40 (m, 5H, Ph), 0.12 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

*Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methylbenzamidinat (1b)*. Aus 68.37 g (0.409 mol)  $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$  und 47.80 g (0.409 mol) 4-Tolunitril in 200 ml Ether erhält man 94.7 g (72%) **1b**. Schmp. 83–86 °C. Gef.: C, 61.3; H, 8.8; N, 9.1.  $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{LiN}_2\text{Si}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$  (321.54) ber.: C, 59.8; H, 9.4; N, 8.7%. IR: 1604 m, 1237 sst, 1091 m, 1057 m, 1002 sst, 977 st, 882 st, 840 sst, 747 st, 723 m, 660 m, 600 m, 548 m, 476 st, 398 m. MS:  $m/z$  278 ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 10%), 263 ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSi-$

Tabelle 7

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **7**

U(1)–Cl(1)	254.4(8)	U(1)–Cl(2)	254.2(9)
U(1)–N(1)	241.4(19)	U(1)–N(2)	244.9(19)
U(1)–N(3)	249.2(19)	U(1)–N(4)	240.5(20)
Si(1)–N(1)	170.9(22)	Si(2)–N(2)	173.3(22)
Si(3)–N(3)	173.2(21)	Si(4)–N(4)	171.1(23)
N(1)–C(1)	139.8(35)	N(2)–C(1)	133.9(35)
N(3)–C(11)	136.9(34)	N(4)–C(11)	134.5(36)
Cl(1)–U(1)–Cl(2)	99.0(3)	Cl(1)–U(1)–N(1)	140.6(6)
Cl(2)–U(1)–N(1)	99.3(5)	Cl(1)–U(1)–N(2)	87.2(5)
Cl(2)–U(1)–N(2)	90.6(5)	N(1)–U(1)–N(2)	58.0(7)
Cl(1)–U(1)–N(3)	104.8(5)	Cl(2)–U(1)–N(3)	83.9(5)
N(1)–U(1)–N(3)	111.7(7)	N(2)–U(1)–N(3)	167.4(7)
Cl(1)–U(1)–N(4)	88.5(5)	Cl(2)–U(1)–N(4)	141.6(5)
N(1)–U(1)–N(4)	98.1(7)	N(2)–U(1)–N(4)	127.4(7)
N(3)–U(1)–N(4)	57.9(6)	U(1)–N(1)–C(1)	90.9(14)
U(1)–N(2)–C(1)	90.9(15)	U(1)–N(3)–C(11)	87.6(15)
U(1)–N(4)–C(11)	91.8(15)	N(1)–C(1)–N(2)	119.0(24)
N(1)–C(1)–C(2)	119.2(22)	N(2)–C(1)–C(2)	121.8(24)
N(3)–C(11)–N(4)	121.9(22)		



Tabelle 8

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von 9

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Th	2238(1)	8621(1)	8189(1)	45(1)
Cl(1)	174(6)	9508(3)	8083(2)	86(2)
Cl(2)	1110(7)	7570(3)	8704(2)	85(2)
N(1)	2818(16)	9322(8)	8959(4)	59(5)
N(2)	4446(13)	8655(8)	8573(5)	55(4)
Si(1)	1870(6)	9872(4)	9361(2)	85(2)
C(1)	250(3)	9372(22)	9452(11)	149(17)
C(2)	2650(34)	10056(16)	9985(8)	113(11)
C(3)	1605(35)	10758(14)	9034(10)	127(13)
Si(2)	5978(6)	8197(3)	8415(2)	74(2)
C(4)	7226(27)	8109(17)	8896(10)	118(11)
C(5)	5411(28)	7290(12)	8222(10)	103(10)
C(6)	6722(26)	8708(14)	7891(8)	97(9)
C*	4040(16)	9043(9)	8960(6)	52(5)
C(11)	4963(19)	9149(10)	9417(6)	59(6)
C(12)	5814(21)	9760(10)	9446(6)	61(6)
C(13)	6662(22)	9858(12)	9863(7)	72(7)
C(14)	6661(24)	9342(9)	10242(6)	70(7)
C(15)	5802(25)	8738(11)	10214(7)	79(8)
C(16)	4959(19)	8650(11)	9797(6)	66(6)
C(2*)	5995(25)	10303(13)	9050(7)	79(8)
F921)	6626(27)	10855(10)	9159(6)	175(10)
F(22)	4798(27)	10642(16)	8982(14)	252(19)
F(23)	6134(50)	10104(10)	8650(6)	260(25)
C(4*)	7513(34)	9487(12)	10683(7)	97(11)
F(41)	6789(25)	9494(11)	11091(5)	154(9)
F(42)	8303(23)	8940(11)	10761(7)	165(9)
F(43)	8125(27)	10087(10)	10665(6)	181(11)
C(6*)	4113(33)	7974(16)	9806(10)	103(11)
F(61)	2783(24)	8144(12)	9802(11)	175(11)
F(62)	4110(31)	7593(11)	9395(7)	181(13)
F(63)	4270(25)	7547(10)	10164(7)	168(10)
N(1')	1981(16)	7735(7)	7482(5)	58(5)
N(2')	2874(18)	8871(7)	7346(5)	59(5)
Si(1')	1286(6)	6853(3)	7400(2)	68(2)
C(1')	1950(35)	10140(13)	6719(9)	116(12)
C(2')	4769(41)	9668(16)	6670(13)	148(17)
C(3')	3692(29)	10298(11)	7632(8)	91(9)
Si(2')	3329(7)	9722(3)	7081(2)	74(2)
C(4')	2316(30)	6218(11)	7785(8)	100(10)
C(5')	1278(29)	6491(12)	6768(8)	101(10)
C(6')	-520(25)	6894(14)	7600(9)	98(10)
C''	2459(18)	8225(8)	7164(5)	53(6)
C(11')	2392(20)	8097(9)	6602(6)	59(6)
C(12')	3529(21)	7808(10)	6369(6)	63(6)
C(13')	3459(27)	7642(11)	5855(6)	79(8)
C(14')	2292(25)	7790(11)	5600(6)	72(7)
C(15')	1227(27)	8065(12)	5831(7)	85(9)
C(16')	1215(24)	8247(12)	6325(7)	79(8)
C(2'')	4795(22)	7566(12)	6623(7)	70(7)
F(21')	5834(20)	7554(22)	6357(7)	227(17)
F(22')	4677(22)	6883(11)	6798(10)	176(11)

Tabelle 8 (fortsetzung)

	x	y	z	$U_{eq}^a$
F(23')	5113(19)	7954(12)	7013(6)	144(8)
C(4'')	2268(45)	7553(17)	5056(9)	116(13)
F(41')	1791(58)	6924(11)	5014(5)	350(35)
F(42')	3392(28)	7638(21)	4833(6)	216(17)
F(43')	1393(24)	7942(12)	4802(5)	152(10)
C(6'')	-87(24)	8477(15)	6531(9)	92(10)
F(61')	-1004(18)	7971(11)	6523(8)	144(9)
F(62')	-637(21)	9018(11)	6243(7)	161(9)
F(63')	-62(14)	8772(10)	6980(5)	118(7)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

Me<sub>2</sub>)H, 3), 146 (Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>, 99), 117 (MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 100), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 51). <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.62, 7.38 (m, je 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7.18 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.39 (q, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.18 (m, 3H, Me), 1.11 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 0.03 (s, 18H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

*Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinat (1c)*. 32.96 g (0.197 mol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 26.23 g (0.197 mol) 4-Methoxybenzonnitril ergeben 48.5 g (82%) **1c**. Schmp. 138–140 °C. Gef.: C, 55.6; H, 8.0; N, 9.2. C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>LiN<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub> (300.48) ber.: C, 56.0; H, 8.4; N, 9.3%. IR: 1608 m, 1513 st, 1497 sst, 1342 st, 1230 st, 1180 m, 1032 m, 964 m, 835 sst, 746 m, 620 m. MS: *m/z* 294 (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H, 63%), 279 (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)(NSiMe<sub>2</sub>)H, 38), 206 (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CNSiMe<sub>3</sub>, 18), 146 (Si<sub>2</sub>Me<sub>6</sub>, 100), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 65). <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): δ 7.30 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6.90 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.81 (s, 3H, MeO), -0.15–0.07 (m, 18H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

*Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinat (1d)*. Aus 22.39 g (0.134 mol) LiN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 22.41 g (0.134 mol) 4-Trifluormethylbenzonnitril erhält

Tabelle 9

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel von **9**

Th–Cl(1)	262.0(6)	Th–Cl(2)	262.1(6)
Th–N(1)	251.4(13)	Th–N(2)	241.8(13)
Th–O*	285.0(16)	Th–N(1')	251.9(13)
Th–N(2')	241.5(13)	Th–C''	288.1(14)
N(1)–C*	131.2(22)	N(2)–C*	132.8(20)
N(1')–C''	132.9(20)	N(2')–C''	134.1(20)
Cl(1)–Th–Cl(2)	100.3(2)	Cl(1)–Th–N(1)	87.4(4)
Cl(2)–Th–N(1)	91.6(3)	Cl(1)–Th–N(2)	137.3(4)
Cl(2)–Th–N(2)	100.0(4)	N(1)–Th–N(2)	54.9(5)
Cl(1)–Th–N(1')	103.5(4)	Cl(2)–Th–N(1')	83.8(3)
N(1)–Th–N(1')	168.7(5)	N(2)–Th–N(1')	115.7(5)
Cl(1)–Th–N(2')	89.0(4)	Cl(2)–Th–N(2')	138.8(3)
N(1)–Th–N(2')	129.1(5)	N(2)–Th–N(2')	99.6(5)
N(1')–Th–N(2')	55.0(4)	Cl(1)–Th–C''	96.2(4)
Cl(2)–Th–C''	111.2(3)	N(1)–Th–C''	155.7(5)
N(2)–Th–C''	110.6(5)	N(1')–Th–C''	27.5(4)
N(2')–Th–C''	27.6(4)	N(1)–C*–N(2)	119.1(14)
N(1')–C''–N(2')	117.4(13)		

man 34.0 g (75%) **1d** vom Schmp. 120 °C. Gef.: C, 48.3; H, 6.7; N, 8.3.  $C_{14}H_{22}F_3LiN_2Si_2$  (338.08) ber.: C, 49.7; H, 6.5; N, 8.3%. IR: 1612 m, 1515 m, 1490 sst, 1321 sst, 1242 sst, 1155 sst, 1129 sst, 1104 sst, 1062 sst, 1020 m, 975 sst, 855 sst, 832 sst, 747 sst, 680 m, 670 m, 617 m, 585 m  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  332 ( $CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2H$ , 51%), 317 ( $CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)(NSiMe_2)H$ , 23), 171 ( $Me_3SiNCNSiMe_2$ , 88), 73 ( $SiMe_3$ , 100).  $^1H$ -NMR:  $\delta$  7.34 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 7.13 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), -0.16 (s, 18H,  $SiMe_3$ ) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -62.2 (s) ppm.

### (2) Darstellung der Natrium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinate **2a,c,d**

Die angegebene Menge  $NaN(SiMe_3)_2$  wird in Ether gelöst und die Lösung, wenn nötig, filtriert. Unter kräftigem Rühren wird das Benzonitril-derivat unverdünnt zugegeben. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Dabei fällt **2a** direkt in reiner Form an. Andernfalls wird der Rückstand mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet (**2c**) oder aus n-Hexan umkristallisiert (**2d**). Die Salze **2a** und **2d** bilden farblose, kristalline Feststoffe; **2c** wird als grauweisses Pulver erhalten.

*Natrium-N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (**2a**). 55.01 g (0.300 mol)  $NaN(SiMe_3)_2$  und 30.94 g (0.300 mol) Benzonitril in 200 ml Ether ergeben 95.1 g (98%) **2a**. Schmp. 76 °C. Gef.: C, 56.3; H, 8.9; N, 8.0.  $C_{13}H_{23}N_2NaSi_2 \cdot \frac{1}{2}Et_2O$  (323.56) ber.: C, 55.7; H, 8.7; N, 8.7%. IR: 1252 st, 1237 st, 1091 m, 1067 m, 1018 m, 970 st, 850 st, 756 st, 702 m  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  264 ( $PhC(NSiMe_3)_2H$ , 4%), 249 ( $PhC(NSiMe_3)(NSiMe_2)H$ , 2), 146 ( $Si_2Me_6$ , 100), 103 ( $PhCN$ , 70), 73 ( $SiMe_3$ , 59).  $^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta$  6.90–7.44 (m, 5H, Ph), 3.25 (q, 2H,  $CH_3CH_2O$ ), 1.00 (t, 3H,  $CH_3CH_2O$ ), -0.15–0.13 (m, 18H,  $SiMe_3$ ) ppm.

*Natrium-N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinat (**2c**). Aus 34.22 g (0.188 mol)  $NaN(SiMe_3)_2$  und 24.90 g (0.188 mol) 4-Methoxybenzonitril in 120 ml Ether werden 42.2 g (71%) **2c** vom Schmp. 116–119 °C isoliert. Gef.: C, 52.4; H, 8.0; N, 8.5.  $C_{14}H_{25}N_2NaOSi_2$  (316.53) ber.: C, 53.1; H, 8.0; N, 8.6%. IR: 1650 m, 1603 m, 1505 st, 1488 st, 1243 st, 1168 m, 961 m, 829 sst, 746 m  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  294 ( $MeOC_6H_4C(NSiMe_3)_2H$ , 20%), 279 ( $MeOC_6H_4C(NSiMe_3)(NSiMe_2)H$ , 12), 206 ( $MeOC_6H_4CNSiMe_3$ , 6), 146 ( $Si_2Me_6$ , 55), 73 ( $SiMe_3$ , 100).  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ ): 7.72 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 6.93 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 3.81 (s, 3H, MeO), 0.09 (s, 9H,  $SiMe_3$ ), -0.08 (s, 9H,  $SiMe_3$ ) ppm.

*Natrium-N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinat (**2d**). 24.6 g (0.134 mol)  $NaN(SiMe_3)_2$  und 23.0 g (0.134 mol) 4-Trifluormethylbenzonitril in 120 ml Ether liefern 50.4 g (89%) **2d** vom Schmp. 114 °C (Zers.). Gef.: C, 48.6; H, 6.8; N, 6.7.  $C_{14}H_{22}F_3N_2NaSi_2 \cdot Et_2O$  (419.13) ber.: C, 47.4; H, 6.2; N, 7.9%. IR: 1659 st, 1612 st, 1500 sst, 1320 m, 1252 st, 1239 st, 1160 st, 1122 sst, 1100 st, 1062 st, 1016 m, 972 st, 840 sst, 752 st, 619 st, 509 st  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  332 ( $CF_3C_6H_4C(NSiMe_3)_2H$ , 14%), 259 ( $CF_3C_6H_4CN_2SiMe_3$ , 20), 171 ( $Me_3SiNCNSiMe_2$ , 48), 146 ( $Si_2Me_6$ , 100), 73 ( $SiMe_3$ , 43).  $^1H$ -NMR:  $\delta$  7.43 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 7.12 (m, 2H,  $C_6H_4$ ), 3.20 (q, 4H,  $CH_3CH_2O$ ), 1.12 (t, 6H,  $CH_3CH_2O$ ), -0.03 (s, 18H,  $SiMe_3$ ) ppm.  $^{19}F$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  -61.9 (s) ppm.

### (3) Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-tris(trifluormethyl)benzamidinat (**3**)

Zu 10.0 g (35.5 mmol) 1,3,5-Tris(trifluormethyl)benzol in 100 ml Ether tropft man 23.1 ml einer n-Butyllithium-Lösung (1.54 N in n-Hexan) so rasch zu, dass der Ether leicht siedet. Zur Vervollständigung der Lithiierung lässt man noch 6 h bei

Raumtemperatur rühren [37]. Die so erhaltene Lösung von  $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Li}$  wird in einen Tropftrichter überführt und tropfenweise zu 6.6 g (35.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNCN-SiMe}_3$  in 50 ml Ether zugegeben. Der Ansatz wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der geringe Rückstand mit 20 ml Ether gewaschen. Eindampfen im Vakuum liefert einen öligen, hellbraunen Rückstand. Durch Umkristallisieren aus wenig warmem n-Hexan erhält man 15.3 g (91%) **3** in Form von grossen, farblosen Kristallen. Schmp.:  $165^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 40.5; H, 4.5; N 5.8.  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{F}_9\text{LiN}_2\text{Si}_2$  (474.02) ber.: C, 40.5; H, 4.2; N, 5.9%. IR: 1672 m, 1519 m, 1280 sst, 1250 m, 1202 sst, 1195 m, 1150 sst, 914 m, 839 sst, 682  $\text{m cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  468 ( $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 11%), 399 ( $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 84), 171 ( $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_2$ , 28), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.93 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ),  $-0.10$  (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$   $-57.8$  (s, 6F, *o*- $\text{CF}_3$ ),  $-62.9$  (s, 3F, *p*- $\text{CF}_3$ ) ppm.

(4) *Lithium-N,N'-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-trimethylbenzamidinat (4)*

Zu 3.3 g (26.2 mmol) Mesityllithium in 100 ml Ether tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 4.88 g (26.2 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_3$  in 100 ml Ether. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird vom Ungelösten abfiltriert. Eindampfen im Vakuum liefert **4** als blassgelben Feststoff vom Schmp.  $95^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 7.8 g (85%). Gef.: C, 58.3; H, 8.7; N, 8.3.  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{LiN}_2\text{Si}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{Et}_2\text{O}$  (349.11) ber.: C, 61.9; H, 9.7; N, 8.0%. IR: 1655 st, 1242 sst, 984 m, 835 sst, 753 st  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  306 ( $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 10%), 291 ( $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2)\text{H}$ , 35), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ : 6.74 (s, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 3.25 (q, 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.39 (s, 6H, *o*-Me), 2.14 (s, 3H, *p*-Me), 1.07 (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 0.15 (s, 18H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

(5) *Darstellung der Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uran(IV)dichloride (5b,c)*

Zur Lösung der angegebenen Menge  $\text{UCl}_4$  in 70 ml THF tropft man innerhalb von 15 min eine Lösung von **1b** bzw. **1c** in 50 ml THF und lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig abgezogen und der Rückstand mit 80 ml Toluol extrahiert. Man filtriert durch eine dünne Schicht Celite, um ausgefallenes  $\text{LiCl}$  zu entfernen. Eindampfen im Vakuum und Waschen des Rückstands mit 40 ml n-Hexan liefert ein hellbraunes (**5b**) bzw. hellgrünes (**5c**), sehr luftempfindliches Pulver.

*Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methylbenzamidinato]dichlorouran(IV) (5b)*. Aus 2.09 g (5.5 mmol)  $\text{UCl}_4$  und 3.54 g (11.0 mmol) **1b** erhält man 1.64 g (34%) **5b**, das sich bei  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  zersetzt. Gef.: C, 37.4; H, 5.6; N, 6.7.  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{U}$  (864.02) ber.: C, 38.9; H, 5.8; N, 6.5%. IR: 1583 st, 1567 m, 1248 st, 978 st, 928 m, 900 st, 840 sst, 762 st, 716 m, 450  $\text{m cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  278 ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 11%), 205 ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CNH}(\text{SiMe}_3)$ , 45), 146 ( $\text{Si}_2\text{Me}_6$ , 49), 117 ( $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{CN}$ , 18), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 65).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  13.56 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 9.80 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4.00 (s, 6H, Me),  $-0.96$  (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

*Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato]dichlorouran(IV) (5c)*. 2.66 g (7.0 mmol)  $\text{UCl}_4$  und 4.21 g (14.0 mmol) **1c** liefern 4.89 g (78%) **5c**. Schmp. ca  $135^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 39.2; H, 5.8; N, 6.0.  $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Si}_4\text{U}$  (896.01) ber.: C, 37.5; H, 5.6; N, 6.3%. IR: 1610 st, 1514 m, 1413 st, 1295 st, 1248 sst, 1377 m, 1036 m, 998 m, 980 st, 846 sst, 763 st, 734 m, 698 m, 643 m, 636 m, 627  $\text{m cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  294 ( $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2\text{H}$ , 45%), 279 ( $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)(\text{NSiMe}_2)\text{H}$ , 30), 221 ( $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{CNH}(\text{NSiMe}_3)$ , 69), 146 ( $\text{Si}_2\text{Me}_6$ , 98), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :

$\delta$  13.17 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 9.30 (d, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.48 (s, 6H, MeO), -1.34 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

(6) *Darstellung der Tris[N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]uranchloride (6b–d)*

Die angegebene Menge UCl<sub>4</sub> wird in 70 ml THF gelöst. Unter Rühren wird das Lithiumbenzamidinat, gelöst in 80 ml THF, innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 50–100 ml Toluol extrahiert und durch eine dünne Schicht Celite filtriert. Erneutes Eindampfen und Waschen des Rückstands mit 50 ml n-Hexan liefert ein braunes (**6b**) bzw. hellgrünes (**6c,d**) Kristallpulver. Besonders reine Produkte können durch Umkristallisieren aus wenig Benzol oder Toluol/n-Hexan erhalten werden. Bei Verwendung der Natriumsalze **2a,c,d** werden vergleichbare Ausbeuten erhalten.

*Tris[N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methylbenzamidinato]chlorouran(IV) (6b)*. 1.99 g (5.3 mmol) UCl<sub>4</sub> und 5.06 g (15.8 mmol) **1b** ergeben 2.02 g (35%) **6b**, das sich ab ca. 240 °C zersetzt. Gef.: C, 44.8; H, 6.7; N, 7.5. C<sub>42</sub>H<sub>75</sub>ClN<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>U (1106.10) ber.: C, 45.6; H, 6.8; N, 7.6%. IR: 1403 st, 1306 m, 1243 st, 975 st, 925 m, 840 sst, 760 st, 710 m cm<sup>-1</sup>. MS: *m/z* 1104 (*M*, 26%), 827 ([MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>UCl, 26), 549 ([MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]UCl, 9), 277 (MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6), 190 (MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CNSiMe<sub>3</sub>, 76), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR: 12.80 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 9.03 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3.60 (s, 9H, Me), 1.30 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), -2.95 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

*Tris[N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-methoxybenzamidinato]chlorouran(IV) (6c)*. Aus 2.00 g (5.3 mmol) UCl<sub>4</sub> und 4.75 g (15.8 mmol) **1c** können 4.44 g (73%) **6c** isoliert werden. Schmp. 270–275 °C. Gef.: C, 43.2; H, 6.8; N, 7.4. C<sub>42</sub>H<sub>75</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>U (1154.10) ber.: C, 43.7; H, 6.6; N, 7.3%. IR: 1607 m, 1509 m, 1408 st, 1288 m, 1243 sst, 1172 m, 974 st, 879 st, 838 sst, 758 m, 712 m cm<sup>-1</sup>. MS: *m/z* 1152 (*M*, 14%), 859 ([MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>UCl, 17), 566 ([MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]UCl, 5), 293 (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 8), 133 (MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 25), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  12.85 (m, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 8.85 (d, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4.38 (s, 9H, MeO), 1.37 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), -2.90 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>) ppm.

*Tris[N,N'-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethylbenzamidinato]chlorouran(IV) (6d)*. 1.50 g (3.9 mmol) UCl<sub>4</sub> und 4.01 g (11.9 mmol) **1d** liefern 2.82 g (57%) **6d** vom Schmp. 175 °C. Gef.: C, 36.2; H, 4.9; N, 6.5. C<sub>42</sub>H<sub>66</sub>ClF<sub>9</sub>N<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>U (1266.88) ber.: C, 39.8; H, 5.2; N 6.6%. IR: 1425 st, 1322 sst, 1255 m, 1242 sst, 1190 m, 1170 st, 1135 sst, 1108 st, 1065 sst, 969 sst, 840 sst, 779 sst, 758 m, 705 m cm<sup>-1</sup>. MS: *m/z* 1266 (*M*, 18%), 935 ([CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>UCl, 20), 603 ([CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(NSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]UCl, 4), 259 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>, 2), 244 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CNSiMe<sub>3</sub>, 32), 171 (CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, 10), 73 (SiMe<sub>3</sub>, 100). <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  9.34 (m, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1.06 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>), -3.04 (s, 27H, SiMe<sub>3</sub>) ppm. <sup>19</sup>F-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  -61.2 (s) ppm.

(7) *Bis[N,N'-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-tris(trifluormethyl)benzamidinato]dichlorouran(IV) (7)*

Zu 1.00 g (2.6 mmol) UCl<sub>4</sub> in 40 ml THF gibt man eine Lösung von 2.49 g (5.3 mmol) **3** in 40 ml THF und lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Der Ansatz wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Nach sorgfältiger Filtration wird erneut eingedampft und das Rohprodukt aus heissem n-Hexan umkristallisiert. Man erhält 2.1 g (65%) **7** in Form von gelben, verfilzten Nadeln. Schmp. 215 °C. Gef.: C, 29.2; H, 3.8; N, 3.3. C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>18</sub>N<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>U (1243.09) ber.: C, 30.9; H, 3.2; N, 4.5%. IR: 1675 m, 1632 m, 1587 m, 1300 sst, 1280 sst, 1255

sst, 1202 sst, 1152 sst, 1100 m, 960 sst, 918 sst, 840 sst, 800 m, 760 m, 685 st, 602 st, 528 st, 425 m, 390 m  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  1243 (*M*, 26%), 1224 (*M* - F, 8), 171 ( $\text{Me}_3\text{SiNCNSiMe}_2$ , 5), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  10.78 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), -3.53 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -52.8 (s, 12F, *o*- $\text{CF}_3$ ), -61.2 (s, 6F, *p*- $\text{CF}_3$ ) ppm.

(8) *Bis*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-trimethylbenzamidinato]dichlorouran(IV) (8)

3.00 g (7.9 mmol)  $\text{UCl}_4$  und 4.93 g (15.8 mmol) **4** werden in 150 ml THF gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand mit 60 ml Toluol versetzt und filtriert. Man dampft das Filtrat zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 100 ml *n*-Hexan auf und filtriert erneut, um geringe Mengen  $\text{LiCl}$  zu entfernen. Der Filtrerrückstand wird mit  $2 \times 50$  ml *n*-Hexan gewaschen. Eindampfen im Vakuum ergibt 3.8 g (60%) eines gelbgrünen Pulvers vom Schmp.  $120^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 40.8; H, 6.2; N, 5.9.  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{U}$  (919.27) ber.: C, 41.8; H, 6.3; N, 6.1%. IR: 1612 m, 1565 sst, 1249 sst, 1105 m, 974 st, 940 m, 919 m, 840 sst, 760 st, 752 st, 700 m, 660 m, 629 m, 445 sst  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  919 (*M*, 2%), 614 ( $[\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{UCl}_2$ , 1), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  9.75 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 7.42 (s, 12H, *o*-Me), 4.22 (s, 6H, *p*-Me), -2.65 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.

(9) *Bis*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-2,4,6-tris(trifluormethyl)benzamidinato]dichlorothorium(IV) (9)

Zu einer Suspension von 1.0 g (2.7 mmol)  $\text{ThCl}_4$  in 50 ml THF tropft man unter Rühren 2.54 g (5.4 mmol) **3**, gelöst in 30 ml THF. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelbraun. Man lässt 48 h bei Raumtemperatur rühren, dampft im Vakuum zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand mit 50 ml Toluol. Abfiltrieren des  $\text{LiCl}$  und erneutes Eindampfen liefert ein bräunliches, öliges Rohprodukt, das aus 50 ml *n*-Hexan umkristallisiert wird. Es werden 1.90 g (57%) lange, farblose Nadeln von **8** isoliert. Schmp.  $195^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 28.3; H, 3.5; N, 4.5.  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Th}$  (1237.10) ber.: C, 31.0; H, 3.3; N, 4.5%. IR: 1300 st, 1285 sst, 1259 st, 1200 sst, 1145 sst, 1104 m, 965 st, 920 st, 840 sst, 805 m, 762 m, 702 st, 689 st, 609 st, 532 st, 432 m, 393 m  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  956 (*M* -  $(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$ , 1%), 770 ( $[(\text{CF}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]\text{ThCl}_2$ , 1), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 50), 69 ( $\text{CF}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.85 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2$ ), 0.02 (s, 36H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -56.9 (s, 12F, *o*- $\text{CF}_3$ ), -63.2 (s, 6F, *p*- $\text{CF}_3$ ) ppm.

(10) *Tris*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)-4-trifluormethyl-benzamidinato]chlorothorium(IV) (10)

Zu einer Suspension von 1.0 g (2.7 mmol)  $\text{ThCl}_4$  in 50 ml THF tropft man 2.84 g (8.0 mmol) **1d**, gelöst in 30 ml THF. Dabei färbt sich der Ansatz rotbraun. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab, gibt 50 ml Toluol zum Rückstand und rührt 24 h bei  $80^\circ\text{C}$ , um die Reaktion zu vervollständigen. Man filtriert von einem grauen Niederschlag ab, dampft das Filtrat zur Trockne ein und extrahiert das Rohprodukt mit 50 ml *n*-Hexan. Nach erneuter Filtration wird das klare, hellbraune Filtrat mehrere Tage bei  $0^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Dabei bilden sich 1.26 g (38%) farblose Kristalle von **10**. Schmp. ca.  $250^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 39.7; H, 5.5; N, 5.7.  $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{ClF}_9\text{N}_6\text{Si}_6\text{Th}$  (1260.91) ber.: C, 40.0; H, 5.3; N, 5.7%. IR: 1554 m, 1394 m, 1321 st, 1132 st, 1067 st, 977 m, 927 m, 845 sst,

760  $\text{m cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  1261 ( $M$ , 2%), 1246 ( $M - \text{CH}_3$ , 2), 930 ( $[\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{ThCl}$ , 30), 331 ( $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NSiMe}_3)_2$ , 6), 171 ( $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , 25), 73 ( $\text{SiMe}_3$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.31 (s, 12H,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 0.25 (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ), 0.06 (s, 27H,  $\text{SiMe}_3$ ) ppm.  $^{19}\text{F-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  -62.5 (s) ppm.

#### Röntgenstrukturbestimmungen [57\*]

Datensammlung: Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer (6a,6d,7) und Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer (9), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$  71.069 Å), Graphitmonochromator, semiempirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: SHELXS-86 [58]. Verfeinerung: SHELX-76 [59]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

**6a.**  $\text{C}_{39}\text{H}_{69}\text{ClN}_6\text{Si}_6\text{U}$  (1064.02), rhomboedrisch, Raumgruppe  $R3$ , Gitterkonstanten:  $a = b$  1541.0(2),  $c$  2294.4(5) pm (Hexagonale Aufstellung),  $V$  4.7185  $\text{nm}^3$ ,  $D_{\text{ber.}}$  1.123  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $Z = 3$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  2.63  $\text{mm}^{-1}$ ,  $T$  23°C. 2079 unabhängige Reflexe, davon 1834 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $2\theta_{\text{max}}$  45°,  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.067$  ( $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.008F^2$ ). Da die Raumgruppe  $R3$  kein Symmetrieelement besitzt, das eine Spiegelung des Moleküls vornimmt, befindet sich im Kristall nur ein Enantiomer. Um die absolute Konfiguration des Moleküls zu bestimmen, wurden die Vorzeichen der  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Koordinaten vertauscht, um die entgegengesetzte Konfiguration zu erzeugen. Beide Koordinatensätze sowie ihre anisotropen Temperaturfaktoren wurden anschliessend verfeinert. Der Koordinatensatz 1 lieferte einen  $R$ -Wert von 0.068. Mit dem Koordinatensatz 2 wurde ein deutlich schlechterer  $R$ -Wert erzielt (0.095). Diese Differenz beweist, dass die Konfiguration des 1. Datensatzes (Fig. 1) die Richtige ist.

**6d.**  $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{ClF}_9\text{N}_6\text{Si}_6\text{U}$  (1266.88), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Gitterkonstanten:  $a$  1139.3(2),  $b$  1302.5(3),  $c$  2027.5(4) pm,  $\alpha$  99.97(2),  $\beta$  91.17(2),  $\gamma$  102.94(2)°,  $V$  2.8825  $\text{nm}^3$ ,  $D_{\text{ber.}}$  1.461  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  2.90  $\text{mm}^{-1}$ ,  $T$  23°C, 10211 unabhängige Reflexe, davon 8535 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $2\theta_{\text{max}}$  45°.  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.047$ ,  $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0008F^2$ .

**7.**  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{N}_4\text{Si}_4\text{U}$  (1243.09), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , Gitterkonstanten:  $a$  987.7(5),  $b$  1818.9(12),  $c$  2690.2(15) pm,  $V$  4.8330  $\text{nm}^3$ ,  $D_{\text{ber.}}$  1.710  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  3.49  $\text{mm}^{-1}$ ,  $T$  23°C, 3582 unabhängige Reflexe, davon 2331 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $2\theta_{\text{max}}$  45°,  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.051$ ,  $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0008F^2$ .

**9.**  $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{N}_4\text{Si}_4\text{Th}$  (1237.96), orthorhombisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , Gitterkonstanten:  $a$  988.7(5),  $b$  1824.1(9),  $c$  2710.0(13) pm,  $V$  4.8874  $\text{nm}^3$ ,  $D_{\text{ber.}}$  1.682  $\text{g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$  3.46  $\text{mm}^{-1}$ ,  $T$  20°C, 8646 unabhängige Reflexe, davon 6372 mit  $F \geq 3\sigma(F)$ ,  $2\theta_{\text{max}}$  45°.  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.070$ ,  $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0008F^2$ .

#### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. Herbert W. Roesky für die grosszügige Förderung 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 wertvolle Chemikalienspende.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

## Literatur

- 1 T.J. Marks und I.L. Fragalà (Hrsg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.
- 2 T.J. Marks, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Vol. 3, S. 173 ff.
- 3 Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Uranium Suppl., Vol. E2, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1980.
- 4 T.J. Marks, A.M. Seyam und J.R. Kolb, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5529.
- 5 L. Doretto, P. Zanella, G. Faraglia und S. Faleschini, *J. Organomet. Chem.*, 43 (1972) 339.
- 6 J.D. Jamerson und J. Takats, *J. Organomet. Chem.*, 78 (1974) C23.
- 7 T.J. Marks, A.M. Seyam und W.A. Wachter, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 147.
- 8 J.M. Manriquez, P.J. Fagan und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 3939.
- 9 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6650.
- 10 A. Streitwieser, Jr. und U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7364.
- 11 G. Lugli, W. Marconi, A. Mazzei, N. Paladino und U. Pedretti, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 253.
- 12 H.W. Turner, R.A. Andersen, A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1221.
- 13 L. Syper, *Rocz. Chem.*, 47 (1973) 433.
- 14 T.V. Lubben, P.T. Wolczanski und G.D. Van Duyne, *Organometallics*, 3 (1984) 977.
- 15 M. Weidenbruch, H. Pesel, W. Peter und R. Steichen, *J. Organomet. Chem.*, 141 (1977) 9.
- 16 R.E. La Pointe, P.T. Wolczanski und J.F. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6382.
- 17 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313.
- 18 J.W. Lauher und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1729.
- 19 H.W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz und G.M. Sheldrick, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1403.
- 20 K. Dehnicke, C. Ergezinger, E. Hartmann, A. Zinn und K. Höslner, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) C1.
- 21 D. Fenske, E. Hartmann und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1611.
- 22 S. Maier, W. Hiller, J. Strähle, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1628.
- 23 E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1679.
- 24 W. Hiller, J. Strähle, A. Zinn und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 999.
- 25 M. Wedler, H.W. Roesky und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) C1.
- 26 A.R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 351.
- 27 R.T. Boeré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.
- 28 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 29 P.H. Dirstine und F.W. Bergstrom, *J. Org. Chem.*, 11 (1946) 55.
- 30 F.H. Rash, S. Boatman und C.R. Hauser, *Chem. Ind.*, (London), (1966) 1267.
- 31 F.H. Rash, S. Boatman und C.R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 32 (1967) 372.
- 32 E.M. Kaiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3659.
- 33 E.M. Kaiser und J.D. Petty, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 219.
- 34 D. Stalke, M. Wedler, F. Knösel und F.T. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 35 L. Birkhofer, A. Ritter und P. Richter, *Tetrahedron Lett.*, (1962) 195.
- 36 G.E. Carr, R.D. Chamber, T.F. Holmes und D.G. Parker, *J. Organomet. Chem.*, 325 (1987) 13.
- 37 M. Scholz, H.W. Roesky, D. Stalke, K. Keller und F.T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 73.
- 38 H.W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer und F.T. Edelmann, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3829.
- 39 M.P. Bigwood, P.J. Corvan und J.J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 7643.
- 40 J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, M. Lazraq und I. Satge, *Phosphorus Sulfur*, 31 (1987) 27.
- 41 P. Zanella, S. Faleschini, L. Doretto und G. Faraglia, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 353.
- 42 R.D. Ernst, W.J. Kennelly, C.S. Day, V.W. Day und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2656.
- 43 B. Kanellakopoulos, C. Aderhold und E. Dornberger, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 447.
- 44 R.D. Fischer in *Lit. [2]*, S. 277 ff.
- 45 C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1621.
- 46 J.D. Kildea, W. Hiller, B. Borgsen und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 889.
- 47 C. Ergezinger, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 1119.
- 48 E. Hey, C. Ergezinger und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 205.



- 49 C. Wong, T. Yen und T. Lee, *Acta Cryst.*, 18 (1965) 340.
- 50 R.E. Cramer und S. Roth, 44th ACS Northwest Regional Meeting, Reno/Nevada, 14.-16. Juni 1989.
- 51 A. Zalkin und D.H. Templeton, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 2560.
- 52 K. Mucker, G.S. Smith, Q. Johnson und R.E. Elson, *Acta Cryst.*, B 25 (1969) 2362.
- 53 C.R. Krüger und H. Niederprüm, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 143.
- 54 G. Fraenkel, S. Dayagi und S. Kobayashi, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 953.
- 55 J.A. Herrmann und J.F. Suttle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 143.
- 56 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 224.
- 57 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-54321, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 58 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Programm zur Strukturlösung, Göttingen, 1986.
- 59 G.M. Sheldrick, SHELX 76, University of Cambridge, 1976.