

## Actinidkomplexe mit Tripodliganden: Synthese und Struktur von $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$

Michael Wedler, John W. Gilje, Mathias Noltemeyer und Frank T. Edelmann \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstrasse 4,  
W-3400 Göttingen (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. Januar 1991)

### Abstract

The reaction of  $\text{UCl}_4$  with  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  (**1**) in THF yields the monosubstituted derivative  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$  (**2**). The coordinated THF molecule in **2** is easily removed under vacuum to give  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3$  (**3**).  $\text{ThCl}_4$  reacts with **1** to give the disubstituted product  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]_2\text{ThCl}_2$  (**4**). A mixed-ligand cyclopentadienyl uranium complex,  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{CpUCl}_2$  (**5**) is obtained by treatment of  $\text{CpUCl}_3(\text{THF})_2$  with **1**.

### Zusammenfassung

Die Reaktion von  $\text{UCl}_4$  mit  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  (**1**) in THF liefert das monosubstituierte Derivat  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$  (**2**). Das koordinierte THF-Molekül in **2** wird im Vakuum leicht abgegeben unter Bildung von  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3$  (**3**).  $\text{ThCl}_4$  reagiert mit **1** zum Disubstitutionsprodukt  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]_2\text{ThCl}_2$  (**4**). Ein gemischter Cyclopentadienyl-Uran-Komplex,  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{CpUCl}_2$  (**5**), wird durch Umsetzung von  $\text{CpUCl}_3(\text{THF})_2$  mit **1** erhalten.

### Einleitung

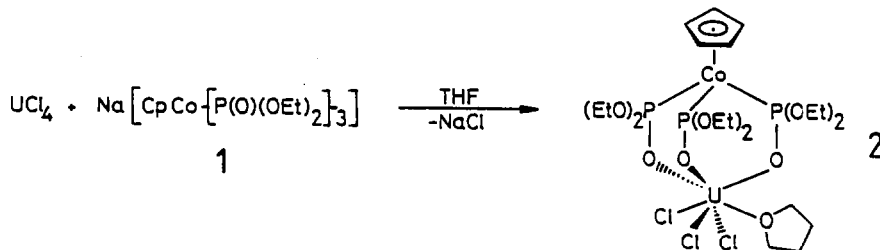
Das Hydrotris(pyrazol-1-yl)boratanion,  $[\text{HBpz}_3]^-$ , gehört zu den ersten Systemen, die bezüglich ihrer Ligandeneigenschaften dem Cyclopentadienidanion an die Seite gestellt wurden. Übergangsmetallkomplexe mit Pyrazolylboratliganden sind mittlerweile gut untersucht [1]. Auch dreiwertige Lanthanide bilden stabile homoleptische und heteroleptische Komplexe mit dem  $[\text{HBpz}_3]^-$ -Anion [2–5]. Zur Synthese von Uran(IV)- und Thorium(IV)derivaten wurde neben dem  $[\text{HBpz}_3]^-$ -Anion [6–8] auch das modifizierte, sterisch noch anspruchsvollere Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)boratanion verwendet, das in seinem Raumbedarf eher dem Pentamethylcyclopentadienylliganden vergleichbar ist. Die Komplexierung des Metalls erfolgt in der Regel über drei Stickstoff-Donoratome. So ermöglichte der

Hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)ligand die Synthese von Monosubstitutionsprodukten des Typs  $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]\text{MCl}_3(\text{THF})$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Th}$ ), die in den  $\text{Cp}^*$ -Derivaten  $\text{Cp}^*\text{MCl}_3(\text{THF})$  ( $\text{M} = \text{U}, \text{Th}$ ) ein Pendant haben [9].

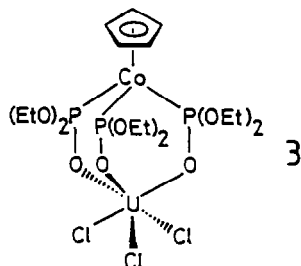
In ganz ähnlicher Weise sollte auch der von Kläui et al. beschriebene Sauerstoff-Tripodligand  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]^-$  monomere, neutrale Uran(IV)- oder Thorium(IV)komplexe bilden. Über die Übergangsmetallchemie dieses Liganden wurde in jüngster Zeit zusammenfassend referiert [10]. Bislang gibt es nur wenige Untersuchungen über Komplexe derartiger Tripodliganden mit *f*-Elementen. Die Synthese von Lanthanidkomplexen des Typs  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2\}_3]\text{Ln}^+\text{BX}_4^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ;  $\text{X} = \text{F}, \text{Ph}$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Pr}$ ) wurde 1977 von Kläui et al. beschrieben [11]. Auch bei Reaktionen im Molverhältnis 1:3 werden stets die kationischen Disubstitutionsprodukte gebildet. Der einzige vergleichbare Uran(IV)komplex enthält den zweizähligen Liganden  $[\text{CpNi}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]^-$ . Das Ammoniumsalz dieses Liganden reagiert mit  $\text{UCl}_4$  in THF-Lösung zur neutralen, homoleptischen Verbindung  $[\text{CpNi}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]\text{U}$ . Das Vorliegen eines achtfach koordinierten Urankomplexes konnte durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden [12]. Im Rahmen unserer Untersuchungen über *f*-Elementkomplexe mit sterischen Cyclopentadienyl-Äquivalenten haben wir das Reaktionsverhalten von  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  gegenüber  $\text{UCl}_4$  und  $\text{ThCl}_4$  untersucht.

### Präparative Ergebnisse

$\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  reagiert mit  $\text{UCl}_4$  (Molverhältnis 1:1) in THF schon bei Raumtemperatur rasch zu einer intensiv grün gefärbten Lösung. Aus der von  $\text{NaCl}$  befreiten und eingeeengten Reaktionslösung läßt sich durch Kristallisation bei  $-25^\circ\text{C}$  direkt leuchtend grünes  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$  (**2**) in 67% Ausbeute isolieren:

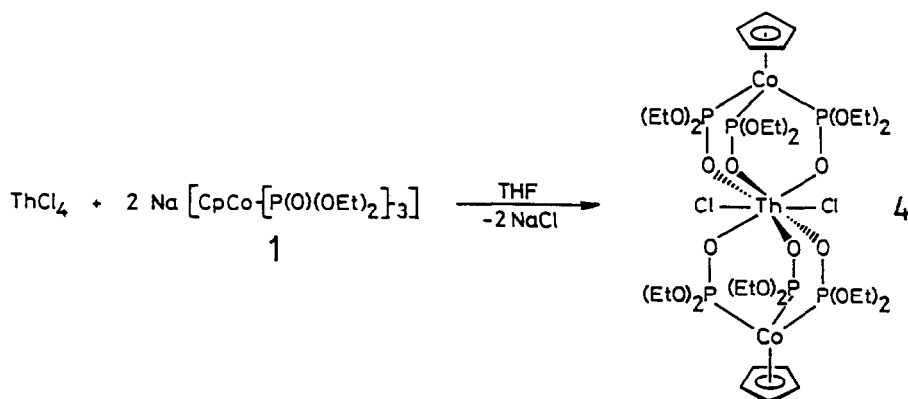


Das IR-Spektrum von **2** zeigt eine starke Bande bei  $1160\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\text{P}=\text{O}$ -Valenzschwingung der  $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ -Gruppen zuzuordnen ist [13]. Im Raumtemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigen zwei Multipletts bei  $\delta$  1.79 und 3.64 ppm das Vorliegen von THF an. Offenbar dissoziiert dieses in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung vollständig ab, denn die Signallagen entsprechen denen von freiem THF. Bei Aufbewahrung unter Schutzgas verwittern die transparenten, grünen Kristalle sehr rasch, da das THF nur locker an das Metall gebunden ist. Zum reinen solvatfreien Komplex  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3$  gelangt man durch Auflösen von **2** in Toluol und anschließendes Eindampfen im Vakuum. Waschen des Rückstands mit *n*-Hexan und gründliches Trocknen im Vakuum liefert **3** als mikrokristallines, gelbes Pulver.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich kein THF mehr nachweisen; die Resonanzsignale des



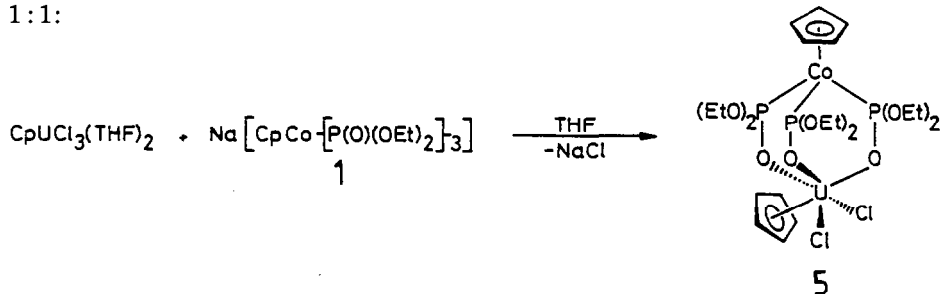
Tripodliganden bleiben dagegen unverändert. Im EI-Massenspektrum von **3** tritt bei  $m/z$  878 mit hoher Intensität das Molekülion auf.

Ein zu **2** analoger Thoriumkomplex konnte nicht erhalten werden. Die Umsetzung von **1** mit  $\text{ThCl}_4$  im Molverhältnis 1:1 führte zu einem Produktgemisch. Erst die Reaktion von  $\text{ThCl}_4$  mit zwei Äquivalenten **1** lieferte ein einheitliches Produkt:



Gelbes  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]_2\text{ThCl}_2$  (**4**) kann nach Abtrennen des mitentstandenen  $\text{NaCl}$  direkt aus der Reaktionslösung in reiner Form isoliert werden. Es ist auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Cycloalkanen gut löslich. Durch Umkristallisieren aus Cyclopentan erhält man leuchtend gelbe Einkristalle.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch läßt sich kein koordiniertes THF nachweisen. Im EI-Massenspektrum wird mit hoher Intensität das Fragment  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]_2\text{ThCl}$  ( $m/z$  1337) beobachtet. Weitere charakteristische Fragmente entstehen durch Abspaltung von  $\text{EtO}$ - und  $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$ -Einheiten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Darstellung eines gemischten Cyclopentadienyl-Tripod-Urankomplexes der Zusammensetzung  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{-CpUCl}_2$  (**5**). Eine zunächst durchgeführte Umsetzung von **2** mit  $\text{TICp}$  führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Die Darstellung von **5** gelang jedoch mit guter Ausbeute durch Reaktion des leicht zugänglichen  $\text{CpUCl}_3(\text{THF})_2$  [14] mit **1** im Molverhältnis 1:1:



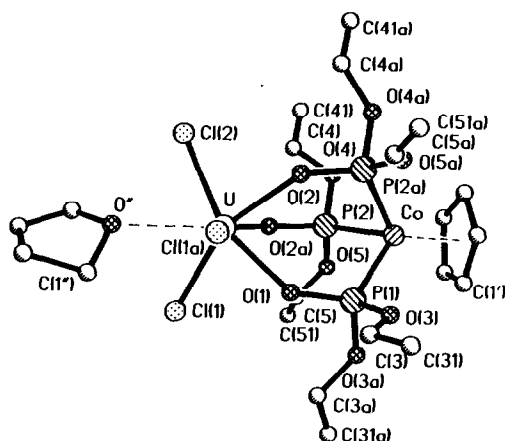


Fig. 1. Molekülstruktur von 2.

Der Komplex **5** ist gut löslich in Benzol, Toluol und THF. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Hexan lassen sich glänzende, grüne Einkristalle erhalten. Eine vergleichbare Verbindung,  $[\text{HBpz}_3]\text{CpUCl}_2$ , war bereits aus der Pyrazolylborat-chemie des Urans bekannt [14,15].

Tabelle 1

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

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}^a$
U	1153(1)	2500	1897(1)	59(1)
Cl(1)	1529(2)	898(3)	2892(3)	101(1)
Cl(2)	-163(3)	2500	1549(5)	109(3)
O(1)	2241(5)	2500	1434(8)	62(4)
O(2)	1171(3)	3506(5)	483(6)	67(3)
Co	2168(1)	2500	-1127(2)	56(1)
C(1')	3116(10)	2500	-1813(15)	91(9)
C(2')	2763(9)	3275(10)	-2154(11)	97(6)
C(3')	2153(7)	2031(10)	-2684(10)	94(6)
P(1)	2671(2)	2500	408(4)	63(2)
O(3)	3158(5)	3388(8)	472(7)	102(4)
C(3)	3325(9)	3910(14)	1338(19)	158(11)
C(31)	3775(10)	4649(14)	1208(18)	180(12)
P(2)	1462(2)	1402(2)	-642(3)	61(1)
O(4)	859(4)	1351(7)	-1464(7)	89(3)
C(4)	225(8)	959(16)	-1260(14)	148(10)
C(41)	-238(9)	899(17)	-1964(16)	191(13)
O(5)	1776(5)	393(6)	-767(8)	109(4)
C(5)	1814(15)	-324(15)	-189(22)	280(22)
C(51)	1881(9)	-1208(10)	-247(14)	132(9)
O''	578(6)	2500	3782(10)	92(5)
C(1'')	951(14)	2500	4751(24)	166(12)
C(2'')	60(16)	1861(22)	4049(23)	113(10)
C(3'')	-54(15)	2007(20)	5213(21)	108(9)
C(4'')	519(12)	2770(20)	5634(21)	102(10)

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

## Kristallstrukturanalyse von 2

Leuchtend grüne, stäbchenförmige Einkristalle wurden durch langsame Kristallisation aus THF erhalten. Obwohl die Kristalle äußerst leicht verwittern, gelang die Durchführung einer Kristallstrukturanalyse. Die Molekülstruktur von **2** ist in Fig. 1 gezeigt. Tab. 1 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Koordinationsgeometrie kann als capped-oktaedrisch beschrieben werden (Koordinationszahl 7 am Uran). Das zentrale Uranatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben von drei Chloratomen und drei Sauerstoffatomen des Tripodliganden. Der THF-Ligand überbrückt eine Dreiecksfläche dieses Oktaeders. Strukturell zeigt sich eine enge Verwandtschaft von **2** mit dem monosubstituierten Pyrazolylboratkomplex  $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$  [9,16]. Mit 266.1(5) pm sind die Uran-Chlor-Abstände in **2** um ca. 6 pm länger als in der Vergleichsverbindung. Signifikant länger ist auch der U–O-Abstand zum THF-Liganden (**2**: 262.2(13) pm;  $[\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_3]\text{UCl}_3(\text{THF})$ : 254.6(4) pm). Offenbar ist der Komplex sterisch schon so überfrachtet, daß der THF-Ligand geradezu aus dem Molekül herausgedrängt wird. Dies führt zu einer sehr langen Uran-Sauerstoff-Bindung und erklärt das außerordentlich leichte Verwittern der Kristalle unter Abgabe von THF.

## <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen

Ausgangspunkt für die Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2–5** ist das bei 250 MHz in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommene Spektrum von  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  [17–19]. Es zeigt die Cp-Resonanz als Quartett bei 4.95 ppm (5H,  $^3J(\text{P-H}) = 0.5$  Hz) und das Signal der Methylgruppen als Triplett bei 1.20 ppm (18H,  $J = 7$  Hz). Obwohl die Methylenprotonen der sechs äquivalenten Ethoxygruppen diastereotop sind, lassen sich ihre Signale nicht auflösen, da die Differenz der chemischen Verschiebungen zu klein ist. Sie erscheinen als breites Multiplett bei 3.95 ppm, das sich bei Entkoppelung der Methylprotonen zu einem breiten Quartett (Kopplung mit den drei Phosphorkernen,  $J = 2$  Hz) vereinfacht. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Thoriumverbindung **4** ist sehr ähnlich. Der Cp-Ligand erscheint als Singulett (4.95 ppm, 10H), die  $\text{CH}_2$ -Protonen als Multiplett (4.40 ppm, 24H) und die Methylgruppen als Triplett (1.27 ppm, 36H,  $J = 7$  Hz). Die geringfügigen Hochfeldverschiebungen im Vergleich zum Natriumsalz reflektieren die hohe formale Ladung (4+) am Thorium. Eine ähnliche Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der formalen Ladung des Zentralatoms wurde bereits bei anderen Komplexen des Tripodliganden beobachtet [17]. Die Form des  $\text{CH}_2$ -Multipletts ist nicht unterscheidbar vom entsprechenden Multiplett im Spektrum des Natriumsalzes und die  $\text{CH}_3$ -Resonanz erscheint als scharfes Triplett. Es gibt also keine Anzeichen für eine Nichtäquivalenz

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **2**

U–Cl(1)	266.8(4)	U–O(1)–P(1)	138.6(6)
U–Cl(2)	264.7(5)	U–O(2)–P(2a)	141.3(4)
U–O(1)	223.7(10)	Cl(2)–U–O(1)	155.5(3)
U–O(2)	226.1(7)	Cl(1)–U–Cl(2)	110.7(1)
U–O''	262.2(13)		

der Ethoxygruppen in den Tripodliganden. Da die statische Struktur von **4** nichtäquivalente Ethoxygruppen enthalten muß, sprechen die NMR-Daten für eine schnelle Rotation des Tripodliganden um die pseudo-dreizählige Achse.

Uran(IV) ist paramagnetisch. Im Spektrum von  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3$  (**3**) sind daher die Signale des Tripodliganden paramagnetisch verschoben. Verglichen mit den üblichen Positionen in diamagnetischen Komplexen erscheint das Cp-Singulett um ca. 2.2 ppm zu tiefem Feld (7.18 ppm, 5H) und das Methyltriplett um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld (0.66 ppm, 18H,  $J = 7$  Hz) verschoben. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Methylenprotonen als zwei gut getrennte, breite Signale in Resonanz treten (3.23 ppm, 6H und 3.01 ppm, 6 H). Unseres Wissens ist **3** damit die erste Verbindung, bei der sich die Signale der diastereotopen Methylenprotonen des Tripodliganden auflösen lassen. Hier zeigt sich die Fähigkeit paramagnetischer Ionen, kleine Differenzen der chemischen Verschiebung deutlich zu verstärken. Erwartungsgemäß für eine oktaedrische Koordination am Uran sind die Ethoxygruppen äquivalent, so daß die Methylgruppen als scharfes Singulett in Resonanz treten. Abgesehen von zwei THF-Multipletts (3.64 ppm, 4H und 1.79 ppm, 4H) ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des THF-Addukts **2** identisch mit dem von **3**. Auf den ersten Blick steht das Spektrum damit nicht im Einklang mit der röntgenographisch ermittelten Struktur von **2**, in der drei nicht äquivalente Arten von Ethoxygruppen vorliegen. Sowohl die leicht erfolgende Abspaltung des THF-Liganden als auch die gelbe Farbe der Lösung sprechen jedoch dafür, daß es sich bei der gelösten Spezies stets um  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{UCl}_3$  (**3**) handelt. Damit erklärt sich auch der Befund, daß die THF-Signale nicht paramagnetisch verschoben sind.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{CpUCl}_2$  (**5**) ist in zweifacher Hinsicht temperaturabhängig. Die "normale" Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung wird überlagert von einem dynamischen Prozeß. Ein besonders gut aufgelöstes Spektrum erhält man bei  $-20^\circ\text{C}$ . Bei dieser Temperatur werden folgende Signale beobachtet: Cp(U): 29.0 (s, 5H); Cp(Co): 9.7 (s, 5H); Me: 12.1 (t, 6H),  $-5.2$  (t, 6H),  $-7.2$  (t, 6H);  $\text{CH}_2$ : 36.3, 32.0,  $-8.4$ ,  $-11.7$ ,  $-15.3$ ,  $-16.0$  (s br, je 1H) ppm. Dieses Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit der röntgenographisch ermittelten Struktur, in der drei nicht äquivalente Arten von Ethoxygruppen vorliegen. In jeder Ethoxygruppe sind die Methylenprotonen wie-

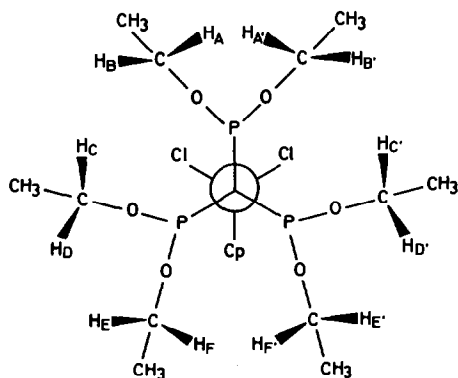


Fig. 2. Newman-Projektion von **5**.

derum diastereotop. Um dies zu verdeutlichen, ist in Fig. 2 eine Newman-Projektion entlang der pseudo-dreizähligen Achse des Tripodliganden gezeigt. Dabei wird eine schnelle Rotation der Cp-Liganden angenommen. Zwei  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ -Gruppen des Tripodliganden stehen *gauche* zu Cl und dem Cp-Liganden am Uran. Ihnen lassen sich die zwei Methylsignale bei  $-5.2$  und  $-7.2$  ppm sowie die vier hochfeldverschobenen Methylenresonanzen zuordnen. Die dritte  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ -Einheit steht *gauche* zu zwei Chloratomen. Das  $\text{CH}_3$ -Signal bei  $12.1$  ppm sowie die beiden  $\text{CH}_2$ -Signale bei  $36.3$  und  $32.0$  lassen sich dieser Gruppe zuordnen.

Bei niedrigeren Temperaturen erstrecken sich die Signale über einen noch weiteren Bereich und sind stärker verbreitert. Beide Effekte sind typisch für paramagnetische Uran(IV)verbindungen. Temperaturerhöhung auf über  $20^\circ\text{C}$  führt dagegen zu einer Verbreiterung der Methyl- und Methylenresonanzen und bei  $80$ – $85^\circ\text{C}$  wird Koaleszenz aller dieser Signale beobachtet. Bei  $105^\circ\text{C}$  erhält man schließlich für alle sechs Ethoxygruppen ein einziges breites Signal bei ca.  $0$  ppm.

Die Tatsache, daß die Komplexe  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]_2\text{ThCl}_2$  (**4**) und  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]\text{CpUCl}_2$  (**5**) fluktuierendes Verhalten zeigen, ist zunächst ungewöhnlich. Komplexe des Tripodliganden, in denen die Äquilibration der  $\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ -Gruppen nur durch Rotation um die pseudo-dreizählige Achse erreicht werden kann, sind normalerweise auf der NMR-Zeitskala starr [20–22]. Die Komplexe **4** und **5** sind jedoch formal achtfach koordiniert. Für die Koordinationszahl 8 existiert eine Reihe von Polyedern, zwischen denen nur ein geringer Energieunterschied besteht und die sich durch kleine Bewegungen der Liganden ineinander überführen lassen. Aus diesem Grunde sind achtfach koordinierte Chelatkomplexe in der Regel stereochemisch nichtstarr [23]. Obwohl die vorliegenden NMR-Daten keine detaillierten Aussagen über die Austauschmechanismen zulassen, verdeutlichen sie doch die Flexibilität der Koordinationspolyeder in den Verbindungen **4** und **5**.

Abschließend läßt sich sagen, daß der Tripodligand  $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]^-$  zu den wenigen Liganden gehört, die stabile Monosubstitutionsprodukte des Urantetrachlorids bilden. Mit den Komplexen **2** und **5** liegen zwei Ausgangsverbindungen vor, die eine interessante Folgechemie ermöglichen sollten.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in ausgeheizten Schlenk-Apparaturen unter nachgereinigtem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und vor Gebrauch über Natrium/Benzophenon frisch destilliert.  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  (**1**) [17],  $\text{UCl}_4$  [24],  $\text{ThCl}_4$  [25] und  $\text{CpUCl}_3\cdot(\text{THF})_2$  [14] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. IR-Spektren: Perkin Elmer 180 und 325, Nujol-Verreibungen zwischen KBr-Platten.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80 SY,  $80\text{ MHz}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ .  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker AM 250,  $101.3\text{ MHz}$ . Massenspektren: Finnigan MA 8230 und Varian MAT CH5. Kristallstrukturanalyse: Siemens–Stoe Vierkreisdiffraktometer,  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073\text{ nm}$ ), Graphitmonochromator, Meßtemperatur  $T = 20^\circ\text{C}$ . Strukturlösung (Direkte Methoden) und Verfeinerung mit SHELXS-86 [26] und SHELX-76 [27]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Elementaranalysen: Analytisches Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Labor Beller, Göttingen.

*Trichloro[(η-cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']tetrahydrofuran(IV) (2)*

Zu 1.99 g (5.3 mmol)  $\text{UCl}_4$  in 70 ml THF tropft man innerhalb von 30 min eine Lösung von 2.93 g (5.3 mmol)  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  (**1**) in 50 ml THF. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur filtriert man über eine dünne Schicht Celite und engt das Filtrat auf 40 ml ein. Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  liefert leuchtend grüne, stäbchenförmige Einkristalle. Ausbeute: 2.53 g (67%). Schmp.  $180^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 24.9; H, 4.6; Cl, 11.2.  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{Cl}_3\text{CoO}_{10}\text{P}_3\text{U}$  (951.8) ber.: C, 26.5; H, 4.6; Cl, 11.2%.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.23 (s, 5H, Cp); 3.64 (m, 4H, THF); 2.82–3.50 (m, 12H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.79 (m, 4H, THF); 0.69 (t,  $^3J = 7$  Hz, 18H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm. IR-,  $^{31}\text{P-NMR}$ - und Massenspektren sind identisch mit denen des solvatreien Komplexes **3**.

*Trichloro[(η-cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']uran(IV) (3)*

Zur Überführung von **2** in den solvatreien Komplex löst man die Substanz in wenigen ml THF, gibt das fünffache Volumen Toluol hinzu und zieht das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ab. Der Rückstand wird in n-Hexan suspendiert und nach einigen min Rühren abfiltriert. Gründliches Trocknen im Vakuum liefert **3** als hellgelbes Kristallpulver, das keinen definierten Schmelzpunkt besitzt. Gef.: C, 23.4; H, 4.0; Cl, 12.1.  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{Cl}_3\text{CoO}_9\text{P}_3\text{U}$  (879.7) ber.: C, 23.2; H, 4.0; Cl, 12.1%. IR: 1156st, 1099st, 1039sst, 1010st, 928st, 852st, 799st, 742st, 592sst  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  878 (*M*, 88%), 843 (*M* – Cl, 19), 65 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ , 100).  $^1\text{H-NMR}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.18 (s, 5H, Cp); 3.23 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.01 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 0.66 (t,  $^3J = 7$  Hz, 18H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  191.4 ppm.

*Dichloro-bis[(η-cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']thorium(IV) (4)*

Zu einem Gemisch von 1.18 g (3.2 mmol)  $\text{ThCl}_4$  und 3.53 g (6.3 mmol)  $\text{Na}[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3]$  gibt man 60 ml THF und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird noch 24 h unter Rückfluß gekocht, über Celite filtriert und das goldgelbe Filtrat zur Trockne eingedampft. Nach gründlichem Trocknen im Vakuum erhält man 3.72 g (86%) eines gelben Kristallpulvers, das bei  $165^\circ\text{C}$  schmilzt. Gef.: C, 30.1; H, 5.2; Cl, 4.9.  $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Th}$  (1373.6) ber.: C, 29.7; H, 5.1; Cl, 5.2%. IR: 1165st, 1119st, 1110sst, 1089st, 1036sst, 932sst, 723st, 586sst  $\text{cm}^{-1}$ . MS:  $m/z$  1337 (*M* – Cl, 100%), 1327 (*M* – OEt, 6), 1198 (*M* – Cl –  $\text{PO}(\text{OEt})_2$ , 78).  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  4.95 (s, 10H, Cp); 4.22 (m, 24H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.27 (t,  $^3J = 7$  Hz, 36H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  118.3 ppm.

*Dichloro-η-cyclopentadienyl[(η-cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)cobalt-O,O',O'']uran(IV) (5)*

8.51 g (22.4 mmol)  $\text{UCl}_4$  werden portionsweise in 200 ml THF gelöst, wobei sich das Gemisch deutlich erwärmt. Die Lösung wird mit 6.09 g (22.6 mmol)  $\text{TlCp}$  versetzt und zur Bildung von  $\text{CpUCl}_3(\text{THF})_2$  24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Thalliumchlorid wird über eine dünne Schicht Celite abfiltriert und der Rückstand mit  $2 \times 30$  ml THF gewaschen. Zum dunkelgrünen Filtrat gibt man 12.51 g (22.4 mmol) **1** und läßt weitere 24 h bei Raumtemperatur rühren. Der Ansatz wird erneut über eine dünne Schicht Celite filtriert und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol/Hexan liefert 14.67 g (72%) grasgrüne Kristalle, die bei  $228\text{--}230^\circ\text{C}$  unter Zersetzung schmelzen.



Gef.: C, 27.5; H, 4.0; Cl, 8.0.  $C_{22}H_{40}Cl_2CoO_9P_3U$  (909.3) ber.: C, 29.1; H, 4.4; Cl, 7.8%. IR: 1160m, 1105st, 1078sst, 1015sst, 954st, 935st, 847m, 774st, 724st, 591st  $cm^{-1}$ . MS:  $m/z$  908 ( $M$ , 11%), 843 ( $M - Cp$ , 100).  $^1H$ -NMR (Toluol- $d_8$ , 20 °C):  $\delta$  36.3, 32.0 (s br, je 1H,  $CH_2$ ); 29.0 (s, 5H, UCp); 12.1 (t, 6H,  $CH_3$ ); 9.7 (s, 5H, CoCp); -5.2, -7.2 (t, je 6H,  $CH_3$ ); -8.4, -11.7, -15.3, -16.0 (s br, je 1H,  $CH_2$ ) ppm.

### Kristallstrukturanalyse von 2 [28]

$C_{21}H_{43}Cl_3CoO_{10}P_3U$  (951.8), orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$ , Gitterkonstanten:  $a = 1984.7(10)$ ,  $b = 1397.0(7)$ ,  $c = 1252.1(6)$  pm,  $V = 3.4716$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_{ber} = 1.821$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 5.31$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{max} = 45^\circ$ , 5235 gemessene Reflexe, davon 2371 symmetrieunabhängig und 1996 beobachtet mit  $F \geq 3\sigma F$ , 192 verfeinerte Parameter,  $R = 0.060$ ,  $R_w = 0.058$ ,  $w^{-1} = \sigma(F)^2 + 0.0004F^2$ .

### Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H.W. Roesky und Herrn Prof. G.M. Sheldrick für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für finanzielle Hilfe zu Dank verpflichtet. J.W.G. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für die Zuerkennung eines Humboldt-Forschungspreises.

### Literatur

- 1 S. Trofimenko, Progr. Inorg. Chem., 34 (1986) 115.
- 2 K.W. Bagnall, A.C. Tempest, J. Takats und A.P. Masino, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 12 (1976) 555.
- 3 M.V.R. Stainer und J. Takats, Inorg. Chem., 21 (1982) 4050.
- 4 M.V.R. Stainer und J. Takats, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 410.
- 5 M.A.J. Moss und C.J. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990) 581.
- 6 K.W. Bagnall, J. Edwards, L.G.H. du Preez und R.F. Warren, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 140.
- 7 K.W. Bagnall und J. Edwards, J. Less-Common Met., 48 (1976) 159.
- 8 K.W. Bagnall, A. Beheshti und F. Heatley, J. Less-Common Met., 61 (1978) 171.
- 9 R.G. Ball, F. Edelmann, J.G. Matisons, J. Takats, N. Marques, J. Marçalo, A. Pires de Matos und K.W. Bagnall, Inorg. Chim. Acta, 132 (1987) 137.
- 10 W. Kläui, Angew. Chem., 102 (1990) 661; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 627.
- 11 W. Kläui, Helv. Chim. Acta, 60 (1977) 1296.
- 12 R.T. Paine, E.N. Duesler und D.C. Moody, Organometallics, 1 (1982) 1097.
- 13 V. Harder, E. Dubler und H. Werner, J. Organomet. Chem., 71 (1974) 427.
- 14 K.W. Bagnall und J. Edwards, J. Organomet. Chem., 80 (1974) C14.
- 15 K.W. Bagnall, A. Beheshti, J. Edwards, F. Heatley und A.C. Tempest, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 1241.
- 16 A. Domingos, N. Marques und A. Pires de Matos, Polyhedron, 9 (1990) 69.
- 17 W. Kläui, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 1403.
- 18 W. Kläui, J. Organomet. Chem., 184 (1980) 49.
- 19 W. Kläui und K. Dehnicke, Chem. Ber., 111 (1978) 451.
- 20 S.S. Salam, C.J. Jones und J.A. McCleverty, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 2769.
- 21 W. Kläui, A. Müller, R. Herbst und E. Egert, Organometallics, 6 (1987) 1824.
- 22 W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese und I. Goldberg, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 164.
- 23 R.H. Holm in: L.M. Jackman und F.A. Cotton (Hrsg.), Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Academic Press, New York, 1975, S. 317-376.

- 24 J.A. Herrmann und J.F. Suttle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 143.
- 25 J.H. Freeman und M.L. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 7 (1958) 224.
- 26 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Programm zur Strukturlösung, Göttingen, 1986.
- 27 G.M. Sheldrick, *SHELX-76*, University of Cambridge, 1976.
- 28 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55135, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.