

Preliminary communication

Organoactinoid-Komplexe

II *. (Benzamidinato)uran(IV)-chloride; Neue Ausgangsmaterialien für die Organoactinoid-Chemie **

Michael Wedler, Herbert W. Roesky und Frank Edelmann*

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

(Eingegangen den 1. Dezember 1987)

Abstract

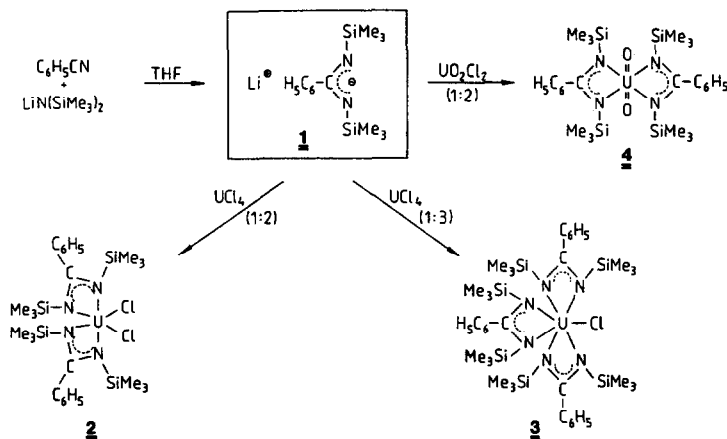
The synthesis of $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ (**2**) and $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**3**) from $\text{Li}[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]$ (**1**) and UCl_4 is described. The complexes **2** and **3** represent a novel class of precursors for organoactinide chemistry. A uranium(VI) derivative, $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UO}_2$ (**4**), is obtained by treatment of UO_2Cl_2 with **1**.

Neutrale π -Akzeptor-Liganden wie CO, NO, Olefine und Alkine bilden in der Regel keine stabilen Komplexverbindungen mit den Elementen der Lanthanoid- und Actinoidreihe [2–5]. Die aktuelle metallorganische Chemie dieser Elemente beschränkt sich daher weitgehend auf Komplexe mit Cyclopentadienylliganden. Unter den am häufigsten verwendeten Ausgangsmaterialien nehmen dabei Cp_3UCl [6] und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{UCl}_2$ [7] Schlüsselpositionen ein. Auf der Suche nach Alternativen zu den altbekannten Cyclopentadienylderivaten haben wir die Eignung von Amidinat-Anionen, $\text{RC}(\text{NR}')_2^-$, als Liganden für Uran(IV)- und Uran(VI)-Komplexe untersucht. Wir berichten hier über erste Ergebnisse mit substituierten Benzamidinato-Liganden.

Als Startprodukt für die vorliegende Untersuchung wurde Lithium-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (**1**) gewählt, das aus Benzonitril und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid leicht in beliebiger Menge zugänglich ist (Schema 1) [8–10]. Das Hauptinteresse galt zunächst der Synthese funktionalisierbarer (Benzamidinato)uran(IV)-halogenide. Dazu wurde **1** mit UCl_4 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung mit zwei Äquivalenten **1** ergab in glatter Reaktion hellgrünes, kristallines $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{UCl}_2$ (**2**, 64% Ausbeute). Die problemlose Bildung eines Bis(benzamidinato)uran(IV)dichlorids ist be-

* I. Mitteilung siehe Ref. 1

** Professor Ulrich Wannagat zum 65. Geburtstag gewidmet



Schema 1

sonders bemerkenswert, da das Cyclopentadienyl-Analogon Cp_2UCl_2 nicht isoliert werden kann [11]. Setzt man UCl_4 mit **1** im Molverhältnis 1/3 um, so lässt sich die ebenfalls hellgrüne Verbindung $[\text{PhC}(\text{NSiMe}_3)_2]_3\text{UCl}$ (**3**) in 72% Ausbeute isolieren. Dieser Komplex ist dem Cp_3UCl an die Seite zu stellen. Die (Benzamidinato)uran-(IV)chloride **2** und **3** sind luftempfindlich und gut löslich in Toluol und THF. Beide Verbindungen lassen eine weitgehende Funktionalisierbarkeit erwarten. Orientierende Versuche haben bereits gezeigt, dass durch Substitution der Chloroliganden neuartige Alkyl-, Amido- und Alkoxy-Derivate zugänglich sind.

Am Beispiel der Reaktion von **1** mit UO_2Cl_2 konnte gezeigt werden, dass der *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)benzamidinato-Ligand auch mit Uran(VI) stabile Komplexe zu bilden vermag. Die Umsetzung im Molverhältnis 2/1 lieferte den orangegelben Dioxo-Komplex **4** in 60% Ausbeute. Im Gegensatz zu **2** und **3** ist das Uranyl-Derivat **4** kurzzeitig luftstabil.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter sorgfältigem Luftausschluss durchgeführt.

1. *Lithium-N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinat (**1**) [8–10]. Zu einer Suspension von 64.5 g (0.385 mol) $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ [12] in 150 ml Ether tropft man innerhalb von 30 min 39.4 ml (0.386 mol) frisch destilliertes Benzonitril und lässt noch 5 h bei Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der ölige Rückstand in 100 ml n-Hexan aufgenommen. Abkühlen auf -25°C liefert farblose Kristalle, die durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 72.3 g (69% d.Th.).

2. *Bis*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]dichlorouran(IV) (**2**). Zu 3.04 g (8.0 mmol) UCl_4 [13] in 70 ml THF werden innerhalb von 30 min 4.33 g (16.0 mmol) **1**, gelöst in 50 ml THF, unter Rühren zugegeben. Nach 24 h wird das THF im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit 60 ml Toluol extrahiert. Man filtriert durch eine dünne Schicht Celite und engt das Filtrat zur Trockne ein. Das Produkt wird mit n-Hexan (3×40 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 4.31 g (64% d.Th.) **2** als mikrokristallines, hellgrünes Pulver, das sich ab ca. 225°C zersetzt. Gef.: C, 36.7; H, 5.3. Molmasse 834 (EI-MS). $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Si}_4\text{U}$ (835.96)

Ber.: C, 37.4; H, 5.6%. IR (KBr, cm^{-1}): 1585(m), 1570(m), 1250(st), 971(st), 840(sst). Massenspektrum: m/z (rel. Int. (%)) 834 (M , 66), 819 ($M - \text{CH}_3$, 18), 799 ($M - \text{Cl}$, 2), 623 ([PhCNSiMe₃]UCl, 6), 263 (PhC(NSiMe₃)₂, 14), 176 (PhCNSiMe₃, 78), 146 (PhCNSiMe, 46), 103 (PhCN, 47), 73 (SiMe₃, 100). ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, TMS ext., ppm) δ 13.05 (d, 4H, *o*-C₆H₅), 9.68 (t, 4H, *m*-C₆H₅), 8.81 (t, 2H, *p*-C₆H₅), -1.52 (s, 36H, CH₃).

3. *Tris*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]chlorouran(IV) (3). Eine Lösung von 1.90 g (5.0 mmol) UCl₄ in 70 ml THF wird tropfenweise innerhalb von 30 min mit 4.11 g (15.2 mmol) 1, gelöst in 50 ml THF, versetzt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man dampft zur Trockne ein, extrahiert das Produkt mit 60 ml Toluol und filtriert vom ausgefallenen LiCl ab. Erneutes Eindampfen und Waschen mit *n*-Hexan (3 $\times$ 20 ml) liefert hellgrüne Mikrokristalle von 3. Ausbeute: 3.84 g (72% d.Th.). Zers. ab ca. 235°C. Gef.: C, 42.8; H, 6.2. Molmasse 1062 (EI-MS) C₃₉H₆₉ClN₆Si₆U (1064.02) Ber.: C, 44.0; H, 6.5%. IR (KBr, cm^{-1}): 1661(m), 1568(m), 1245(st), 1156(m), 1072(s), 970(st), 837(sst). Massenspektrum: m/z (rel. Int. (%)) 1062 (M , 2.2), 1047 ($M - \text{CH}_3$, < 0.1), 799 ([PhC(NSiMe₃)₂]UCl, 3), 535 ([PhC(NSiMe₃)₂]U, 1.2), 432 ([PhCN₂SiMe₃]U, 2.4). ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, TMS ext., ppm) δ 13.00 (M , 6H, *o*-C₆H₅), 9.20 (t, 6H, *m*-C₆H₅), 8.70 (t, 3H, *p*-C₆H₅), 1.24 (s, 27H, CH₃), -3.00 (s, 27H, CH₃).

4. *Bis*[*N,N'*-bis(trimethylsilyl)benzamidinato]dioxouran(VI) (4). Zu einer Suspension von 2.05 g (6.0 mmol) UO₂Cl₂ in 70 ml THF gibt man tropfenweise eine Lösung von 3.25 g (12.0 mmol) 1 in 50 ml THF. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ist eine orangefarbene Lösung entstanden. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 80 ml Toluol extrahiert und das Filtrat erneut zu Trockne eingedampft. Zweimaliges Waschen mit je 50 ml *n*-Hexan liefert einen leuchtend gelben Feststoff, der sich ab ca. 130°C zersetzt. Ausbeute: 2.87 g (60% d.Th.). C₂₆H₄₆N₄O₂Si₄U (797.06) Molmasse 796 (EI-MS). IR (Nujol): 1635(m), 1586(st), 1562(st), 1247(sst), 1138(m), 1038(m), 852(sst). Massenspektrum: m/z (rel. Int. (%)) 796 (M , 0.2), 781 ($m - \text{CH}_3$, 0.2). ¹H-NMR (80 MHz, C₆D₆, TMS ext., ppm) δ 7.08 (m, 10H, C₆H₅); 0.75, -0.10 (m, je 9H, CH₃); 0.13 (m, 18H, CH₃).

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 F. Knösel, H.W. Roesky und F. Edelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 187.
- 2 T.J. Marks und I.L. Fragala (Herausg.), *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-Element Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht, 1985.
- 3 T.J. Marks, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Herausg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Vol. 3, p. 173.
- 4 J.G. Brennan, R.A. Andersen und J.L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 335.
- 5 M. Foyentin, G. Folcher und M. Ephritikine, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 494.
- 6 T.J. Marks, A.M. Seyam und W.A. Wachter, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 147.
- 7 P.J. Fagan, J.M. Manriquez, E.A. Maatta, A.M. Seyam und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6650.
- 8 A.R. Sanger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 9 (1973) 351.
- 9 R.T. Boéré, R.T. Oakley und R.W. Reed, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 161.
- 10 B. Meller, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1987.
- 11 R.D. Ernst, W.J. Kennelly, C.S. Day, V.W. Day und T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 2656.
- 12 U. Wannagat und H. Niederprüm, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 1540.
- 13 J.A. Hermann und J.F. Suttle, *Inorg. Synth.*, 5 (1957) 143.