

Abb. 3. Eine mögliche Konformation für den Komplex aus **1a** und Methyl- β -D-glucopyranosid, minimiert innerhalb des CHARMM-Kraftfeldes. Punktuelle Linien repräsentieren intermolekulare Wasserstoffbrücken, deren Länge von 2.06 bis 2.32 Å reicht.

der O-Benzylgruppen reduzieren würde, was Ursache für die Verschiebung der $\text{PhCH}_2\text{-O-NMR}$ -Signale wäre. Die Verschiebung des 21-Me-NMR-Signals resultiert wahrscheinlich aus demselben Prozeß, wobei der Effekt über die diamagnetische Anisotropie der Benzylgruppen übertragen würde.

Eingegangen am 9. Juli 1990 [Z 4059]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 2, 130197-63-6; **1e**: 2, 130197-64-7.

- [1] Neuere Beispiele: W. H. Pirkle, T. C. Pochopsky, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5975; P. E. Sanderson, J. D. Kilburn, W. C. Still, *ibid.* **111** (1989) 8314.
- [2] a) K. Williams, B. Askew, P. Ballester, C. Buhr, K. S. Jeong, S. Jones, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1090; b) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **102** (1990) 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 245, zit. Lit.
- [3] Für eine bemerkenswerte Ausnahme siehe Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5397.
- [4] Das in [3] beschriebene System erfüllt diese Bedingung nicht, und die Bindung beruht wahrscheinlich auf Fläche-Fläche-Wechselwirkungen.
- [5] R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1050.
- [6] Ein vorläufiger Hinweis auf eine (nicht quantifizierte) Bindung zwischen einem ähnlichen Glucosid und einem flexiblen, nichtmakrocyclischen Wirt, der zwei Cholsäure-Einheiten enthält, ist von C. J. Burrows et al. veröffentlicht worden: J. F. Kinneary, T. M. Roy, J. S. Albert, H. Yoon, T. R. Wagler, L. Shen, C. J. Burrows, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **7** (1989) 155.
- [7] D. A. Deranleau, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 4044.
- [8] D. Hadzi, S. Detoni in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Acid Derivatives, Part 1*, Wiley, New York 1979, S. 214.
- [9] Anwendung des QUANTA/CHARMM-Software-Pakets, installiert auf einer IRIS-4D20G-Workstation.

Lösliche, oligomere verbrückte Phthalocyaninatoeisen(II)-Komplexe

Von Michael Hanack*, Andreas Hirsch und Helmut Lehmann

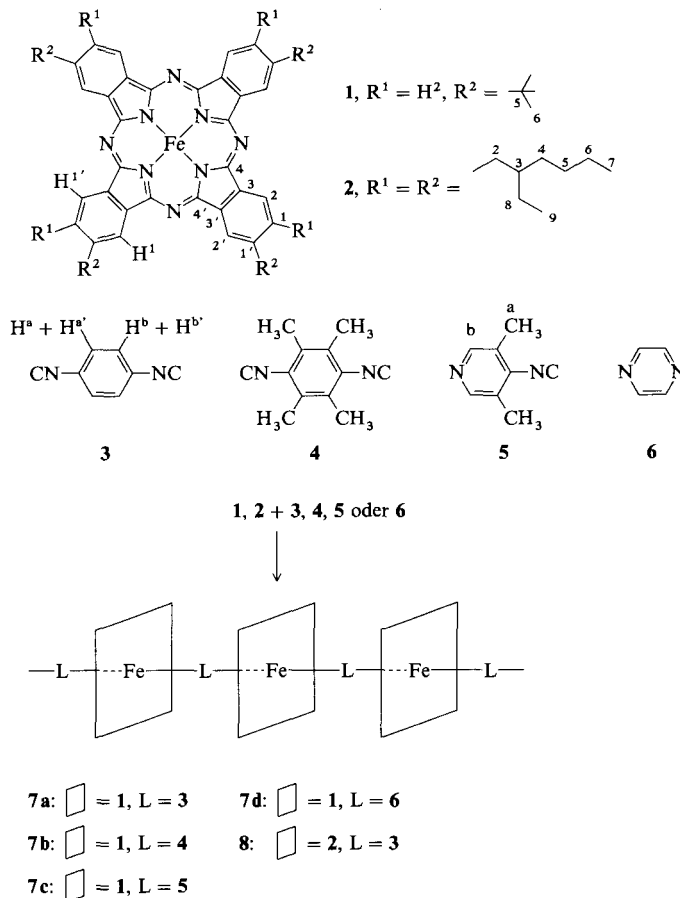
Makrocyclische Übergangsmetallkomplexe lassen sich mit zweizähligen Brückenliganden zu axial verbrückten Sta-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dr. A. Hirsch, Dr. H. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

pelstrukturen verknüpfen. Zahlreiche solcher Systeme wurden von uns dargestellt und vor allem im Hinblick auf ihre Leitfähigkeit untersucht^[1]. Als Makrocyclen wurden insbesondere das Phthalocyanin (Pc)^[1], das Tetrabenzoporphyrin (TBP)^[2] und das 2,3-Naphthalocyanin (2,3-Nc)^[1] verwendet, als Metallatome Fe, Ru oder Co. Neben neutralen Molekülen wie Pyrazin (pyz), Tetrazin (tz) und Benzoldiisocyanid (dib) eignen sich als verbrückende Liganden L auch Anionen wie Cyanid oder Thiocyanat. Einige Verbindungen dieser Klasse weisen auch ohne zusätzliche Dotierung eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit auf^[3]. Die meisten der von uns dargestellten Systeme sind in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Wir haben jedoch schon am Beispiel von $[\text{tBu}_4\text{PcMO}]_n$ ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)^[4] zeigen können, daß bei Verwendung von peripher substituierten Makrocyclen die entsprechenden Oligomere löslich sind. Dies konnte auch an anderen Beispielen bestätigt werden^[5]. Erstmals ist es uns nun gelungen, lösliche Oligomere mit einem zentralen Übergangsmetallatom darzustellen^[6].

Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von löslichen, verbrückten Phthalocyaninatoeisen-Komplexen. Als Metallomakrocyclen verwendeten wir $(\text{tBu}_4\text{Pc})\text{Fe}$ **1** (Gemisch der Konstitutionsisomere) und $(\text{R}_8\text{Pc})\text{Fe}$ **2** ($\text{R} = 2\text{-Et-C}_6\text{H}_{12}$). **1** und **2** sind in fast allen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Die zum Vergleich dargestellten Metallomakrocyclen $(\text{R}_8\text{Pc})\text{Fe}$ ($\text{R} = \text{C}_5\text{H}_{11}, \text{C}_8\text{H}_{17}$) sind schlechter löslich, d. h. um hohe Löslichkeiten zu erreichen, sollte der Metallomakrocyclen entweder tetrasubstituiert sein oder über verzweigte Alkylketten verfügen.

1 und **2** lassen sich durch Umsetzung mit dib **3**, Me_4dib **4**, Me_2pyNC **5** und pyz **6** in Aceton unter Rückfluß in die verbrückten Komplexe **7a–d** und **8** überführen (Schema 1).



Schema 1. Positionsbezeichnungen willkürlich.

Im Gegensatz zu den unkoordinierten Metallomakrocyclen **1** und **2** sowie kurzketigen Oligomeren sind die entstandenen Systeme **7a–d** und **8** in Aceton schwer löslich und können deshalb leicht von kurzketigen Oligomeren abgetrennt werden. **7a–c** und **8** sind in CHCl_3 sehr gut löslich, während **7d** darin relativ schlecht löslich ist.

Die Koordination der Isocyanide an das zentrale Eisenatom des Phthalocyanins hat eine charakteristische Verschiebung der NC-Valenzschwingungsfrequenz, verglichen mit der des unkoordinierten Liganden, zur Folge. Durch die starke π -Acceptorwirkung von **3–5** erniedrigt sich deren NC-Valenzschwingungsfrequenz in **7a–c** und **8** um $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ (siehe Tabelle 2).

Die Hexakoordination der zentralen Eisenatome von **7a–d** und **8** wird durch ihre ^{57}Fe -Mößbauer-Spektren bewiesen. Die gemessenen Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q (Tabelle 1) entsprechen den typischen Werten von hexakoordinierten PcFe^{II} -Komplexen^[7] und allen früher von uns dargestellten unlöslichen Systemen $[\text{PcFeL}]_n$ ^[8]. Als Vergleichsverbindung wurde das hexako-

Tabelle 1. ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopische Daten von **7a–d**, **8** und **9**.

Verbindung	δ [a] [mm s^{-1}]	ΔE_Q [mm s^{-1}]
$[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{dib})]_n$ 7a	0.09	0.72
$[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ 7b	0.13	0.72
$[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{Me}_2\text{pyNC})]_n$ 7c	0.12	1.24
$[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{pyz})]_n$ 7d	0.24	1.99
$\{[(2\text{-Et-C}_6\text{H}_4)_2\text{Pc}(\text{dib})]_n\}$ 8	0.11	0.67
$[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(t\text{BuNC})_2]$ 9	0.13	0.73

[a] Bezogen auf α -Eisen.

dinierte Monomer $[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(t\text{BuNC})_2]$ **9** durch Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylisocyanid dargestellt. Für die dib-verbrückten Oligomere **7a** und **8** sowie das Me_4dib -verbrückte Oligomer **7b** werden im Vergleich zu dem pyz-verbrückten System **7d** kleinere Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen gefunden. Dies läßt sich mit kürzeren M-L-Bindungslängen der Isocyanidkomplexe und einer daraus resultierenden höheren Elektronendichte an den Eisenatomen entlang der *z*-Achse erklären^[8, 9]. **7d** weist die Hyperfeinparameter auf, die für bisaxial mit N-Heterocyclen koordinierte PcFe^{II} -Komplexe charakteristisch sind^[7]. In **7c** ist sowohl das Heterocyclen-N-Atom als auch die Isocyanidgruppe des ambidenten Brückenliganden **5** an das zentrale Eisenatom koordiniert. Damit nimmt **7c** hinsichtlich ΔE_Q eine Zwischenstellung ein (Tabelle 1). Das Vorliegen gleichartiger Eisenzentren, also einer regelmäßigen Kopf-Schwanz-Anordnung der Brückenliganden, wird durch das Auftreten von nur einem Dublett bei **7c** bewiesen. Dies kommt unabhängig davon auch in den ^1H -NMR-Spektren zum Ausdruck. Bei der Bildung von **7c** begünstigt der starke *trans*-Effekt des Isocyanidliganden die Anbindung des Heterocyclen-N-Atoms von **5** an die Stelle der zweiten axialen Position.

Thermogravimetrische Messungen an **7a–d** und **8** ergaben, daß bei allen Oligomeren ein Verhältnis von Makrocyclus zu L von 1:1 auftritt^[10]. Da jeweils hexakoordinierte Komplexe vorliegen, beweist dies die verbrückte Struktur der Oligomere. Schließlich wird die verbrückte Struktur der Oligomere **7a–d** und **8** durch ihre ^1H -NMR-Spektren eindeutig belegt. Die Signale der Makrocyclen **7a–d** und **8** erscheinen, verglichen mit denen des Monomers **9**, hochfeldverschoben (Tabelle 2). Dabei sind die Signale innerer Makrocyclen gegenüber denen der endständigen um $\Delta\delta = 0.2\text{--}0.7$ noch weiter hochfeldverschoben. Dieses Phänomen wird

Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten von **7a–d**, **8** und **9** [a].

7a IR: ν [cm^{-1}] = 2099 (C \equiv N); ^1H -NMR: δ = 1.49–1.62; (CH_3), 3.90–4.13 (m; H^*), 5.93 (s, H^*), 7.70–7.95 (m; H-2), 8.70–9.20 (m; H-1,1'); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 31.8 (C-6), 35.4 (C-5), 117.1 (C-2'), 120.3 (C-2), 123.0 (C'), 124.7 (C'), 125.3 (C-1), 138.1 (C-3), 140.3 (C-3'), 146.4 (C-4, C-4'), 151.2 (C-1'), 158.9 (C').
7b IR: ν [cm^{-1}] = 2096 (C \equiv N); ^1H -NMR: δ = –0.97––0.80 (m; H^*), 1.46–1.62 (ns; CH_3), 7.65–7.90 (m; H-2), 8.70–9.20 (m; H-1,1').
7c IR: ν [cm^{-1}] = 2083 (C \equiv N); ^1H -NMR: δ = –1.89––1.63 (m; H^*), –0.18 (s; H^*) 0.42–0.87 (m; H^*), 1.36–1.57 (ns; CH_3), 7.12 (s; H^*), 7.53–7.85 (m; H-2), 8.37–9.00 (m; H-1,1').
7d ^1H -NMR: δ = –3.36–3.23 (ns, 2d; H^*) 1.30–1.76 (nd; CH_3), 7.61 (d, 3J (H,H) = 4.48 Hz; H^*), 7.49–7.85 (nd, 3J (H,H) 7.92 Hz; H-2), 8.30–9.00 (nm; H-1,1').
8 IR: ν [cm^{-1}] = 2097 (C \equiv N); ^1H -NMR: δ = 0.73, 0.7 (2t; H-7,9), 1.0–1.5 (m; H-5,6,8), 1.69 (m; H-3), 2.74, 2.81 (d; H-2), 4.0 (m; H^*), 8.55 (s; H-1,1' (Pc in der Kette), H-1,1' (Endgruppe Pc)).
9 IR: ν [cm^{-1}] = 2143 (C \equiv N); ^1H -NMR: δ = –0.51 (s, 18H; CH_3), 1.76 (t, 36H; CH_3), 8.02 (d, 3J (H,H) = 7.92 Hz, 4H; H-2), 9.22 (m, 4H; H-1), 9.34 (2s, 4H; H-1').

[a] IR: KBr. ^1H -NMR: 250 MHz, 400 MHz, CDCl_3 . Die mit ' bezeichneten Brückenligandprotonen entsprechen den Signalen von inneren Einheiten.

mit der starken gegenseitigen Beeinflussung durch den Ringstromeffekt der nah beieinander stehenden Phthalocyaninringe erklärt^[11]. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung hängt damit von dem durch die Größe des Brückenliganden vorgegebenen interplanaren Abstand ab. Dieser steigt in der Reihe $\text{pyz} < \text{Me}_2\text{pyNC} < \text{dib}$, Me_4dib . So beträgt z. B. die Hochfeldverschiebung innerer gegenüber endständiger Pc-H-1,1'-Protonen bei $[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{pyz})]_n$ **7d** bis zu $\Delta\delta = 0.7$ und bei $[(t\text{Bu}_4\text{Pc})\text{Fe}(\text{Me}_4\text{dib})]_n$ **7b** hingegen bis zu $\Delta\delta = 0.5$. Auch die Signale innerer Brückenligandprotonen erscheinen gegenüber denen endständiger hochfeldverschoben. Da sich die Brückenliganden zwischen den aromatischen Systemen der Makrocyclen befinden, ist hier die Hochfeldverschiebung noch wesentlich stärker vom interplanaren Abstand abhängig. Sie beträgt z. B. bei verbrückenden dib-Liganden bis $\Delta\delta = 2$ und erreicht bei verbrückenden pyz-Liganden in **7d** Werte bis zu $\Delta\delta = 10$. Die mittlere Kettenlänge von **7a–d** und **8** kann aufgrund der charakteristischen Unterschiede der Signallagen von Endgruppen und verbrückenden Einheiten mit den betreffenden Integrationsverhältnissen bestimmt werden. Bei **7d** beträgt die mittlere Kettenlänge 4, längerketigere Oligomere sind schwerlöslich. Bei den isocyanidverbrückten Systemen **7a–c** liegen die durchschnittlichen Kettenlängen zwischen 10 und 16, können jedoch durch weiteres Kochen in CHCl_3 erhöht werden. Mit einer durchschnittlichen Anzahl von mindestens 110 verbrückten Phthalocyanineinheiten stellt **8** in dieser Reihe das langkettigste System dar.

Von **7a–c** wurden ^{13}C -NMR-Spektren aufgenommen. Als Beispiel sind die Daten von **7a** in Tabelle 2 aufgeführt. Die Signale endständiger Einheiten erscheinen gegenüber den inneren tieffeldverschoben und sind in den Spektren nur noch als intensitätsschwache Schultern angedeutet. Spektren von kurzketigen Proben zeigen die als Folge der Verbrückung eingetretene Signalaufspaltung deutlicher. Am stärksten von der Hochfeldverschiebung innerer Phthalocyanine sind die C-Atome C4,4', C3 und C3' betroffen.

Arbeitsvorschriften

2: 950 mg (27 mmol) 4,5-Diisooctylbenzoldiisocyanid werden unter Stickstoff mit 250 mg $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 7 mL frisch destilliertem *N,N*-Dimethylaminoethanol 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach Beendigung der Reaktion werden ca. 70 mL Ethanol zur abgekühlten Reaktionsmischung gegeben und die Suspension bis zur Siedehitze erwärmt. Das Gemisch wird abfiltriert, der Rückstand nacheinander in 0.1 N HCl und 0.1 N NaOH aufgekocht, erneut abfiltriert, mit H_2O gründlich gewaschen und schließlich wieder in Ethanol aufgenommen, abgesaugt und im Vakuum getrocknet. – 4,5-Diisooctylbenzoldiisocyanid erhält man aus *o*-Diisooctylbenzol, das über eine Grignard-Reaktion hergestellt

wurde [12, 13]. *o*-Diisooctylbenzol wird in 4- und 5-Stellung bromiert und das Produkt in einer Rosenmund-von-Braun-Reaktion zur gewünschten Verbindung umgesetzt.

7a–d und 8: 1 mmol **1** oder **2** und 1 mmol des entsprechenden Isocyanids **3**, **4** oder **5** bzw. 3 mmol Pyrazin **6** werden in 50 mL Aceton 2 d unter N₂ unter Rückfluß gerührt. Danach wird abfiltriert und so lange mit Aceton gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Es wird 6 h bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

Eingegangen am 7. August 1990 [Z 4123]

CAS-Registry-Nummern:

1, 18452-92-3; **2**, 130698-81-6; **3**, 935-16-0; **4**, 2999-48-6; **5**, 130670-82-5; **6**, 290-37-9; **7a**, 130670-84-7; **7b**, 130670-87-0; **7c**, 130670-88-1; **7d**, 130670-89-2; **8**, 130670-85-8; **9**, 130670-86-9; FeSO₄, 7720-78-7; 4,5-Diisooctylbenzoldiisocyanid, 130670-83-6; *o*-Diisooctylbenzol, 15433-62-2.

- [1] a) M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Mezger, O. Schneider, H.-J. Schulze in T. Skotheim (Hrsg.): *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York 1986, S. 133; b) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **83** (1988) 115.
- [2] M. Hanack, C. Hedtmann-Rein, *Z. Naturforsch. B* **40** (1985) 1087.
- [3] a) O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784; b) U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *ibid.* **99** (1987) 349 bzw. **26** (1987) 344; c) J. Metz, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 828.
- [4] J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 378.
- [5] E. Orthmann, G. Wegner, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1105.
- [6] M. Hanack, P. Vermehren, *Synth. Met.* **32** (1989) 257.
- [7] a) F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, G. Pelizzi, I. Collamati, S. Frediani, A. M. Serra, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 217; b) B. W. Dale, R. J. P. Williams, P. R. Edwards, *Trans. Faraday. Soc.* **64** (1968) 620.
- [8] a) U. Keppeler, M. Hanack, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3363; b) A. Lange, *Dissertation*, Universität Tübingen 1988; c) M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Behnisch, G. Renz, A. Leverenz, *Synth. Met.* **29** (1989) F1.
- [9] F. Calderazzo, S. Frediani, B. R. James, G. Pampaloni, K. J. Reimer, J. R. Sams, A. M. Serra, D. Vitali, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 2302.
- [10] A. Hirsch, H. Lehmann, M. Hanack, unveröffentlicht.
- [11] D. W. DeWulf, J. K. Leland, B. L. Wheeler, A. J. Bard, D. A. Batzel, D. R. Dininny, M. E. Kenney, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 266.
- [12] M. Kumada, K. Tanao, K. Sunitani, *Org. Synth. Collect. Vol. VI* (1978) 407.
- [13] a) E. A. Cuellar, T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3766; b) K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio, J. Simon, *New J. Chem.* **12** (1988) 751; c) H. Nishi, S. Ueno, *Nippon Kagaku Kaishi* **6** (1989) 983.

Synthese von Phospholyl(tetrahydroborato)uran-Komplexen. Kristallstruktur von $[(\eta^5\text{-C}_4\text{Me}_4\text{P})_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$

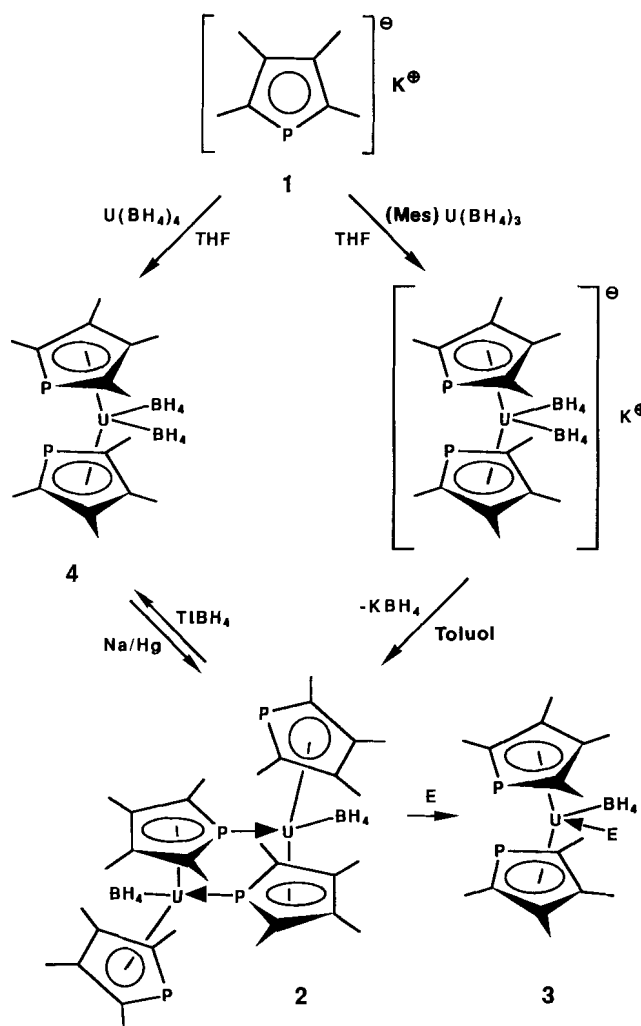
Von Denise Baudry*, Michel Ephritikhine, François Nief*, Louis Ricard und François Mathey

Die Phospholyl-Gruppe ist ein Hetero-Cyclopentadienyl-Ligand, der, wie kürzlich gezeigt wurde, mit Hauptgruppen-^[1], Seltenerd-^[2] und leichten Übergangsmetallen^[3] η^5 -koordinierte Komplexe bildet. Aufgrund seiner Fähigkeit zur Verknüpfung von zwei Metallzentren war dieser Ligand für uns in der Uranchemie von Interesse. Verwandte Pyrrolyl(Azacyclopentadienyl)-Komplexe des Urans wurden nur kurz beschrieben^[5]. In dieser Arbeit berichten wir über die erste Synthese eines monomeren und dimeren Uran-Phospholyl-Komplexes.

Die Darstellung der Phospholyl-Verbindungen folgte der anderer η^5 -Dienyl-tetrahydroborato-Komplexe des Urans^[6]

[*] Dr. D. Baudry, Dr. M. Ephritikhine
Service de Chimie Moléculaire
DSM/DPHG, CEN/CEA Saclay, CNRS UA 331
F-91191 Gif sur Yvette Cedex (Frankreich)
Dr. F. Nief, Dr. L. Ricard, Prof. Dr. F. Mathey
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Métaux de Transition
DCPH Ecole Polytechnique
F-91128 Palaiseau Cedex (Frankreich)

(siehe Schema 1). Donor-freies Kalium-2,3,4,5-Tetramethylphospholid **1**^[7] (Im weiteren mit L abgekürzt) reagiert mit $[(\text{Mes})\text{U}(\text{BH}_4)_3]$ (Mes = $\eta^6\text{-1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$)^[8a] in THF zu einer roten Lösung von $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$ ^[8b]. Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Toluol ergab eine dunkelbraune Lösung von $[\text{L}_2\text{UBH}_4)_2]$ ^[2]^[9]. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **2**^[10], das zwei Signale bei $\delta = 727$ und 3471 zeigte, deutete auf zwei nichtäquivalente Liganden L hin. Die Nichtäquivalenz der acht Methylgruppen in **2** wurde im ¹H-NMR-Spektrum belegt. Der neutrale Komplex **2** weist wohl die in Schema 1 gezeigte Struktur auf. Für diese symmetrische Struktur nehmen wir an, daß die große paramagnetische Verschiebung bei $\delta = 3471$ auf das mit dem Uran-Atom über σ - π -Bindungen verknüpfte Phosphor-Atom zurückzuführen ist. Aufgrund der unsymmetrischen Umgebung des Metallzentrums sind die acht Methyl-Gruppen beider L_2UBH_4 -Einheiten inäquivalent.



Schema 1. Mes = $\eta^6\text{-1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$. E = THF, PPh₃O.

Dimere Organouran-Komplexe sind sehr selten^[11]. Weiterhin ist erwähnenswert, daß in **2** die Phospholyl- und nicht die BH_4 -Liganden verbrücken. Diese Brücken können durch Auflösen von **2** in THF oder durch Zugabe einer äquimolaren Menge PPh₃O in Toluol gebrochen werden, woraus eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)(\text{OPPh}_3)]$ **3** resultiert^[12]. **2** wurde mit TIBH₄ zur Neutralverbindung $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$ **4**^[13] oxidiert, in der Uran in der Oxidationsstufe IV vorliegt. Diese Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ mit **1**. Die Reduktion von **4** mit Natrium-Amalgam ergibt **2**.