

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 N<sub>2</sub> 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; FeSO<sub>4</sub>, 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. Pawłowski, 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. Collamat, 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-[<sup>11</sup>], Seltenerd-[<sup>12</sup>] und leichten Übergangsmetallen [<sup>3</sup>]  $\eta^5$ -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 [<sup>5</sup>]. In dieser Arbeit berichten wir über die erste Synthese eines monomeren und dimeren Uran-Phospholyl-Komplexes.

Die Darstellung der Phospholyl-Verbindungen folgte der anderer  $\eta^5$ -Dienyl-tetrahydroborato-Komplexe des Urans [<sup>6</sup>]

[\*] 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)

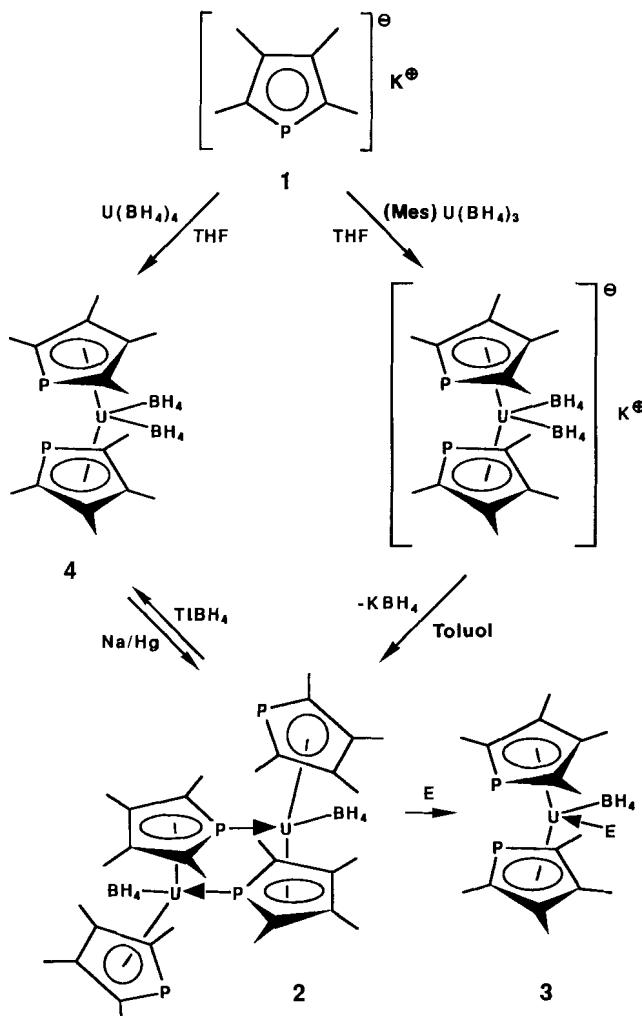
Dr. F. Nief, Dr. L. Ricard, Prof. Dr. F. Mathey

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**<sup>[7]</sup> (Im weiteren mit L abgekürzt) reagiert mit  $[(\text{Mes})\text{U}(\text{BH}_4)_3]$  ( $\text{Mes} = \eta^6\text{-1,3,5-(CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_3$ )<sup>[6a]</sup> in THF zu einer roten Lösung von  $\text{K}[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$ <sup>[8]</sup>; Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstands mit Toluol ergab eine dunkelbraune Lösung von  $[(\text{L}_2\text{UBH}_4)_2]$  **2**<sup>[9]</sup>. Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **2**<sup>[10]</sup>, 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  $^1\text{H}$ -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  $\sigma$ - $\pi$ -Bindungen verknüpfte Phosphor-Atom zurückzuführen ist. Aufgrund der unsymmetrischen Umgebung des Metallzentrums sind die acht Methyl-Gruppen beider  $\text{L}_2\text{UBH}_4$ -Einheiten inäquivalent.



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

Dimere Organouran-Komplexe sind sehr selten<sup>[11]</sup>. Weiterhin ist erwähnenswert, daß in **2** die Phospholyl- und nicht die  $\text{BH}_4^-$ -Liganden verbrücken. Diese Brücken können durch Auflösen von **2** in THF oder durch Zugabe einer äquimolaren Menge  $\text{PPh}_3\text{O}$  in Toluol gebrochen werden, woraus eine Verbindung der Zusammensetzung  $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)(\text{OPPh}_3)]$  **3** resultiert<sup>[12]</sup>. **2** wurde mit  $\text{TIBH}_4$  zur Neutralverbindung  $[\text{L}_2\text{U}(\text{BH}_4)_2]$  **4**<sup>[13]</sup> 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**.

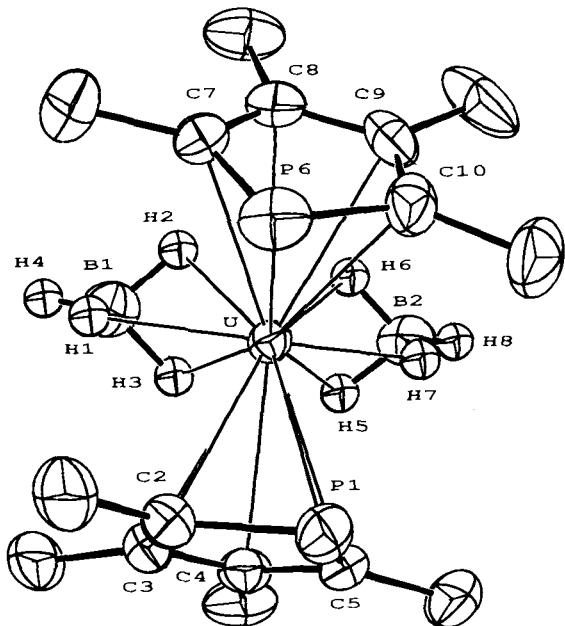


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: U-P  $290.5 \pm 0.8$ , U-C  $281.1 \pm 4.3$ , U-B  $255.3 \pm 0.1$ , U-H  $229 \pm 20$ , P-C  $176.4 \pm 1$ , C-C (Ring)  $140.4 \pm 2.1$ , B-H  $110 \pm 15$ ; B-U-B  $100.4(2)$ , C-P-C  $90.4 \pm 0.3$ , P-C-C (Ring) und C-C-C (Ring)  $112.3 \pm 0.7$ .

In der pseudo-tetraedrischen Struktur von **4** im Kristall (Abb. 1)<sup>[14]</sup> sind die Phospholyl-Liganden pentahapto am Uran-Atom gebunden. Die Geometrie des Ringes unterscheidet sich kaum von der verwandter Li<sup>[11]</sup> oder Zr<sup>[13]</sup> Komplexe. Der kurze U-B-Abstand von 255 pm ist typisch für Bindungen mit einem dreizähnigen BH<sub>4</sub>-Liganden<sup>[6c]</sup>. Abschließend möchten wir noch betonen, daß es im Gegensatz zu zwei früheren Arbeiten<sup>[15, 16]</sup> gelang, für alle beschriebenen Verbindungen die <sup>31</sup>P-NMR-Signale ohne größere Schwierigkeiten zu beobachten. So wurde das <sup>31</sup>P-NMR-Signal für Cp<sub>3</sub>UPPh<sub>2</sub><sup>[15]</sup> bei  $\delta = 2515$  ( $W_{1/2} \approx 200$  Hz) gefunden. Trotz des Mangels an Daten für eine Korrelation zwischen Koordinationstypen und den dazugehörigen <sup>31</sup>P-NMR-Parametern erweist sich die <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie als wertvolle Untersuchungsmethode phosphorhaltiger Uranverbindungen.

### Experimentelles

<sup>1</sup>H-NMR (TMS int.): Bruker-WP 60 (60 MHz) und -AC 200 (200 MHz); <sup>31</sup>P-NMR (85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> int.): Bruker-WP 80 (32.4 MHz) und -AM 400 (162 MHz).

**1:** Eine Lösung von 1,4-Bis(Tetramethylphospholyl)butan [17] (5.16 g, 15.4 mmol) in Dimethoxyethan (100 mL) wurde mit 1.8 g K versetzt und 3 h bei 50 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung filtriert und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit THF (2 × 50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Weißer Feststoff, Ausbeute 17.9 mmol (58%). – **2:** THF (20 mL) wurde bei –78 °C auf eine Mischung von [(Mes)UBH<sub>4</sub>]<sub>3</sub>] (277 mg, 0.69 mol) und **1** (245 mg, 1.37 mmol) kondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Lösung zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Einengen der Toluol-Lösung und Zugabe von kaltem Pentan ergab bei –78 °C Kristalle von **2**. Ausbeute 118 mg (0.22 mmol, 32%). – **3:** Eine Lösung von **2** (150 mg, 0.28 mmol) und Ph<sub>3</sub>PO (78 mg, 0.28 mmol) in Toluol wurde 10 min bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Einengen der gekühlten Lösung ergab mikrokristallines **3**, welches mit kaltem (–78 °C) Toluol und Pentan gewaschen wurde. Ausbeute 84 mg (0.11 mmol, 40%). – **4:** Eine Mischung von U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> (173 mg, 0.58 mmol) und **1** (207 mg, 1.16 mmol) in Toluol (15 mL) wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Abkühlen bis –50 °C ergab dunkelbraune Kristalle von **4**. Ausbeute 188 mg (0.34 mmol, 59%).

Eingegangen am 23. Juli 1990 [Z 4085]

CAS-Registry-Nummern:

**1**, 130149-60-9; **2**, 130168-03-5; **3** (E = OPPh<sub>3</sub>), 130168-04-6; **3** (E = THF), 130168-07-9; **4**, 130168-05-7; **4-K**, 130168-06-8; MesU(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, 122627-85-4;

U(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, 47097-99-4; TiBH<sub>4</sub>, 61204-71-5; Ph<sub>3</sub>PO, 791-28-6; 1,4-Bis(Tetramethylphospholyl)butan, 125706-15-2.

- [1] K. Theopold, H. Douglas, *Angew. Chem. 101* (1989) 1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1367.
- [2] F. Nief, F. Mathey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 800.
- [3] F. Nief, F. Mathey, L. Ricard, *Organometallics* 7 (1988) 921; F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *ibid.* 8 (1989), 1473.
- [4] F. Nief, L. Ricard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* 384 (1990) 271.
- [5] T. J. Marks, J. R. Kolb, *J. Organomet. Chem.* 82 (1974) C35.
- [6] a) D. Baudry, E. Bulot, M. Ephritikhine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1369; b) *ibid.* 1989, 1316; c) D. Baudry, E. Bulot, P. Charpin, M. Ephritikhine, M. Lance, M. Nierlich, J. Vigner, *J. Organomet. Chem.* 371 (1989) 163.
- [7] **1:** <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF):  $\delta = 1.87$  (CH<sub>3</sub>), 2.09 (d, *J*(PH) = 10.3 Hz, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 13.9$  (CH<sub>3</sub>), 16.1 (d, *J*(PC) = 30.5 Hz, CH<sub>3</sub>), 124.1 (C3), 134.7 (d, *J*(PC) = 36 Hz, C2); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR:  $\delta = 74.1$ . Diese Verbindung wurde bereits als Addukt mit [18]Krone-6 beschrieben [1].
- [8] K[Li<sub>2</sub>U(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>8</sub>]THF, 303 K):  $\delta = -13.29$  ( $W_{1/2} = 15$  Hz, 4CH<sub>3</sub>), 4.08 ( $W_{1/2} = 15$  Hz, 4CH<sub>3</sub>), 65.47 (2BH<sub>4</sub>),  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 618$  ( $W_{1/2} = 200$  Hz)
- [9] **2:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -46.80$ , –40.95, –35.59, –20.08, –12.45, 5.57, 8.33, 13.45 (2CH<sub>3</sub>, für jedes Resonanzsignal  $W_{1/2} = 15$  Hz), 165 (2BH<sub>4</sub>),  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 727$  ( $W_{1/2} = 150$  Hz), 3471 ( $W_{1/2} = 1000$  Hz).
- [10] Die ungewöhnliche Lage der Resonanzsignale (obwohl wegen des Paramagnetismus aller U<sup>III</sup>- und U<sup>IV</sup>-Komplexe nicht unerwartet) wurde durch Messungen bei verschiedenen Offset-Frequenzen und bei laufender Überprüfung mit Kontrollsubstanzen bei 32.4 und 162 MHz registriert.
- [11] T. J. Marks, R. D. Ernst, in G. Wilkinson (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 21. Vgl. die trimere Festkörperstruktur von (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sub>2</sub>UCl mit verbrückenden Chloro-Liganden: P. J. Fagan, J. M. Manriquez, T. J. Marks, C. S. Day, S. H. Vollmer, V. W. Day, *Organometallics* 1 (1982) 170.
- [12] **3:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -18.99$ , –8.76, –1.45, 3.49 (2CH<sub>3</sub>, für jedes Resonanzsignal,  $W_{1/2} = 20$  Hz), 5.85 (3H, *para*-H), 5.05 (6H, *meta*-H), 0.16 (6H, *ortho*-H), 86.94 (1BH<sub>4</sub>,  $W_{1/2} = 300$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 86$  (OPPh<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 20$  Hz), 650 (PC<sub>4</sub>Me<sub>4</sub>,  $W_{1/2} = 200$  Hz). Korrekte Elementaranalyse.
- [13] **4:** <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 303 K):  $\delta = -36.73$  (q, 2BH<sub>4</sub>, *J*(BH) = 86 Hz), –13.01 (4CH<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 12$  Hz), 35.13 (4CH<sub>3</sub>,  $W_{1/2} = 3$  Hz); <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (307 K):  $\delta = 960$  ( $W_{1/2} = 200$  Hz). Korrekte Elementaranalyse.
- [14] Kristalle von **4** wurden aus einer auf –18 °C gekühlten Pentan-Lösung erhalten. Triklin, **P**<sub>I</sub>,  $a = 803.1(1)$ ,  $b = 873.7(1)$ ,  $c = 1569.3(2)$  pm,  $\alpha = 81.59(1)$ ,  $\beta = 80.66(1)$ ,  $\gamma = 72.89(1)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.026$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54865, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] G. Paolucci, G. Rossetto, P. Zanella, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 213.
- [16] M. R. Dutta, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2907.
- [17] C. Charrier, F. Mathey, *Tetrahedron Lett.* 25 (1987) 5025.

### Synthese und Struktur von $[\text{Se} = \text{W}(\text{PSe}_4)(\text{PSe}_2)]^{2-}$ ; ein Dianion mit einer heteroallylischen $\text{PSe}_2^{\ominus}$ -Einheit \*\*

Von Samuel C. O'Neal, William T. Pennington und Joseph W. Kolis\*

Seit kurzem werden molekulare Übergangsmetall-Polyseleinen und -telluride intensiv untersucht<sup>[1]</sup>, da sie sich im Reaktionsverhalten deutlich von Metallsulfiden unterscheiden und auch zur Herstellung neuer Festkörper eingesetzt werden können<sup>[2]</sup>. Wir verwenden Selen und Tellur zur Synthese von Käfigverbindungen mit neuartigen Strukturen und

[\*] Prof. J. W. Kolis, S. C. O'Neal, W. T. Pennington  
Department of Chemistry  
Clemson University  
Clemson, SC 29634 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (Grant-Nr. CHE-8802217).