

- [7] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849; A. Bax, R. Freeman, T. A. Frenkiel, *ibid.* 103 (1981) 2102.
 [8] G. Maahs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 686 (1965) 55.
 [9] Zusammenfassung: P. E. Hansen, *Annu. Rep. NMR-Spectrosc.* 17A (1981) 66; V. Wray, P. E. Hansen, *ibid.* 17A (1981) 99.
 [10] H. Dreeskamp, K. Hildenbrand, G. Pfisterer, *Mol. Phys.* 17 (1969) 429.
 [11] Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **1a**, **b** sind beschrieben: M. Yalpani, B. Modardi, E. Khoshdel, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 254; die der anderen Verbindungen (in C_6D_6) betragen (C-1, C-2, C-3): **1c**: 70.6, 194.3, 23.1; **1d**: 68.3, 189.5, 44.5; **1e**: 92.6, 179.7, 62.1.
 [12] Darstellung von **2a** und **2b** nach H. H. Wasserman, J. U. Piper, E. V. Dehmlow, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1451.
 [13] N. Morita, T. Asao, Y. Kitahara, *Chem. Lett.* 1972, 925.
 [14] ^{13}C -chemische Verschiebungen (in CDCl_3) (C-1, C-2, C-3, C-4, weitere C-Atome): **2a**: 192.9, 102.0, 190.0, 59.3, 19.0 (2CH_3), 68.9 (OCH_2), 13.6 (CH_3); **2b**: 190.8, 92.8, 184.9, 58.8, 19.2 (2CH_3), 70.4 (OCH_2), 15.2 (CH_3); **2c**: 178.4, 110.0, 182.4, 87.6, 72.0 (OCH_2), 14.4 (CH_3); **2d**: 173.4, 104.8, 176.1 (*t.* $J_{\text{C,H}} = 2.9\text{ Hz}$), 85.4, 75.2 (OCH_2).
 [15] J. L. Marshall, L. G. Faehl, R. Kattner, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 163.
 [16] M. Klessinger, H. van Megen, K. Wilhelm, *Chem. Ber.* 115 (1982) 50.
 [17] W. T. Brady, P. L. Ting, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 3417.
 [18] W. T. Brady, R. D. Watts, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4047.
 [19] G. Maahs, P. Hegenberg, *Angew. Chem.* 78 (1966) 927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 888.
 [20] ^{13}C -chemische Verschiebungen (in CDCl_3) (C-1, C-2, C-3, C-4): **3**: 204.8, 75.8, 204.8, 70.5, 21.0 ($\text{CCl}-\text{CH}_3$), 18.7 (2CH_3); **4**: 200.9, 88.7, 103.2, 64.2, 53.2 (2OCH_3), 20.4 (2CH_3); **5** und **6** siehe G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1276.

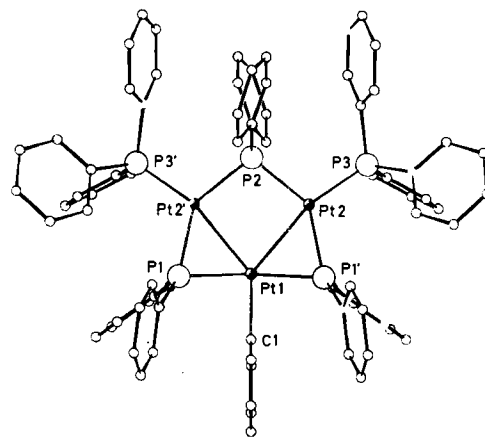


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Die Spiegelebene verläuft durch Pt1, P2 und den Phenylring an Pt1. Die Phenylgruppen an P2 sind fehlgeordnet und liegen auf zwei Positionen, so daß der Komplex m-Symmetrie aufweist. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Position angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Pt2 2.758(4), Pt1-P1 2.28(2), Pt2-P1' 2.23(2), Pt2-P2 2.29(1), Pt2-P3 2.24(2), Pt1-Cl 2.00(1); Pt2-Pt1-Pt2' 81.1(1), Pt1-P1-Pt2' 75.4(6), Pt2-P2-Pt2' 103.1(1).

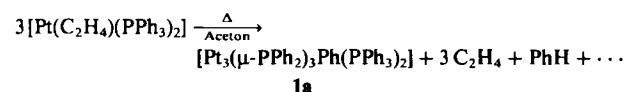
–20°C überraschend dunkelrote Kristalle eines Isomers von **1a** erhalten (**1b**·2CH₂Cl₂, Abb. 2)^[4]. Umkristallisation von **1b**·2CH₂Cl₂ aus Toluol/Pentan bei Raumtemperatur

Gerüstisomerisierung des Clusters [Pt₃(μ-PPh₂)₃Ph(PPh₃)₂] durch Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln

Von Robert Bender, Pierre Braunstein*, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Heteronucleare Komplexe mit μ-PR₂-Gruppen sind wegen der elektronischen Eigenschaften dieser 3e-Donorliganden und wegen deren struktureller Flexibilität interessant. Der Winkel M-P-M kann 70–110° betragen, je nachdem, ob Metall-Metall-Bindungen vorliegen oder nicht^[1]. Die Chemie von Komplexen mit μ-PR₂ und verwandten Liganden ist vielfältig^[2]; es ist zu erwarten, daß Phosphan-/Phosphido-reiche Cluster, die bisher kaum untersucht wurden, andere Strukturen und Eigenschaften haben als die analogen Cluster mit besseren π-Acceptorliganden (z. B. CO).

Wir berichten hier über das erste Beispiel eines Clusters, von dem zwei Isomere existieren, die in Abhängigkeit vom Solvens entstehen, das für die Kristallisation verwendet wird. Beim Erhitzen von [Pt(C₂H₄)(PPh₃)₂] in Aceton wird eine rote Lösung erhalten, aus der der Pt₃-Cluster **1a** als hellrote Nadeln isoliert wird^[3].



1a hat m-Symmetrie^[4] (Abb. 1). Der gleiche Komplex wurde als C₆H₆-Solvat (C₂-Symmetrie) von Carty et al. schon früher erhalten^[5]. Bei den unzähligen Versuchen, Kristalle von **1a** zu züchten, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind, wurden aus CH₂Cl₂/Pentan bei

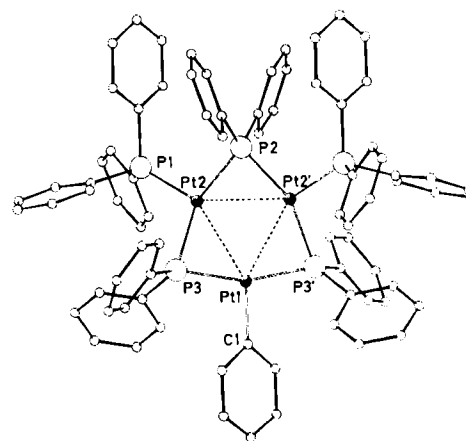
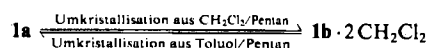


Abb. 2. Struktur von **1b**·2CH₂Cl₂ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1...Pt2 2.956(3), Pt2...Pt2' 3.074(4), Pt2-P1 2.244(4), Pt2-P2 2.252(3), Pt1-P3 2.250(4), Pt2-P3 2.297(3), Pt1-Cl 2.011(17); P3-Pt1-P3' 159.8(1), P2-Pt2-P3 148.5(2), Pt1-P3-Pt2 81.1(1), Pt2-P2-Pt2' 86.1(1), Pt2-Pt1-Pt2' 62.6(1), Pt1-Pt2'-Pt2 58.7(1).

ergibt erneut **1a**. Welches Isomer isoliert wird, hängt also vom Lösungsmittel ab, das für die Kristallisation verwendet wird; in Lösung könnte immer die gleiche Spezies vorliegen.



Die beiden Isomere unterscheiden sich in den Pt-Pt-Abständen und Pt-P-Pt-Winkeln. **1a** enthält eine gewinkelte Pt₃-Kette mit zwei kurzen Pt-Pt- (2.758(3) Å) und einem langen Pt2-Pt2'-Abstand (3.586(2) Å). Die Pt-Atome werden durch drei PPh₂-Liganden verbrückt; die drei P- und die drei Pt-Atome liegen nahezu in einer Ebene (Abweichung 0.17(5) Å für P1 und P1'; 0.08(7) Å für P2). In **1b**·2CH₂Cl₂ verläuft die C₂-Achse durch Pt1 und P2; die drei Pt-Atome bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit 2.956(3) und 3.074(4) Å Kantenlänge. Zwar sind normale

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. R. Bender
 Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS
 Université Louis Pasteur
 4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
 Prof. A. Tiripicchio, Prof. Dr. M. Tiripicchio Camellini
 Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
 Centro di Studio per la Strutturistica Diffraattometrica del CNR
 I-43100 Parma (Italien)

Pt–Pt-Bindungen kürzer^[6], doch sind Pt–Pt-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen^[7]. P2 liegt in der Ebene der Pt-Atome, P3 und P3' befinden sich 0.627(4) Å darüber bzw. darunter. Der Winkel Pt2–P2–Pt2' beträgt in **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 86.1(1)°, in **1a** 103.1(1)°. Der Phenylring an Pt1 steht in **1a** senkrecht zur Pt3-Ebene, in **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ beträgt der Winkel 59.2(3)°. In **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ wurde keine Wechselwirkung zwischen Cluster und Lösungsmittel beobachtet.

Die beiden 44e-Cluster **1a** und **1b** enthalten formal zwei Pt^I- und ein Pt^{II}-Zentrum. Die 4e3z-Bindung führt entweder zu zwei kurzen und einem langen oder zu drei mittleren Pt–Pt-Abständen. **1** ist bisher der einzige Pt-Cluster, der Gerüstisomerie zeigt. Diese Isomerie ist bei Clustern selten und von großem Interesse^[1]. Nach ersten MO-Berechnungen kann dies an den starken σ -Donorliganden einerseits und der geringen Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren andererseits liegen^[8]. Die Flexibilität des μ -PR₂-Liganden ermöglicht große Unterschiede in den Metall–Metall-Abständen; schon Packungseffekte und Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln können größere Strukturänderungen bewirken. ³¹P-NMR-chemische Verschiebungen der Phosphido-Liganden (in Lösung) und M–PPh₂–M-Winkel (im Festkörper) können nach den hier mitgeteilten Befunden nur bedingt korreliert werden. **1a** und **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ können zu Phosphido-verbrückten heteronuclearen Clustern umgesetzt werden, wie ihre Reaktion mit Co₂(CO)₈ in Toluol demonstriert, bei der PtCo-Cluster entstehen^[9].

Eingegangen am 17. Mai,
in veränderter Fassung am 18. Juli 1985 [Z 1303]

Polymeres

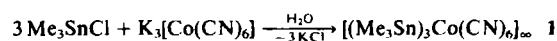
Tris(trimethylzinn(IV))hexacyanocobaltat(III): Ein verhindertes „Super-Berlinerblau“-Analogon und sein Tris[tris(cyclopentadienyl)uran(IV)]-Homologes**

Von Kenan Yünlü, Nils Höck und R. Dieter Fischer*

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Organouran(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen des Typs R₃MX oder [R₃MXY]^q von pseudotetraedrischer (ψ -T_d) bzw. trigonal-bipyramidaler (tbp) Konfiguration (M = U: R = η^5 -C₅H₅ = Cp; M = Sn: R = Alkyl oder Aryl; X und Y = Halogenid, Pseudohalogenid; q = 0, +1, –1) zeigen ähnliches chemisches Verhalten^[1]. Mehrere Beobachtungen^[2–6] lassen erwarten, daß solche tbp-Einheiten beider Metalle (z. B. mit X = Y = CN[–]) d-Übergangsmetall-Ionen Mⁿ⁺ (M') in ein-, zwei- und dreidimensional vernetzte Koordinationspolymere $\{M'[(\text{CN})_2\text{MR}_3]_n\}_\infty \cong \{(\text{R}_3\text{M})_n M'(\text{CN})_{2n}\}_\infty$ (n = 1–3) einbauen können. Besonders Interesse verdienen Verbindungen mit n = 3, in deren Gitterverband von organischen Gruppen „ausgepolsterte“ Hohlräume vorliegen sollten.

Die luftstabile Verbindung **1** entsteht spontan und quantitativ in wäßriger Lösung^[7].



Der feine, weiße Niederschlag läßt sich leicht reinigen; **1** ist in gängigen Solventien^[8] unlöslich. Die signalarmen Schwingungsspektren bestätigen, daß **1** kein H₂O enthält; das Absorptionsverhalten im $\nu(\text{CN})$ -Bereich spricht für schwach gestörte O_h-Symmetrie der Co(CN)₆-Einheiten, während die Sn-Atome einheitlich tbp-kkoordiniert erscheinen (ψ -D_{3h}-Symmetrie)^[9,10]. Das Festkörper-⁵⁹Co-NMR-Spektrum^[11] zeigt ein breites Singulett; dessen Hochfeld-Verschiebung und die höheren $\nu(\text{CN})$ -Werte von **1** gegenüber denen von K₃[Co(CN)₆] sprechen für Co–C≡N–Sn-Brücken^[12]. Im ¹¹⁹mSn-Mößbauer-Spektrum^[13] erscheint ein auch bezüglich ΔE ^[14] mit tbp-Koordination vereinbares Dublett. Das Röntgen-Pulverdiagramm^[15] zeigt auffällig scharfe Reflexe, deren Lagen ein kubisches Gitter aus-schließen.

Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse^[16] bestätigt das Vorliegen verzerrt-oktaedrischer Co(CNSn)₆-Fragmente (C_i-Mikrosymmetrie) tbp-konfigurierter N₂SnMe₃-Einheiten und einer vollständigen dreidimensionalen Vernetzung (Abb. 1). Überraschenderweise ist nur ein Drittel aller Co–C≡N–Sn-Einheiten linear und Bestandteil linearer Ketten (Winkel zwischen nicht parallelen (CoCNSnNC)_∞-Ketten: 80°); alle übrigen Co–C≡N–Sn-Fragmente sind am N-Atom abgelenkt (157.7 oder 146.2°^[17]). Die zwei im Gitter nebeneinander vorliegenden, nicht identischen trans-(CN)₂SnMe₃-Einheiten sind schwingungsspektroskopisch ununterscheidbar^[18].

Verbindung **1** bildet hier nicht ein ebenfalls denkbare quasi-kubisches Isomer mit ausschließlich linearen (–CoCNSnNC)_∞-Ketten („Super-Berlinerblau“-Analogon; für Co₈-Würfel der Kantenlänge 10.62 Å $\rho_{\text{ber.}} = 0.978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[16]). Die bereits relativ kurzen C...C-Abstände von Methyl-Gruppen verschiedener Sn-Atome (z. B. C4...C8, C4...C7, C5...C8: 3.65–3.70 Å) sowie die

[1] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.

[2] a) P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louër, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 79; b) K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *ibid.* **220** (1981) 365; c) E. Keller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1111; d) J. P. Collman, R. K. Rothrock, R. G. Finke, E. J. Moore, F. Rose-Munch, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 146; e) W. C. Fultz, A. L. Rheingold, P. E. Kreter, D. W. Meek, *ibid.* **22** (1983) 860; f) R. J. Haines, N. D. C. T. Steen, R. B. English, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2229; g) R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **2** (1983) 470; h) S. Rosenberg, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5934; i) Y. F. Yu, J. Gallucci, A. Wojcicki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 653; j) A. D. Horton, M. J. Mays, P. R. Raithby, *ibid.* **1985**, 247.

[3] 0.75 g (1.00 mmol) [Pt(C₂H₅)₂(PPh₃)₂] in 50 mL Aceton werden 8 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein rotes, feinkristallines Pulver von **1a** abfiltriert (0.10 g, 17%). Umkristallisation aus heißem Aceton ergibt hellrote Nadeln, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind. Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan bei –20°C ergibt dunkelrote Kristalle von **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Korrekte Elementaranalyse. IR (KBr) **1a**/**1b**: $\nu = 528$ (s), 517 (m), 503 (m), 485 (vs), 455 (w) cm^{–1}.

[4] Siemens AED-Diffraktometer (MoK α). **1a**: Cmc 2₁, Z = 4, a = 22.192(10), b = 17.650(9), c = 18.182(8) Å, V = 7122(6) Å³, 3° < θ < 22°, 2346 unabhängige Reflexe, 1293 beobachtete mit I \geq $\sigma(I)$, R = 0.080, R_w = 0.098. **1b** $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: C2/c, Z = 4, a = 21.390(10), b = 18.471(9), c = 19.021(11) Å, β = 105.27(5)°, V = 7250(7) Å³, 3° < θ < 27°, 7691 unabhängige Reflexe, 4348 beobachtete mit I \geq $2\sigma(I)$, R = 0.045, R_w = 0.055. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51522, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] N. J. Taylor, P. C. Chieh, A. J. Carty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 448.

[6] a) R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusauroy, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 4489; b) P. L. Bellon, A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1671; c) J. P. Barbier, R. Bender, P. Braunstein, J. Fischer, L. Ricard, *J. Chem. Res. Synop.* **1978**, 230; *J. Chem. Res. Miniprint* **1978**, 2913.

[7] L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1134.

[8] R. Bender, P. Braunstein, A. Dedieu, E. Sappa, A. Tiripicchio, unveröffentlicht.

[9] R. Bender, P. Braunstein, unveröffentlicht.

[*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. K. Yünlü, Dipl.-Chem. N. Höck
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Chemie des Tricyclopentadienyl-uran(IV)-Kations in wäßriger Lösung, 4. Mitteilung. Wir danken J. P. Jacobsen für seine Mitarbeit. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: [1a].