

- [7] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *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.* **11A** (1981) 66; V. Wray, P. E. Hansen, *ibid.* **11A** (1981) 99.
- [10] H. Dreeskamp, K. Hildenbrand, G. Pfisterer, *Mol. Phys.* **17** (1969) 429.
- [11] Die  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen von **1a, b** sind beschrieben: M. Yalpani, B. Modardi, E. Khoshdel, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 254; die der anderen Verbindungen (in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) 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]  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen (in  $\text{CDCl}_3$ ) (C-1, C-2, C-3, C-4, weitere C-Atome): **2a**: 192.9, 102.0, 190.0, 59.3, 19.0 ( $2\text{CH}_3$ ), 68.9 ( $\text{OCH}_2$ ), 13.6 ( $\text{CH}_3$ ); **2b**: 190.8, 92.8, 184.9, 58.8, 19.2 ( $2\text{CH}_3$ ), 70.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 15.2 ( $\text{CH}_3$ ); **2c**: 178.4, 110.0, 182.4, 87.6, 72.0 ( $\text{OCH}_2$ ), 14.4 ( $\text{CH}_3$ ); **2d**: 173.4, 104.8, 176.1 (*t*,  $J_{\text{C},\text{H}} = 2.9$  Hz), 85.4, 75.2 ( $\text{OCH}_2$ ).
- [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]  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen (in  $\text{CDCl}_3$ ) (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 ( $2\text{CH}_3$ ); **4**: 200.9, 88.7, 103.2, 64.2, 53.2 ( $2\text{OCH}_3$ ), 20.4 ( $2\text{CH}_3$ ); **5** und **6** siehe G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1276.

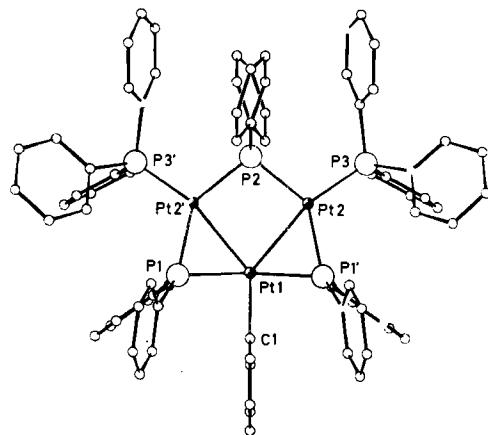


Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Die Spiegelebene verläuft durch Pt1, Pt2 und den Phenylring an Pt1. Die Phenylgruppen an Pt2 sind fehlgeordnet und liegen auf zwei Positionen, so daß der Komplex *m*-Symmetrie aufweist. Der Übersichtlichkeit halber ist nur eine Position angegeben. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Pt2 2.758(4), Pt1-Pt1' 2.28(2), Pt2-Pt1' 2.23(2), Pt2-Pt2 2.29(1), Pt2-Pt3 2.24(2), Pt1-C1 2.00(1); Pt2-Pt1-Pt2' 81.1(1), Pt1-Pt1'-Pt2' 75.4(6), Pt2-Pt2-Pt2' 103.1(1).

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

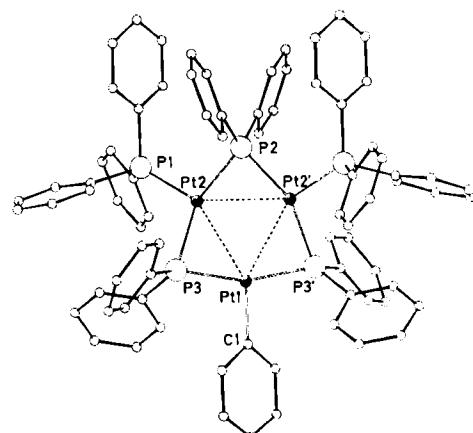


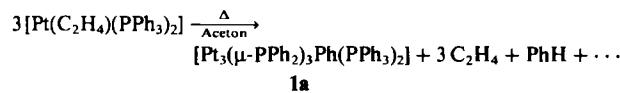
Abb. 2. Struktur von **1b**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt1...Pt2 2.956(3), Pt2...Pt2' 3.074(4), Pt2-Pt1 2.244(4), Pt2-Pt2 2.252(3), Pt1-Pt3 2.250(4), Pt2-Pt3 2.297(3), Pt1-C1 2.011(17); P3-Pt1-Pt3 159.8(1), P2-Pt2-Pt3 148.5(2), Pt1-Pt3-Pt2 81.1(1), Pt2-Pt2-Pt2' 86.1(1), Pt2-Pt1-Pt2' 62.6(1), Pt1-Pt2'-Pt2 58.7(1).

## Gerüstisomerisierung des Clusters $[\text{Pt}_3(\mu\text{-PPh}_2)_3\text{Ph}(\text{PPh}_3)_2]$ durch Umkristallisation in verschiedenen Lösungsmitteln

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

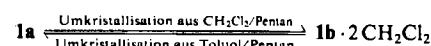
Heteronukleare Komplexe mit  $\mu\text{-PR}_2$ -Gruppen sind wegen der elektronischen Eigenschaften dieser 3e-Donorliganden und wegen deren struktureller Flexibilität interessant. Der Winkel M-P-M kann 70–110° betragen, je nachdem, ob Metall-Metall-Bindungen vorliegen oder nicht<sup>[1]</sup>. Die Chemie von Komplexen mit  $\mu\text{-PR}_2$  und verwandten Liganden ist vielfältig<sup>[2]</sup>; 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  $\pi$ -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  $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$  in Aceton wird eine rote Lösung erhalten, aus der der Pt<sub>3</sub>-Cluster **1a** als hellrote Nadeln isoliert wird<sup>[3]</sup>.



**1a** hat *m*-Symmetrie<sup>[4]</sup> (Abb. 1). Der gleiche Komplex wurde als  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Solvat ( $\text{C}_2$ -Symmetrie) von Carte et al. schon früher erhalten<sup>[5]</sup>. Bei den unzähligen Versuchen, Kristalle von **1a** zu züchten, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind, wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan bei

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-Pt-Pt-Winkeln. **1a** enthält eine gewinkelte Pt<sub>3</sub>-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 PPh<sub>2</sub>-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**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verläuft die  $\text{C}_2$ -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 Cedex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. Dr. M. Tiripicchio Camellini  
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma  
Centro di Studio per la Strutturistica Diffrattometrica del CNR  
I-43100 Parma (Italien)

Pt-Pt-Bindungen kürzer<sup>[6]</sup>, doch sind Pt-Pt-Wechselwirkungen nicht ausgeschlossen<sup>[7]</sup>. 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** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 86.1(1)°, in **1a** 103.1(1)°. Der Phenylring an Pt1 steht in **1a** senkrecht zur Pt<sub>3</sub>-Ebene, in **1b** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> beträgt der Winkel 59.2(3)°. In **1b** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde keine Wechselwirkung zwischen Cluster und Lösungsmittel beobachtet.

Die beiden 44e-Cluster **1a** und **1b** enthalten formal zwei Pt<sup>I</sup>- und ein Pt<sup>II</sup>-Zentrum. Die 4e<sub>3z</sub>-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<sup>[11]</sup>. Nach ersten MO-Berechnungen kann dies an den starken σ-Donorliganden einerseits und der geringen Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren andererseits liegen<sup>[8]</sup>. Die Flexibilität des μ-PR<sub>2</sub>-Liganden ermöglicht große Unterschiede in den Metall-Metall-Abständen; schon Packungseffekte und Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln können größere Strukturänderungen bewirken. <sup>31</sup>P-NMR-chemische Verschiebungen der Phosphido-Liganden (in Lösung) und M-PPh<sub>2</sub>-M-Winkel (im Festkörper) können nach den hier mitgeteilten Befunden nur bedingt korreliert werden. **1a** und **1b** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> können zu Phosphido-verbrückten heteronuclearen Clustern umgesetzt werden, wie ihre Reaktion mit Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> in Toluol demonstriert, bei der PtCo-Cluster entstehen<sup>[9]</sup>.

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

- [1] E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* 65 (1985) 219.
- [2] a) P. Braunstein, D. Matt, O. Bars, M. Louér, D. Grandjean, J. Fischer, A. Mischler, *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. Wojciecki, *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(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan bei -20°C ergibt dunkelrote Kristalle von **1b** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Korrekte Elementaranalyse. IR (KBr) **1a**/**1b**: ν = 528 (s), 517 (m), 503 (m), 485 (vs), 455 (w) cm<sup>-1</sup>.
- [4] Siemens AED-Diffraktometer (MoK<sub>α</sub>). **1a**: Cmc 2, Z = 4, a = 22.192(10), b = 17.650(9), c = 18.182(8) Å, V = 7122(6) Å<sup>3</sup>, 3° < θ < 22°, 2346 unabhängige Reflexe, 1293 beobachtete mit I ≥ σ(I), R = 0.080, R<sub>w</sub> = 0.098. **1b** · 2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: C2/c, Z = 4, a = 21.390(10), b = 18.471(9), c = 19.021(11) Å, β = 105.27(5)°, V = 7250(7) Å<sup>3</sup>, 3° < θ < 27°, 7691 unabhängige Reflexe, 4348 beobachtete mit I ≥ σ(I), R = 0.045, R<sub>w</sub> = 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. Dusausoy, *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. Mitrprachachon, 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.

## Polymeres

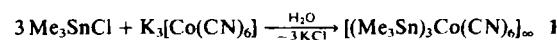
Tris(trimethylzinn(IV))hexacyanocobaltat(III): Ein verhindertes „Super-Berlinerblau“-Analogon und sein Tris(trimethylzinn(IV))-Homologe\*\*

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

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Organouran(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen des Typs R<sub>3</sub>MX oder [R<sub>3</sub>MX]<sub>q</sub> von pseudotetraedrischer (ψ-T<sub>d</sub>) bzw. trigonal-bipyramidaler (tbp) Konfiguration (M = U: R = η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = Cp; M = Sn: R = Alkyl oder Aryl; X und Y = Halogenid, Pseudoohalogens; q = 0, +1, -1) zeigen ähnliches chemisches Verhalten<sup>[11]</sup>. Mehrere Beobachtungen<sup>[2-6]</sup> lassen erwarten, daß solche tbp-Einheiten beider Metalle (z. B. mit X = Y = CN<sup>-</sup>) d-Übergangsmetall-Ionen M<sup>n+</sup> (M) in ein-, zwei- und dreidimensional vernetzte Koordinationspolymere {M<sup>n</sup>[(CN)<sub>2</sub>MR<sub>3</sub>]<sub>n</sub>}<sub>∞</sub> ≈ {(R<sub>3</sub>M)<sub>n</sub>M'(CN)<sub>2n</sub>}<sub>∞</sub> (n = 1-3) einbauen können. Besonderes 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<sup>[7]</sup>.



Der feine, weiße Niederschlag läßt sich leicht reinigen; **1** ist in gängigen Solventien<sup>[8]</sup> unlöslich. Die signalarmen Schwingungsspektren bestätigen, daß **1** kein H<sub>2</sub>O enthält; das Absorptionsverhalten im ν(CN)-Bereich spricht für schwach gestörte O<sub>h</sub>-Symmetrie der Co(CN)<sub>6</sub>-Einheiten, während die Sn-Atome einheitlich tbp-koordiniert erscheinen (ψ-D<sub>3h</sub>-Symmetrie)<sup>[9, 10]</sup>. Das Festkörper-<sup>59</sup>Co-NMR-Spektrum<sup>[11]</sup> zeigt ein breites Singulett; dessen Hochfeld-Verschiebung und die höheren ν(CN)-Werte von **1** gegenüber denen von K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>] sprechen für Co-C≡N→Sn-Brücken<sup>[12]</sup>. Im <sup>119</sup>Sn-Mößbauer-Spektrum<sup>[13]</sup> erscheint ein auch bezüglich ΔE<sup>[14]</sup> mit tbp-Koordination vereinbares Dublett. Das Röntgen-Pulverdiagramm<sup>[15]</sup> zeigt auffällig scharfe Reflexe, deren Lagen ein kubisches Gitter ausschließen.

Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse<sup>[16]</sup> bestätigt das Vorliegen verzerrt-okaedrischer Co(CNSn)<sub>6</sub>-Fragmente (C<sub>i</sub>-Mikrosymmetrie) tbp-konfigurierter N<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub>-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)<sub>∞</sub>-Ketten: 80°); alle übrigen Co-C≡N-Sn-Fragmente sind am N-Atom abgeknickt (157.7 oder 146.2°<sup>[17]</sup>). Die zwei im Gitter nebeneinander vorliegenden, nicht identischen trans-(CN)<sub>2</sub>SnMe<sub>3</sub>-Einheiten sind schwingungsspektroskopisch ununterscheidbar<sup>[18]</sup>.

Verbindung **1** bildet hier nicht ein ebenfalls denkbare quasi-kubisches Isomer mit ausschließlich linearen (-CoCNSnNC)<sub>∞</sub>-Ketten („Super-Berlinerblau“-Analogon; für Co<sub>8</sub>-Würfel der Kantenlänge 10.62 Å ρ<sub>ber.</sub> = 0.978 g · cm<sup>-3</sup><sup>[16]</sup>). 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

[\*] 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].