

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**  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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<sup>I</sup>- und ein Pt<sup>II</sup>-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<sup>[1]</sup>. Nach ersten MO-Berechnungen kann dies an den starken  $\sigma$ -Donorliganden einerseits und der geringen Energiedifferenz zwischen den beiden Isomeren andererseits liegen<sup>[8]</sup>. Die Flexibilität des  $\mu$ -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**  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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]

## Polymeres

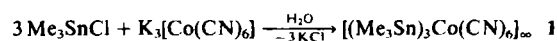
### Tris(trimethylzinn(IV))hexacyanocobaltat(III): Ein verhindertes „Super-Berlinerblau“-Analogon und sein Tris[tris(cyclopentadienyl)uran(IV)]-Homologes\*\*

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

Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Organouran(IV)- und -zinn(IV)-Verbindungen des Typs R<sub>3</sub>MX oder [R<sub>3</sub>MXY]<sup>q</sup> von pseudotetraedrischer ( $\psi$ -T<sub>d</sub>) bzw. trigonal-bipyramidaler (tbp) Konfiguration (M = U: R =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> = Cp; M = Sn: R = Alkyl oder Aryl; X und Y = Halogenid, Pseudohalogenid; q = 0, +1, –1) zeigen ähnliches chemisches Verhalten<sup>[1]</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  $\{M'[(\text{CN})_2\text{MR}_3]_n\}_\infty \cong \{(\text{R}_3\text{M})_n\text{M}'(\text{CN})_{2n}\}_\infty$  (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<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  $\nu(\text{CN})$ -Bereich spricht für schwach gestörte O<sub>h</sub>-Symmetrie der Co(CN)<sub>6</sub>-Einheiten, während die Sn-Atome einheitlich tbp-kkoordiniert erscheinen ( $\psi$ -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  $\nu(\text{CN})$ -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>mSn-Mößbauer-Spektrum<sup>[13]</sup> erscheint ein auch bezüglich  $\Delta E$ <sup>[14]</sup> mit tbp-Koordination vereinbares Dublett. Das Röntgen-Pulverdiagramm<sup>[15]</sup> zeigt auffällig scharfe Reflexe, deren Lagen ein kubisches Gitter aus-schließen.

Die Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse<sup>[16]</sup> bestätigt das Vorliegen verzerrt-oktaedrischer 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 abgelenkt (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  $\rho_{\text{ber.}} = 0.978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ <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

[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(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</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**  $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Korrekte Elementaranalyse. IR (KBr) **1a**/**1b**:  $\nu = 528$  (s), 517 (m), 503 (m), 485 (vs), 455 (w) cm<sup>–1</sup>.

[4] Siemens AED-Diffraktometer (MoK $\alpha$ ). **1a**: Cmc 2<sub>1</sub>, Z = 4, a = 22.192(10), b = 17.650(9), c = 18.182(8) Å, V = 7122(6) Å<sup>3</sup>, 3° <  $\theta$  < 22°, 2346 unabhängige Reflexe, 1293 beobachtete mit I  $\geq$   $\sigma(I)$ , R = 0.080, R<sub>w</sub> = 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,  $\beta$  = 105.27(5)°, V = 7250(7) Å<sup>3</sup>, 3° <  $\theta$  < 27°, 7691 unabhängige Reflexe, 4348 beobachtete mit I  $\geq$   $2\sigma(I)$ , 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. 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].

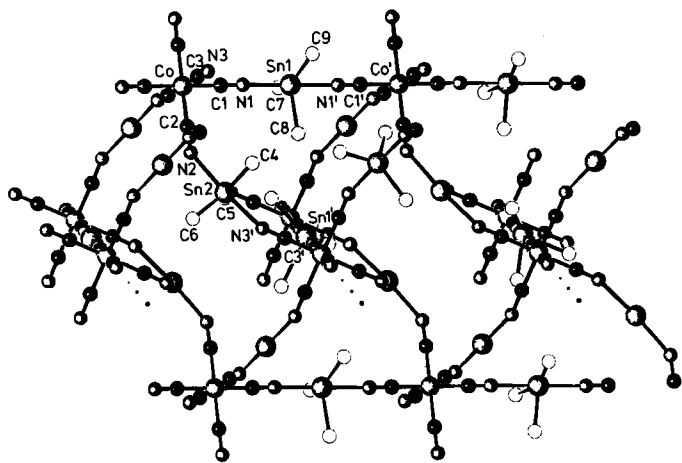


Abb. 1. SCHAKAL-Zeichnung eines Ausschnitts aus dem Gitter von **1**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co-C1 1.87(2), Sn1-N1 2.35(1), C1-N1 1.10(2), Sn2-C4 2.15(3), Sn2-C5, Sn2-C6 2.08(3), C1-Co-C3 90.2(8), N2-Sn2-N3 173.5(7), C1-N1-Sn1 178.3(2), C2-N2-Sn2 146.5(2), C3-N3-Sn2 157.6(2), C4-Sn2-C5 120.9(1), C5-Sn2-C6 125.7(1), C4-Sn2-C6 113.3(1).

merklich gestörte  $C_3$ -Symmetrie des Sn2-C4-C5-C6-Fragments (Abb. 1) schließen die Möglichkeit nicht aus, daß durch zunehmenden Raumbedarf der Gruppe R ( $R \neq \text{Me}$ ) auch ein Rückgang der CNSn-Abwinkelung ( $\rightarrow 180^\circ$ ) und eine merkliche Gitteraufweitung und -Vereinfachung erzwungen werden.

Der zu **1** quasi homologe, extrem luftempfindliche Urankomplex  $[(\text{Cp}_3\text{U})_3\text{Co}(\text{CN})_6]_\infty$  **2** fällt beim Zusammengeben konzentrierter wäßriger Lösungen von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  und  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  als hellgrüner, kolloiddisperser Niederschlag an<sup>[19]</sup>. Für einen gleichfalls polymeren Aufbau von **2** sprechen seine Nichtflüchtigkeit im Hochvakuum<sup>[20]</sup>, die beachtliche thermische Stabilität<sup>[21]</sup> sowie die Schwerlöslichkeit in einer Vielzahl von Solventien<sup>[22]</sup>. Das NIR/VIS-Absorptionsspektrum<sup>[23]</sup> zeigt die für tbp-konfigurierte  $[\text{Cp}_3\text{UX}_2]^\infty$ -Systeme sehr charakteristischen f-f-Ligandenfeldübergänge. Das Auftreten von nur einer  $\nu(\text{CN})$ -Absorption im IR-Spektrum<sup>[23]</sup> ist mit einer denkbaren „Super-Berlinerblau“-analogen Struktur grundsätzlich vereinbar. Vergleichende Betrachtungen an Raummodellen von **1** und **2** machen deutlich, daß die ausgedehnten Cp-Liganden die Innenwände der einzelnen  $\text{Co}_8$ -Würfel vorteilhafter (durch im Mittel neun Cp-Einheiten pro  $\text{Co}_8$ -Würfel) „ausfüllen“ könnten als Methyl-Liganden, wobei kleinere UNC-Winkel als  $180^\circ$  kaum mehr auftreten sollten<sup>[24]</sup>. Aus einer äquimolaren Lösung von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  fällt nach Zugabe von  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  ein hellgrüner, überraschend Sn-armer ( $\text{Sn}:\text{U} \approx 1:3$ ), minutenlang luftstabiler Niederschlag **3** aus ( $\text{Fp} = 250^\circ\text{C}$  (Zers.)), der sich IR-spektroskopisch von **2** praktisch nicht unterscheidet.

Eingegangen am 31. Mai,  
in veränderter Fassung am 9. Juli 1985 [Z 1324/1325]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 98104-58-6 / **2**: 98088-33-6 /  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ : 13963-58-1 /  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ : 1066-45-1 /  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ : 1284-81-7 / Berlinerblau: 12240-15-2.

- [1] Vgl. hierzu: a) R. D. Fischer, E. Klähne, G. R. Sienel, *J. Organomet. Chem.* **238** (1982) 99; b) K. W. Bagnall, M. J. Plews, D. Brown, R. D. Fischer, E. Klähne, G. W. Landgraf, G. R. Sienel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1999.
- [2] R. D. Fischer, G. R. Sienel, G. W. Landgraf, H. Wagner in U. Croatto, M. Graziani (Hrsg.): *Proc. 7th ICOMC*, Venedig (Italien), Sept. 1975, Abstr. Nr. 1.
- [3] R. D. Fischer, G. R. Sienel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 126.
- [4] R. D. Fischer, G. R. Sienel, *J. Organomet. Chem.* **156** (1978) 383.
- [5] R. D. Fischer, K. Yünlü, *Proc. 28. IUPAC-Congr.*, Vancouver (Kanada), Aug. 1981, Abstr. Nr. 1N 28.
- [6] K. Yünlü, *Dissertation*, Universität Hamburg 1983.

- [7] **1**: Zu 20 mL einer klaren wäßrigen Lösung von 1.3 g (6.5 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  wird langsam unter Rühren eine Lösung von 0.72 g (2.1 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  in 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert (G4-Fritte), mit 100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  portionsweise gewaschen und im Trockenschrank bei  $100^\circ\text{C}$  ca. 1 h getrocknet.  $\text{Fp} = 335^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr):  $\nu = 3000$  (m, br.), 2915 (m), 1198 (w), 790 (vs, br.), 438 (vs, br.); Raman:  $\nu = 2995$  (s, br.), 2920 (vs), 1210 (m, br.). – Korrekte Elementaranalysen. Entsprechende Umsetzungen wurden erfolgreich auch mit  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$  sowie mit  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  anstelle von  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) durchgeführt [6].
- [8] Zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ , Tetrahydrofuran (THF),  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CCl}_4$ , jedoch nicht Dimethylsulfoxid oder Mineralsäuren.
- [9] IR: Perkin Elmer Modell 325, Nujol-Anreibung  $\nu = 2172$  (s, CN), 2155 (vs, br., CN), 554 (s,  $(\text{SnC})_{\text{as}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ; KBr:  $\nu = 2175$  (undeutlich, sh), 2157 (s).
- [10] Raman-Spektrometer Cary (Varian) Modell 82; ca.  $-200^\circ\text{C}$  (bei Raumtemperatur sehr schlechtes Streuvermögen).  $\nu = 2195$  (vs), 2180 (s), 2170 (sh, br.), 556 (m, br.,  $(\text{SnC})_{\text{as}}$ ), 524 (s,  $(\text{SnC})_{\text{sym}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . Wir danken Prof. H. Schomborg, Kiel, für die Messungen.
- [11] JEOL Modell JNM-C-60 HL ( $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]/\text{H}_2\text{O}$  ext.)  $\delta = -225$ . Wir danken Dr. W.-D. Basler, Hamburg, für die Messung.
- [12] Vgl. hierzu: a) D. R. Eaton, C. V. Rogerson, A. C. Sandercock, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 1365; b) H. Siebert, M. Weise, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 669.
- [13] Maßbauer-Spektrometer FHT 400 (Friesseke und Höpfner);  $\gamma$ -Quelle:  $\text{CaSnO}_2$ ; Standard:  $\text{SnO}_2$ ;  $-150^\circ\text{C}$ ;  $\delta = 1.72$ ;  $\Delta E = 3.84$   $\text{mm s}^{-1}$ . Wir danken Prof. K. Nagorny, Hamburg, für die Messung.
- [14] Vgl. hierzu: K. C. Molloy, M. B. Hossain, D. van der Helm, D. Cunningham, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2402, zit. Lit.
- [15] Debye-Scherrer-Verfahren; Pulverdiffraktometer Philips PW 1050 ( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-Filter); wir danken Dr. W. Metz, Hamburg, für die Messung.
- [16] a) Farblose, durchscheinende Kristalle von **1** entstehen aus einer zunächst klaren THF/ $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung (ca. 80 mL THF, 10–15 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ) von 1.75 g (9 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und 0.96 g (3 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  nach etwa 7 d bei  $4^\circ\text{C}$ ; b) Strukturbestimmung: Hilger und Watts (Y290)-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $18^\circ\text{C}$ ,  $\rho_{\text{exp}} = 1.50$   $\text{g cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.58$   $\text{g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe P2; wegen hier unbefriedigender Standardabweichungen wurde auch in C2/c verfeinert (75 nicht berücksichtigte Reflexe mit  $4\sigma \leq I \leq 15\sigma$ ). Die Ergebnisse beider Rechnungen unterscheiden sich nur durch die Lagen der Methylgruppen auf den linearen  $[-\text{CoCNSnNC}-]_\infty$ -Ketten;  $a = 16.857(6)$ ,  $b = 12.941(7)$ ,  $c = 14.664(5)$  Å,  $\beta = 106.99(3)^\circ$ ,  $V = 3083(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\theta/2\theta$ -Scan ( $4^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ); aus 5940 großteils symmetrieverwandten Reflexen ergaben sich (in C2/c) 1123 unabhängige Reflexe mit  $|I| > 3\sigma$ ;  $R = 0.0780$ . – Wir danken Dr. J. Kopf, Hamburg, für Diskussionen. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51436, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] Nichtlineare MNC-Verknüpfungen sind z. B. auch in Koordinationspolymeren des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ions nachgewiesen worden. a)  $\text{K}_2\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ; Zn–N–C  $155\text{--}158^\circ$ ; P. Graveriau, E. Garnier, A. Hardy, *Acta Crystallogr. B35* (1979) 2843; b)  $\text{KCe}(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Ce–N–C  $155.9^\circ$ ; D. F. Mullica, W. O. Milligan, J. D. Oliver, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **15** (1979) 1; c) nahezu linear gebaut, jedoch nicht spiegelsymmetrisch ( $\psi\text{-D}_{3h}$ ), ist das tbp-Kation  $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Sn}(\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{11})_3]^+$ : Sn–N–C  $168\text{--}173^\circ$ , Sn–N  $2.37\text{--}2.47$  Å; W. A. Nugent, R. J. McKenney, R. L. Harlow, *Organometallics* **3** (1984) 1315.
- [18] Zwei gleichfalls nicht äquivalente  $\text{Me}_3\text{SnO}_2$ -Einheiten liegen im eindimensionalen Polymer Trimethylzinn(IV)- $\alpha$ -phenylphosphonat vor [14].
- [19] **2**: 1.92 g (4.1 mmol)  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  werden auf einer G-4-Schlenk-Fritte in ca. 150 mL  $\text{O}_2$ -freiem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre). Zu der nach Filtration klaren, grünen Lösung wird rasch eine Lösung von 0.46 g (1.4 mmol)  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Der feindisperse, hellgrüne Niederschlag wird gesammelt, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und ca. 2 h im Hochvakuum (ca.  $30^\circ\text{C}$ ) getrocknet. – Ausbeute: 1.1 g (61.8%). Korrekte Elementaranalyse. – Paramagnetismus:  $\mu_{\text{eff}}(293 \text{ K}) = 2.30$  B.M. [25]; ein Röntgen-Pulverdiagramm ließ sich nicht erhalten [15].
- [20] Im Gegensatz zu den tbp-Systemen  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCS})(\text{NCCH}_3)]$  und  $[\text{Cp}_3\text{UCN}]_\infty$  [1] liefert **2** unterhalb  $200^\circ\text{C}$  kein erkennbares Massenspektrum.
- [21]  $\text{Fp} \geq 310^\circ\text{C}$  (Zers.); zum Vergleich:  $[\text{Cp}_3\text{UNCS}]$ :  $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$  (Zers.),  $[\text{Cp}_3\text{UCN}]_\infty$ :  $\text{Fp} = 200^\circ\text{C}$  (Zers.), siehe [1b].
- [22] Zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , THF,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .
- [23] NIR/VIS: Cary 17-Spektrometer; Teflon-Preßling in Transmission;  $\nu = 16470$  (s), 9700 (w), 7735 (s), 6486 (vs)  $\text{cm}^{-1}$  [1, 4, 6]. IR (KBr; Nujol):  $\nu = 2145$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta\nu$  gegenüber  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ :  $+20$   $\text{cm}^{-1}$ .
- [24] Vgl. hierzu auch Raummodell (a) des anionischen tbp-Systems  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NbW}_5\text{O}_{19})_2]^{3-}$ : V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *Organometallics* **4** (1985) 104.
- [25] Wir danken Prof. B. Kanellakopulos, Karlsruhe, für Suszeptibilitätsmessungen im Bereich  $4.2\text{--}320$  K.