

eines Wasserstoffatoms von C(13) und Bindungsbruch zwischen C(9) und C(10) entsteht, muß man für die ungewöhnliche Geometrie von **9** zunächst die Bildung des intermediären (3Z,5Z,8Z)-Decatetra-1,3,5,8-ens **8** postulieren. **8** ist thermolabil und lagert bereits unterhalb von Raumtemperatur durch eine antarafaciale 1,7-Wasserstoffverschiebung in das isomere Tetraen **9** um^[9,10]. Diese sonst nur in der Biosynthese von Vitamin D auftretende electrocyclic Reaktion^[11] ist durch die erfolgreiche Umsetzung von **7** zu **9** nun auch erstmals für den Sekundärstoffwechsel mariner Braunalgen experimentell abgesichert.

Das aus Braunalgen isolierbare (3S,5Z,8Z)-Undeca-1,5,8-trien-3-ol^[12,13] **12** wurde von Moore und Jaenicke als plausibles Intermediat zwischen dem Fettsäurestoffwechsel und den C₁₁H₁₆-Pheromonen diskutiert^[14]. Eine kürzlich beschriebene „biomimetische“ Synthese von Hormosiren **B** aus **12** scheint diese Hypothese zu stützen^[15]. **12** könnte analog zur Biosynthese des Pilzduftstoffes Oct-1-en-3-ol aus einer C₂₀-Polyensäure abgeleitet werden^[16]. Unter Standardbedingungen^[7] verliefen jedoch alle Einbauexperimente mit einem kettenverkürzten (5Z,8Z)-[5,6,8,9-²H₄]-Deca-1,5,8-trien-3-ol negativ. Das zu erwartende [²H₄]-Propenylcycloheptadien [²H₄]-**10** wird nicht gefunden. Wir schließen deshalb ungesättigte Alk-1-en-3-ole vom Typ **12** als Intermediate zwischen dem Fettsäurestoffwechsel und den C₁₁-Kohlenwasserstoffen aus. Da die Eicosanoide auch nicht zu den mehrfach ungesättigten C₁₂-Carbonsäuren **4** oder **5** abgebaut werden, vermuten wir 9-Hydroxy- oder 9-Hydroperoxyeicosapentaensäuren als Intermediate. In diesen Verbindungen entspricht das funktionalisierte C(9) von **3** und **6** den Carboxygruppen von **4** und **5** (Schema 1), den Vorstufen der C₁₁H₁₈- und C₁₁H₁₆-Kohlenwasserstoffe in höheren Pflanzen. Somit könnte die Gruppe der C₁₁-Verbindungen in den Braunalgen aus dem Pool der Eicosanoide nach dem Fragmentierungsschema C₂₀ → C₁₁ + C₉ entstehen, während höhere Pflanzen ungesättigte C₁₂-Fettsäuren nach dem Schema C₁₂ → C₁₁ + C₁ zu den Olefinen umsetzen.

Eingegangen am 10. April 1992 [Z 5299]

- [1] I. Maier, D. G. Müller, *Biol. Bull.* **1986**, 170, 145.
- [2] W. Boland, *Biol. Unserer Zeit* **1987**, 17, 176.
- [3] D. G. Müller, C. E. Schmid, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1988**, 369, 647.
- [4] W. Boland, K. Mertes, *Eur. J. Biochem.* **1985**, 147, 83.
- [5] C. Neumann, W. Boland, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 191, 453.
- [6] Eicosapentaensäure **6** und Arachidonsäure **3** sind die Hauptbestandteile der Phospholipide aus Membranen weiblicher Gameten von *E. siliculosus*: C. E. Schmid, W. Eichenberger, D. G. Müller, *Biol. Chem. Hoppe-Seyler* **1991**, 372, 540.
- [7] Experimentelles: Zu einer Zellsuspension von ca. 10⁸ Gynogameten von *E. siliculosus* in 15 mL Seewasser gibt man 0.2 mg [²H₆]-**7** in 2 µL DMSO. Nach 30 min bei 18 °C werden die flüchtigen Komponenten über einen Zeitraum von 24 h durch Luftzirkulation (Miniatürkreiselpumpen der Fa. Brey, W-8940 Memmingen) im geschlossenen System an einem Aktivkohlefilter (1.5 mg; Fa. CLSA-Filter, CH-8405 Winterthur) angereichert. Das Totvolumen umgewälzter Luft beträgt ca. 15 mL. Nach Elution des Filters mit CH₂Cl₂ (30 µL) werden die Metaboliten durch GC/MS charakterisiert. Verfahren modifiziert nach: W. Boland, P. Ney, L. Jaenicke, G. Gassmann in *Analysis of Volatiles* (Hrsg.: P. Schreier), de Gruyter, Berlin, **1984**, S. 371.
- [8] D. G. Müller, W. Boland, L. Jaenicke, G. Gassmann, *Z. Naturforsch. C* **1985**, 40, 457.
- [9] W. Boland, N. Schroer, C. Sieler, M. Feigel *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1025; W. Boland, L. Jaenicke, D. G. Müller, G. Gassmann, *Experientia* **1987**, 43, 466.
- [10] F. Näf, R. Decorzant, W. Thommen, B. Willhalm, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 1016.
- [11] M. Akhtar, C. J. Gibbons, *J. Chem. Soc. (London)* **1965**, 5964.
- [12] K. Yamada, H. Tan, H. Tatematsu, M. Ojika, *Tetrahedron* **1986**, 42, 3775.
- [13] W. Boland, D. G. Müller, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 307.
- [14] L. Jaenicke, D. G. Müller, R. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3324; R. E. Moore, *Acc. Chem. Res.* **1977**, 10, 40.
- [15] W. D. Abraham, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2313.
- [16] M. Wurzenberger, W. Grosch, *Biochem. Biophys. Acta* **1984**, 795, 163.

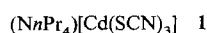
Indirekte ¹¹³Cd, ¹⁴N-Kopplungen zur Strukturuntersuchung von Thiocyanato-Cadmium-Komplexen im Festkörper**

Von Klaus Eichele und Roderick E. Wasylshen*

Die Koordinationschemie von ambidenten Liganden ist drastisch angewachsen^[1]. Liganden dieser Art reagieren sehr empfindlich auf ihre chemische Umgebung, und ihr Verhalten gegenüber elektronischen und sterischen Einflüssen ist von präparativem und theoretischem Interesse. Dies gilt insbesondere für den Thiocyanatoliganden, der auf faszinierend vielfältige Weise koordiniert sein kann. Zusätzlich zu der terminalen Bindung über das N- oder S-Atom wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse fünf verbrückende Koordinationsarten nachgewiesen^[1].

NMR-Untersuchungen in Lösung sind für die Charakterisierung von Thiocyanato-Metall-Komplexen nur bedingt geeignet. Zum einen unterscheidet sich die Struktur im Festkörper oft von der in Lösung, zum anderen können die indirekten Spin-Spin-Kopplungskonstanten *J* zwischen NMR-aktiven Metallkernen und ¹⁴N aufgrund des schnellen Ligand-Metall-Austauschs nicht gemessen werden. Ferner führt die rasche ¹⁴N-Quadrupol-Relaxation in der Regel zu Selbstentkopplung. Die Beobachtung einer ³¹P, ¹⁴N-Kopplung ist jedoch wichtig, weil die Größe von *J* Rückschlüsse auf die Art der Metall-Ligand-Bindung ermöglicht und die Multiplizität Informationen über die Zahl der direkt an das Metall gebundenen Stickstoffatome liefert^[2]. Diese Untersuchung zeigt, daß man die vorher erwähnten Probleme überwinden kann und ³¹P, ¹⁴N-Kopplungen in Festkörper-MAS-NMR-Spektren (MAS = Magic Angle Spinning) des Metallkerns beobachtet werden können. Hierfür ist das Cadmium-Thiocyanat-System von besonderem Interesse. Das Cd²⁺-Ion ist eine mäßig weiche Säure und bildet mit dem Thiocyanatoliganden viele Bindungsisomere^[1]. Außerdem bietet Cadmium, das in zwei Isotopen mit dem Kernspin *I* = 1/2 auftritt (¹¹³Cd zu 12.8% und ¹¹¹Cd zu 12.3%), die Gelegenheit, Metallkern-NMR-Spektroskopie zu benutzen, um das Metallzentrum direkt zu untersuchen^[3].

Abbildung 1 zeigt das ¹¹³Cd-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization) einer pulverförmigen Probe von Tetra-*n*-propylammonium-trithiocyanatocadmat(II) **1** zusammen-



men mit dem hierfür relevanten Teil der kürzlich veröffentlichten Kristallstruktur^[4]. Die Zentrallinie der isotropen chemischen Verschiebung bei $\delta = 310.9$ ist flankiert von einigen Rotationsseitenbanden, deren Intensitätsprofil dem Umriss des Signals, das man bei Abwesenheit von MAS beobachten würde, ähnelt. Die Analyse der Intensitäten der Rotationsseitenbanden ermöglicht es nun, das Signal einer statischen Probe, das durch die drei Hauptachsenkomponenten des Abschirmensors bestimmt wird, zu rekonstruieren^[5]. Die Größe dieser Komponenten beschreibt die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung des Moleküls zum angelegten Magnetfeld. Im Fall von **1** ist diese Richtungsabhängigkeit mit den Komponenten $\delta_{11} = 540$ und $\delta_{22} = \delta_{33} = 196$ relativ groß, was eine symmetrische tetraedrische oder oktaedrische Struktur aus-

[*] Prof. Dr. R. E. Wasylshen, Dr. K. Eichele
Department of Chemistry
Dalhousie University
Halifax, N.S., B3H 4J3 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen National Science and Engineering Research Council gefördert. K. E. dankt für ein Izaak-Walton-Killam-Postdoktorandenstipendium.

schließt. Diese Schlußfolgerung steht mit der Kristallstruktur von **1** in Einklang: Cadmium ist trigonal-bipyramidal von den Liganden umgeben, wobei eine äquatoriale Position durch einen nicht verbrückenden, *N*-gebundenen Thiocyanatoliganden besetzt ist; von den vier anderen, verbrückenden Liganden sind die apicalen über das N-Atom und die äquatorialen über das S-Atom am Metall koordiniert^[4].

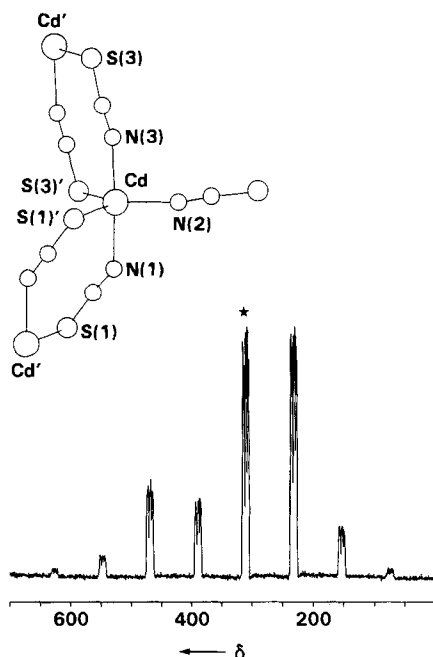


Abb. 1. Oben: Der relevante Teil der Kristallstruktur von **1**. Unten: ^{113}Cd -CP-MAS-NMR-Spektrum (44,38 MHz) von **1**. Rotationsfrequenz 3,5 kHz, 5 μs – 90°-Pulse, 9000 Scans. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung ist durch einen Stern gekennzeichnet. δ -Werte bezogen auf $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Das Auffälligste am ^{113}Cd -CP-MAS-NMR-Spektrum von **1** sind die durch ^{113}Cd , ^{14}N -Spin-Spin-Kopplung verursachten komplexen Multipletts. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung ist in Abbildung 2 gespreizt. Die im Aufspaltungsmuster beobachtete leichte Asymmetrie stammt aus einem Versagen der Hochfeldnäherung für ^{14}N . Sie weist darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen dem

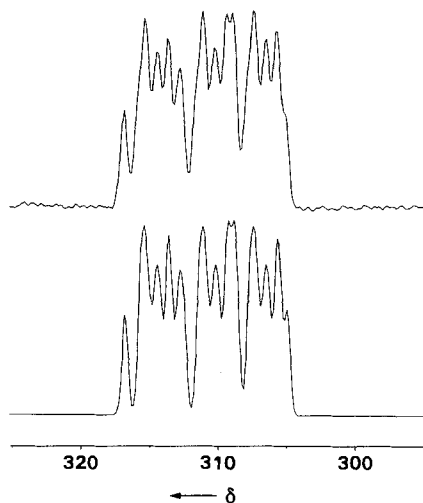


Abb. 2. Der Bereich der isotropen chemischen Verschiebung des in Abbildung 1 dargestellten ^{113}Cd -CP-MAS-NMR-Spektrums gespreizt. Oben ist das gemessene, unten das simulierte Spektrum gezeigt.

Kernquadrupolmoment und dem elektrischen Feldgradienten (EFG) eine bedeutende Störung der reinen Zeeman-Aufspaltung verursacht. Folglich hängt die Aufspaltung der ^{14}N -Spinzustände nicht nur von der Richtung des äußeren Magnetfeldes ab, und die Richtungsabhängigkeit der ^{113}Cd , ^{14}N -Dipol-Dipol-Wechselwirkung unterscheidet sich vom erwarteten Wert $3\cos^2\theta^{-1}$. Daher ist MAS nicht in der Lage, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung vollständig auszumitteln, und die ^{113}Cd -NMR-Frequenzen werden relativ zu denen bei Gültigkeit der Hochfeldnäherung verschoben^[6].

Eine kürzlich entwickelte störungstheoretische Näherung erster Ordnung^[7] für Fälle, in denen die Quadrupol-EFG-Wechselwirkung kleiner als die Zeeman-Aufspaltung ist, wurde erfolgreich zur Analyse der MAS-NMR-Spektren von $I = 1/2$ -Kernen, die mit Quadrupolkernen koppeln, angewendet^[8]. Diese Näherungsmethode sagt für einen ^{113}Cd -Kern, der mit einem ^{14}N -Kern koppelt (Abb. 3), drei nicht äquidistante Linien mit den Frequenzen $\nu_1 = |J| + d$, $\nu_2 = -2d$ und $\nu_3 = -|J| + d$, bezogen auf die Larmor-Frequenz des nicht gekoppelten ^{113}Cd -Kerns, voraus. Die Rest-Dipol-

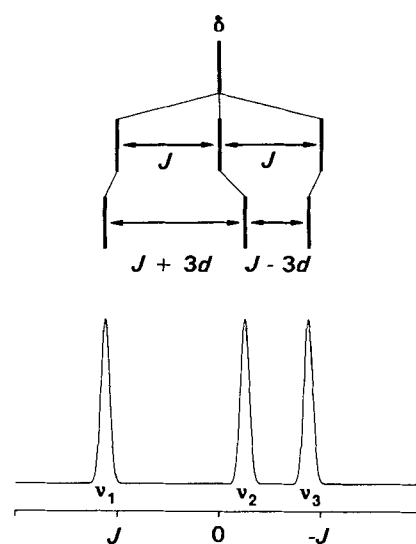


Abb. 3. Schematische Darstellung des CP-MAS-NMR-Spektrums eines ^{113}Cd -Kerns, der mit einem ^{14}N -Kern koppelt. Die indirekte Spin-Spin-Kopplung führt zu drei äquidistanten Linien. Die Störung der ^{14}N -Spinzustände infolge der Quadrupol-EFG-Wechselwirkung (hier für $\chi < 0$ gezeigt) verschiebt die Resonanzlinien mit den Frequenzen ν_1 , ν_2 und ν_3 gegenüber ihren ungestörten Positionen bei J , 0 und $-J$ um d , $-2d$ und d .

Dipol-Kopplung d ergibt sich aus Gleichung (a), wobei D die ^{113}Cd , ^{14}N -Dipol-Dipol-Kopplungskonstante [Gl. (b)], χ und Z die Quadrupol-EFG-Kopplungskonstante bzw. Larmor-Frequenz und β den Winkel zwischen der Cd-N-Bindung und der größten Hauptachsenkomponente des ^{14}N -EFG-Tensors symbolisiert. Im Falle der Thiocyanatokomplexe wurden die

$$d = -(3D\chi/20Z)(3\cos^2\beta - 1) \quad (\text{a})$$

$$D = (\mu_0/4\pi)\gamma_{\text{Cd}}\gamma_{\text{N}}r_{\text{Cd-N}}^{-3}(\hbar/2\pi) \quad (\text{b})$$

EFGs von ^{14}N als achsensymmetrisch angenommen^[9]. Abbildung 3 zeigt, daß die Parameter J und d unmittelbar aus den Abständen innerhalb des asymmetrischen Triplets erhalten werden können. Die Wechselwirkung mit einem zweiten ^{14}N -Kern spaltet jede der drei Linien in neue asymmetrische Triplets auf. Das simulierte Spektrum in Abbildung 2 wurde erhalten, indem diese einfache Näherung auf verschiedene, mit dem ^{113}Cd -Kern koppelnde ^{14}N -Kerne, erweitert wurde. Dies führt zu drei Sätzen von Werten für J (d): 178

(+ 3.8), 50 (+ 4.7) und 38 Hz (+ 4.2 Hz). Wie durch die Multiplizität dieses Musters angezeigt und in Übereinstimmung mit der Kristallstruktur, ist Cadmium an drei nicht-äquivalente Stickstoffatome gebunden. Interessanterweise variieren die Werte für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ über einen weiten Bereich, was auf eine ausgeprägte Abhängigkeit von geringfügigen strukturellen Änderungen hinweist. Da der Wert von 178 Hz der größte bisher bekannte Wert für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ ist, erscheint es sinnvoll, ihn der Cd-N(2)-Bindung zuzuordnen, die mit 216.3 pm die kürzeste bekannte Cd-N-Bindung ist. Die viel kleineren Werte für $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ von 50 und 38 Hz werden den bedeutend längeren Cd-N-Bindungen Cd-N(3) (233.8 pm) und Cd-N(1) (236.3 pm) zugeordnet. Ähnliche Beziehungen zwischen $J(^{31}\text{P})$ und M-P-Abständen wurden bei Phosphan-Metall-Komplexen gefunden^[10].

Wie zuvor angedeutet, enthält der Parameter d Informationen über den Wert von χ und die Ausrichtung der größten Hauptachsenkomponente des ^{14}N -EFG-Tensors. Bei bekannten Bindungslängen ist d nur von χ und β abhängig. Das ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **1** weist ebenfalls die typischen Linienformen auf, die charakteristisch für solche Systeme sind, wo die Hochfeldnäherung für den ^{14}N -Kern versagt^[11]. Die kombinierte Analyse der d -Werte aus den ^{113}Cd - und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren führt zu folgenden Werten für χ (β): -2.0 (27) für N(1), -0.9 (10) für N(2) und -1.9 MHz (22°) für N(3). Die Fehler von χ und β betragen näherungsweise ± 0.2 MHz bzw. $\pm 5^\circ$. Diese Werte von χ entsprechen den typischen Werten, die aus Kernquadrupolresonanz (NQR)-Experimenten von anderen Systemen, die N -koordinierte Thiocyanatoliganden enthalten, bekannt sind^[9]. Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß χ für N(2) weniger als halb so groß wie χ für N(1) und N(3) ist. Dieser Einzelwert von χ gehört zum Stickstoffatom, das die größte Kopplungskonstante $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ und den kürzesten Cd-N-Abstand aufweist. Der kleine β -Wert von 10° ist ebenso mit der nahezu linearen Cd-N(2)-C(2)-Gruppierung im Einklang.

Die Analyse des hochaufgelösten ^{113}Cd -CP-MAS-NMR-Spektrums veranschaulicht die Fülle von Informationen, die man aus solchen Spektren erhalten kann. Wir erhielten die drei Hauptachsenkomponenten des Abschirmtensors von ^{113}Cd und für die drei unterschiedlich koordinierenden Thiocyanatoliganden in **1** die Werte von $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$. Die Größenordnungen von $J(^{113}\text{Cd}, ^{14}\text{N})$ weisen auf eine starke Abhängigkeit von der Cd-N-Bindungslänge hin. Derzeit führen wir weitere Untersuchungen durch, welche die allgemeine Gültigkeit solcher Beziehungen in verwandten Verbindungen erforschen sollen. Darüber hinaus wurden die Quadrupol-EFG-Kopplungskonstanten von ^{14}N und die jeweilige Ausrichtung der größten Hauptachsenkomponente des ^{14}N -EFG-Tensors aus den ^{113}Cd - und ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektren abgeleitet. Aus NMR-Untersuchungen von Thiocyanato-Cadmium-Komplexen in Lösung kann keine dieser Informationen erhalten werden. Die in der vorliegenden Untersuchung eingesetzten Techniken sollten auch für die Charakterisierung von anderen Thiocyanato-, Cyanato- und Selenocyanatokomplexen mit $I = 1/2$ -Metallkernen anwendbar sein.

Eingegangen am 22. April 1992 [Z 5316]

CAS-Registry-Nummern:

N_2 , 7727-37-9; ^{113}Cd , 14336-66-4; **1**, 121163-15-3.

[1] J. L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 77–133.

[2] S. J. Blunden, P. A. Cusack, D. G. Gillies, *J. Magn. Reson.* **1984**, 60, 114–117.

[3] P. D. Ellis, *Science* **1983**, 221, 1141–1146; M. F. Summers, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 86, 43–134.

[4] M. Taniguchi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 424–428.

[5] J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021–6030.

[6] N. Zumbulyadis, P. M. Henrichs, R. H. Young, *J. Chem. Phys.* **1981**, 75, 1603–1611; J. G. Hexem, M. H. Frey, S. J. Opella, *ibid.* **1982**, 77, 3847–3856.

[7] A. C. Olivieri, L. Frydman, L. E. Diaz, *J. Magn. Reson.* **1987**, 75, 50–62; A. C. Olivieri, *ibid.* **1989**, 81, 201–205.

[8] D. C. Apperley, H. Bai, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **1989**, 68, 1277–1286; E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, K. Pohmer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1102–1107; R. Gobetto, R. K. Harris, D. C. Apperley, *J. Magn. Reson.* **1992**, 96, 119–130.

[9] W. C. Fultz, J. L. Burmeister, C. P. Cheng, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 1734–1738.

[10] P. B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2038–2042; H. B. Buerge, E. Fischer, R. W. Kunz, M. Parvez, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1246–1256; S. Attar, G. A. Bowmaker, N. W. Alcock, J. S. Frye, W. H. Bearden, J. H. Nelson, *ibid.* **1991**, 30, 4743–4753.

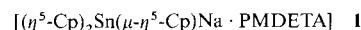
[11] K. Eichele, R. E. Wasylshen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, im Druck.

$[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na} \cdot \text{PMDETA}]$, eine Verbindung mit einem trigonal-planaren, „schaufelradförmigen“ Triorganostannat-Ion**

Von Matthew G. Davidson, Dietmar Stalke
und Dominic S. Wright*

Unser Interesse gilt Bindungen zwischen frühen Hauptgruppenmetallen M (Alkali- oder Erdalkalimetall) und schweren p-Block-Metallen E wie In, Tl (3. Hauptgruppe), Sn, Pb (4. Hauptgruppe) und Sb, Bi (5. Hauptgruppe)^[1,2]. Der monomer vorliegende Komplex $[\text{Ph}_3\text{Sn-Li} \cdot \text{PMDETA}]$ (PMDETA = $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_3\text{NMe}$) erwies sich als erste Verbindung mit einer solchen M-E-Bindung im festen Zustand^[1]. Die Sn-Li-Bindung bleibt in Lösung erhalten, wie sich anhand der erstmals beobachteten, direkten ^{119}Sn , ^7Li -NMR-Kopplung zeigen ließ^[1]. Die Synthese weiterer Komplexe mit M-E-Bindung (einschließlich $\text{E} = \text{Sn}$) ist unser Ziel^[2].

Im folgenden berichten wir über die Synthese der Titelverbindung **1**, die bei der Zugabe von Cyclopentadienylnatrium zu Bis(cyclopentadienyl)zinn(II)^[3] und PMDETA (Molverhältnis 1:1:1) in THF entsteht.



Umkristallisieren aus Toluol liefert gelbe Kristalle (siehe Experimentelles) von **1**, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind^[4]. **1** liegt im Kristall (Abb. 1 oben) monomer vor und enthält eine $(\eta^5\text{-Cp})_3\text{Sn}$ -Einheit, ein „schaufelradförmiges“ Triorganostannat-Ion. Zusätzlich bildet einer der Cp-Liganden eine $\text{Sn}(\mu\text{-}\eta^5\text{-Cp})\text{Na}$ -Brücke. Das Sn-Zentrum ist annähernd trigonal-planar koordiniert (durchschnittlicher Winkel $\text{Cp}_z\text{-Sn-Cp}_z$ $119.7(1)^\circ$, Cp_z = Zentrum der Cp-Liganden); Sn weicht nur ca. 0.14 Å aus der Ebene der drei Cp-Zentren ab. Die Gesamtstruktur von **1** und besonders die Geometrie der Cp_3Sn -Einheit kann durch die Konkurrenz der Sn- und Na-Zentren um die Elektronendichte des $\mu\text{-}\eta^5\text{-}$

[*] Dr. D. S. Wright, M. G. Davidson

University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

Dr. D. Stalke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (D.S.W., M.G.D.), der Associated Octel Co., Ellesmere Port, (M.G.D.), und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (D.S.) gefördert. Wir danken S. Wilkinson (Cambridge) für die Aufnahme der NMR-Spektren.