

[{(C₅H₅)Co[P(O)(OC₂H₅)₂]₃]₂Sn]: EIN ZINN(II)-KOMPLEX MIT ZWEI DREIZÄHNIGEN SAUERSTOFFLIGANDEN

WOLFGANG KLÄUI

Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 23. Mai 1979)

Summary

The synthesis of the trinuclear sandwich complex [{(C₅H₅)Co[P(O)(OC₂H₅)₂]₃]₂Sn] (I) is reported. I represents an airstable Sn^{II} complex with two tridentate oxygen ligands. The ¹H and ³¹P NMR spectra and the IR spectrum of I are discussed and compared with those of analogous compounds e.g. [{(C₅H₅)Co[P(O)(OC₂H₅)₂]₃]₂M], M^{II} = Pb (II), Sr (III), Ba (IV). I is also characterized by its mass and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectrum. There is no spectroscopic or chemical evidence for a nonlinear arrangement of the three metal centres Co—Sn—Co due to stereochemical activity of the Sn^{II} lone pair in I; all six P=O oxygen atoms show equal bonding to tin.

Zusammenfassung

Es wird die Synthese des dreikernigen Sandwichkomplexes [{(C₅H₅)Co[P(O)(OC₂H₅)₂]₃]₂Sn] (I) beschrieben. I stellt eine luftstabile Zinn(II)-Verbindung mit zwei dreizähligen Sauerstoffliganden dar. Die ¹H- und ³¹P-NMR Spektren und das IR Spektrum von I werden diskutiert und mit den Spektren von analogen Verbindungen, z.B. [{(C₅H₅)Co[P(O)(OC₂H₅)₂]₃]₂M], M^{II} = Pb (II), Sr (III), Ba (IV), verglichen. I wird zusätzlich durch sein ¹¹⁹Sn-Mössbauer- und Massenspektrum charakterisiert. Es gibt keine spektroskopischen oder chemischen Befunde, die auf eine nichtlineare Anordnung der drei Metallzentren Co—Sn—Co infolge stereochemischer Aktivität des freien Elektronenpaares am Zinn hinweisen; alle P=O-Sauerstoffatome scheinen gleich stark an das Zinn gebunden zu sein.

Einleitung

Bei unseren Untersuchungen zur Koordinationschemie von X haben wir gefunden, dass sich dieser anionische Halbsandwichkomplex als potenter drei-

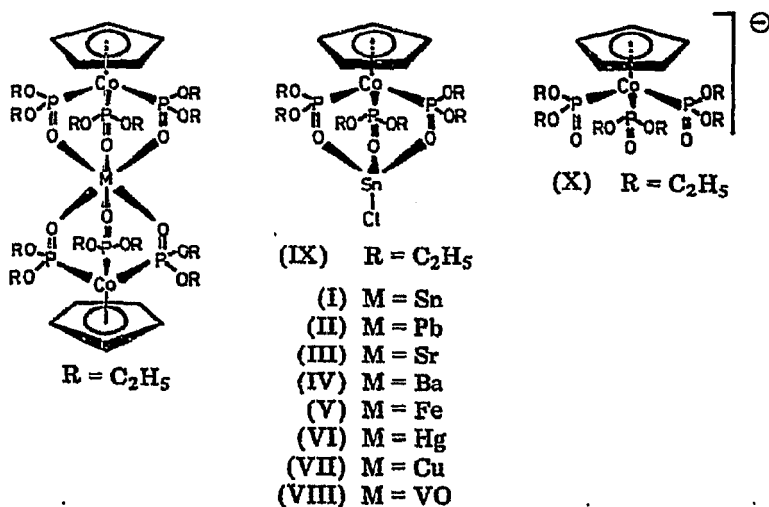
zähni-ger Ligand einsetzen lässt, der mit zwei- und dreiwertigen Hauptgruppen- und Übergangsmetallionen immer zu 2 : 1 Komplexen reagiert [1–3]. Der Ligand erzwingt in allen bisher untersuchten Fällen, selbst bei Metallen wie Quecksilber(II), Barium(II) und den Lanthanoiden(III), die Koordinationszahl 6. Wir haben versucht, Sn^{2+} mit X zu $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3\}_2\text{Sn}]$ I umzusetzen, um die Koordinationsverhältnisse am Zinn zu untersuchen und festzustellen, ob I etwa wie Verbindungen des Typs $[\text{Sn}(\beta\text{-diketonat})_2]$ [4] Lewisbase-Eigenschaften besitzt. Die Lanthanoid-Komplexe der Zusammensetzung $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3\}_2\text{Ln}]^+$ zeigen im Gegensatz zu den Verbindungen des Typs $[\text{Ln}(\beta\text{-diketonat})_3]$ keine Lewisäure-Eigenschaften [3].

Resultate und Diskussion

Synthese

Bei der Darstellung von Dreikernkomplexen, z.B. II–VII, haben wir den dreizähni-geren Liganden X in seiner protonierten Form oder als Natriumsalz in Wasser gelöst mit den entsprechenden Metallsalzen im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt [1–3]. Zinn(II)-salze hydrolysieren in wässriger Lösung sehr rasch und geben infolge Bildung schwer löslicher basischer Verbindungen milchig trübe Lösungen. Als Hauptprodukte der Hydrolyse entstehen neben $[\text{SnOH}]^+$ Clusterionen wie $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ und $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ [5].

Wir haben überraschend gefunden, dass der Ligand X in neutraler wässriger Lösung sofort mit Zinn(II) salzen wie z.B. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter Bildung des Dreikernkomplexes I reagiert. Solange X im Überschuss vorhanden ist, bildet sich I in praktisch quantitativer Ausbeute. Durch Zugabe von überschüssigem Zinn(II)-chlorid geht der Dreikernkomplex I wieder in Lösung, wahrscheinlich unter Bildung des Zweikernkomplexes IX. In stark alkalischer Lösung liegt Zinn(II) als $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$ vor. In dieser Form liess es sich nicht mit dem Liganden X zu I umsetzen. Laufende Untersuchungen sollen klären, ob in basischem Milieu ein zu IX analoger Komplex der Zusammensetzung $[\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_3\}_2\text{SnOH}]$ entsteht. Es ist uns auch nicht gelungen, den dreizähni-geren Liganden X in organischen Lösungsmitteln zu der Verbindung I umzusetzen.



Der Zinn(II)-Komplex I ist wie die meisten anderen Dreikernkomplexe dieser Art in festem Zustand völlig luftstabil. Er schmilzt praktisch unzersetzt bei 160°C, ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Während die Dreikernkomplexe mit zweiwertigen 3d-Übergangsmetallionen als Zentralatom nicht schmelzen und sich nur in chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen, ist I schon in Pentan gut löslich. Die erhöhte Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln findet man auch bei den analogen Komplexen mit *grossen* Zentralatomen ($M = \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$). Dies beruht wahrscheinlich auf einer Abnahme der Gitterenergie, denn ausser der besseren Löslichkeit findet man auch eine erhöhte Flüchtigkeit dieser Dreikernkomplexe sowie einen definierten Schmelzpunkt im Bereich von 160–200°C.

Der Zinn(II)-Komplex (I) reagiert überraschend leicht mit NaCl und KBr. Bei der Herstellung von Presslingen für die Aufnahme von IR-Spektren findet ein vollständiger Austausch von Zinn gegen das Alkalimetall statt und man beobachtet lediglich das IR-Spektrum des Na- bzw. K-Salzes von X.

NMR-Spektren

Das 60 MHz ^1H -NMR Spektrum des Komplexes I ist in Fig. 1 gezeigt. Man sieht neben dem Singulett der Cyclopentadienylprotonen bei δ 5.10 ppm ein symmetrisches 13-Linien-Multiplett der 24 Protonen der OCH_2 -Gruppen bei δ 4.12 ppm und ein Triplett der Protonen der 12 CH_3 -Gruppen bei δ 1.25 ppm ($^3J(\text{HCCH})$ 7 Hz). Das Aufspaltungsmuster des OCH_2 -Signals beruht auf der magnetischen Nichtäquivalenz der OR-Gruppen infolge Kopplung mit den ^{31}P -Kernen. Bei ^{31}P -Entkopplung geht das Signal der Methylenprotonen wie zu erwarten in ein 1 : 3 : 3 : 1 Quartett mit $^3J(\text{HCCH})$ 7 Hz über. Das NMR Spektrum ist praktisch identisch mit den Spektren der analogen Blei(II)- und Erdalkalimetall-Komplexe II–IV [2] und belegt somit, dass alle Phosphonatliganden in gleicher Weise an das zentrale Sn^{II} gebunden sind.

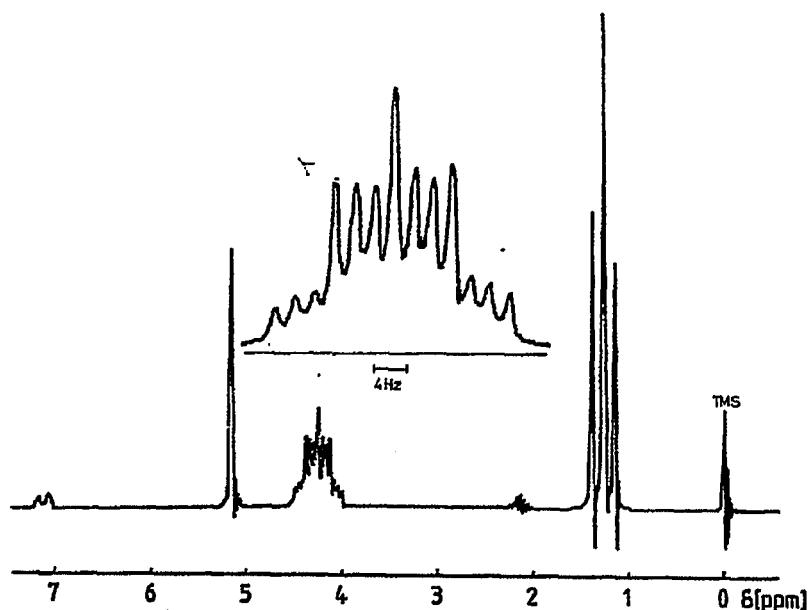


Fig. 1. 60 MHz- ^1H -NMR Spektrum von I in Toluol- d_8 .

Um zu sehen, ob diese symmetrische Anordnung der beiden dreizähligen Liganden X am Zinn durch eine dynamische Verzerrung vorgetäuscht wird, haben wir auch ein Tieftemperatur- ^{31}P -NMR Spektrum von I in Toluol- d_8 aufgenommen. Eine unterschiedliche Koordination der P=O Sauerstoffatome am Zinn sollte sich am ehesten im ^{31}P -NMR Spektrum bemerkbar machen. Bis -80°C beobachtet man jedoch nur ein einzelnes Singulett bei δ 108.2 ppm, relativ zu externem H_3PO_4 . In diesem Zusammenhang haben wir auch das ^{31}P -NMR Spektrum des Hg^{II} -Komplexes VI gemessen. Bei dieser Verbindung wurde IR-spektroskopisch eine Verzerrung des HgO_6 -Oktaeders eindeutig nachgewiesen [2]. Bei -80°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton-}d_6$ registriert man auch hier nur ein ^{31}P -NMR Signal bei δ 112.6 ppm *.

IR-Spektrum

Die Infrarotspektren der Dreikernkomplexe II–VII wurden ausführlich untersucht [2]. Es zeigte sich dass in allen Verbindungen diejenigen Schwingungen, die dem $\text{Co}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Rest und den $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Fragmenten zugeordnet werden können, ausserordentlich lagekonstant auftreten, während die $\nu(\text{P=O})$ Valenzschwingung eine sensible Sonde zur Charakterisierung der Ladung und Koordinationsgeometrie des Zentralatoms M darstellt. Wir haben wegen der Reaktivität des Sn^{II} -Komplexes I gegenüber Alkalimetallhalogeniden das IR-Spektrum in Pentan zwischen CaF_2 -Platten aufgenommen und im Bereich von 900–1200 cm^{-1} mit den Spektren von II–IV verglichen. Die $\nu(\text{P=O})$ -Frequenzen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Spektren sind einander sehr ähnlich und zeigen keine Aufspaltung der $\nu(\text{P=O})$ Schwingung, wie sie in den IR-Spektren der Quecksilber- (VI) und Kupfer-Verbindung (VII) beobachtet wird [2]. Das IR-Spektrum von I hat auch keine Ähnlichkeit mit dem des Oxovanadium(IV)-Komplexes (VIII), dessen deutliche Verzerrung im Bereich der P=O und P–O–C Valenzschwingung leicht zu erkennen ist [7] **.

^{119}Sn -Mössbauerspektrum

Das Mössbauerspektrum von I liefert, bezogen auf α -Zinn, eine Isomerieverschiebung IS 1.38 mm/s und eine Quadrupolaufspaltung QS 0.88 mm/s. Die Verschiebungen von Sn^{II} -Verbindungen liegen zwischen etwa 0.74 mm/s (SnO) und 2.04 mm/s (SnCl_2). Der gemessene Wert IS 1.38 mm/s weist somit I als typischen Zinn(II)-Komplex aus. Eine Quadrupolaufspaltung ist im Mössbauerspektrum von I auf jeden Fall zu erwarten, denn selbst bei einer regulär oktaedrischen SnO_6 -Koordination wird ein Feldgradient durch die niedrigere Symmetrie (im Idealfall D_{3d}) des $\text{Sn}(\text{O=P})_6$ -Fragments verursacht. Bis jetzt gibt es keine Möglichkeit, aus gemessenen Quadrupolaufspaltungen exakte Koordinationsgeometrien zu bestimmen [9]. Immerhin kann man sagen, dass das Mössbauerspektrum von I zum einen keine deutliche Verzerrung des SnO_6 -Oktaeders anzeigt und andererseits auf einen stark ionischen Charakter der Sn–O Bin-

* Beim Cu^{II} -Komplex (VII) beobachtet man IR-spektroskopisch ebenfalls eine Verzerrung des zentralen CuO_6 Oktaeders. Aus der Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von VII folgt, dass die Verzerrung auch im Festkörper dynamisch ist und erst bei sehr tiefer Temperatur ausgefroren werden kann [8].

** J. Galy et al. [8] haben gezeigt, dass das freie Elektronenpaar in $\text{Sn}(\text{II})$ -Verbindungen stereochemisch mit einem O^{2-} Anion vergleichbar ist.

TABELLE 1

P=O VALENZSCHWINGUNG DER DREIKERNKOMPLEXE I–IV (IN PENTAN) UND VI (IN CH₂Cl₂)

$\nu(\text{P=O}) [\text{cm}^{-1}]$	I	II	III	IV	VI
	1148	1132	1148	1146	1117/1122 ^a

^a Die P=O Valenzschwingungen des Quecksilberkomplexes VI treten bei 1117/1122 cm⁻¹ auf, nicht bei 1170/1122 cm⁻¹ wie in Ref. [2] angegeben.

dungen hinweist. Unserers Wissens ist der Wert QS 0.88 mm/s eine der kleinsten Quadrupolaufspaltungen, die bisher in Zinn–Sauerstoff-Komplexen gefunden wurde.

Massenspektrum

In den Tabellen 2 und 3 sind die wichtigsten massenspektrometrisch gefundenen Ionen der Dreikernkomplexe I und IV zusammengestellt. Man beobachtet in den Massenspektren beider Verbindungen den höchsten Peak bei der berechneten Molmasse. Durch die charakteristische Isotopenverteilung der beteiligten Elemente wird er eindeutig als Molekülpeak identifiziert (vgl. Fig. 2). Auffällig ist in beiden Fällen die bevorzugte Fragmentierung unter schrittweiser Abspaltung von OC₂H₅ und P(O)(OC₂H₅)-Einheiten. Beim Barium-Komplex IV erfolgt diese Fragmentierung ausgehend vom Molekülion, während beim Zinn-Komplex I zuerst die Abspaltung eines dreizähligen Liganden X beobachtet wird und erst anschliessend die sukzessive Abspaltung von P(O)(OC₂H₅)-Bruchstücken stattfindet.

Interessant ist auch das Auftreten des Ions [(C₅H₅)Sn]⁺ im Massenspektrum von I. Eine Übertragung von π -Cyclopentadienylliganden ist bei heteronuklearen Mehrkernkomplexen schon beobachtet worden; so gehört der Peak des [(C₅H₅)Sn]⁺-Ions z.B. zu den intensivsten im Massenspektrum von (C₅H₅)Fe(CO)₂-SnPh₃ und bei [(C₅H₅)Fe(CO)₂]₂SnCl₂ ist er gar der Basispeak [10]. Bei diesen Verbindungen wird der Cyclopentadienylring vom Eisen auf das direkt daran gebundene Nachbaratom Zinn übertragen. Wie das Massenspektrum von I zeigt,

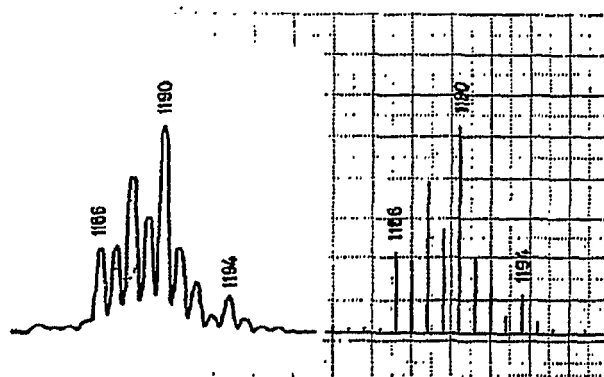


Fig. 2. Beobachtete und berechnete Isotopenverteilung des Molekülions von I.

TABELLE 2

MASSENSPEKTRUM DES ZINN(II)-KOMPLEXES (I)

<i>m/e</i>	<i>I_{rel}</i>	Ion
1190	5	M^+ , $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{Sn}]^+$, L_2Sn^+
1161	6	$M^+ - \text{Et}$
1129 *	7	L_2Co^+
1084 *	1	$\text{L}_2\text{Co}^+ - \text{OEt}$
871 *	6	
835 *	5	
763 *	7	$[\text{Co}\{\text{P}(\text{OH})_2(\text{OEt})\}\text{CoL}]^+$
743 *	5	
655	17	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3\text{Sn}]^+$, LSn^+
626	12	$\text{LSn}^+ - \text{Et}$
594 *	10	LCo^+
581	4	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\{\text{PO}_2\}\text{Sn}]^+$
534	23	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}\{\text{P}(\text{O})_2(\text{OEt})\}\{\text{OEt}\}\text{Sn}]^+$
518	5	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{Sn}]^+$
490	14	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})\}\text{Sn}]^+$
442	16	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})_2(\text{OEt})\}\{\text{OEt}\}_2\text{Sn}]^+$
446	9	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})\}\{\text{OEt}\}_2\text{Sn}]^+$
398 *	9	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2]^+$
368	7	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{OEt})\}\{\text{P}(\text{OH})\}\text{Sn}]^+$
334	18	$[\text{CpCo}\{\text{OEt}\}_2\text{Sn}]^+$
262 *	6	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{OH})(\text{OEt})_2\}]^+$
185	16	$[\text{CpSn}]^+$
166	18	$[\text{P}(\text{OEt})_3]^+$
139	24	$[\text{CoP}(\text{O})_2(\text{OH})]^+$
124 *	7	$[\text{CpCo}]^+$
111	68	$[\text{HP}(\text{OH})_2(\text{OEt})]^+$
65	100	$[\text{Cp}]^+$

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM DES BARIUM(II)-KOMPLEXES (IV)

<i>m/e</i>	<i>I_{rel}</i>	Ion
1208	10	M^+ , $[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3\text{Ba}]^+$, L_2Ba^+
1163	8	$M^+ - \text{OEt}$
1129 *	5	L_2Co^+
1006	20	$[\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2\text{BaL}]^+$
978	7	$[\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}\{\text{P}(\text{O})(\text{OH})(\text{OEt})\}\text{BaL}]^+$
914	45	$[\text{Co}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}\{\text{OEt}\}\text{BaL}]^+$
871 *	6	
835 *	5	
822	12	$[\text{Co}\{\text{OEt}\}_2\text{BaL}]^+$
763 *	9	$[\text{Co}\{\text{P}(\text{OH})_2(\text{OEt})\}\text{CoL}]^+$
743 *	6	
673	100	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_3\text{Ba}]^+$, LBa^+
594 *	19	LCo^+
398 *	4	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2\}_2]^+$
262 *	6	$[\text{CpCo}\{\text{P}(\text{OH})(\text{OEt})_2\}]^+$
189 *	6	$[\text{Cp}_2\text{Co}]^+$
65	15	$[\text{Cp}]^+$

ist ein solcher C_5H_5 -Transfer offensichtlich auch auf weiter entfernte Atome möglich *.

Neben den in den Tabellen 2 und 3 aufgeführten, Sn- bzw. Ba-enthaltenden Bruchstücke beobachtet man einige Ionen, die auch in den Massenspektren des analogen Co^{II} -Komplexes $[\{ (C_5H_5)Co[P(O)(OC_2H_5)_2]_3 \}_2Co]$ [12] und des Na-Salzes von X auftreten. Diese Ionen sind in der Tabelle mit * gekennzeichnet. Offenbar führen Zersetzungsreaktionen unter den Aufnahmebedingungen zu Umlagerungen, in deren Verlauf ein- und mehrkernige Komplexe sowohl auf- als auch abgebaut werden können.

Schlussbemerkung

Der Zinn-Komplex I stellt eine der relativ seltenen molekular aufgebauten Zinn(II)-verbindungen mit ausschliesslich Sauerstoffliganden dar [13]. Die sonst übliche Tendenz zur Ausbildung von diskreten Zinn-Clustern oder polymeren Schichtstrukturen wird sehr wahrscheinlich durch den Liganden X aus sterischen Gründen verhindert. Die NMR- und IR-Spektren von I lassen überraschenderweise keine stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Zinn erkennen. Eine durch den Raumbedarf des einsamen Elektronenpaares erzwungene nichtlineare Anordnung der drei Metallatome $Co-Sn-Co$ oder die für Sn^{II} -Verbindung typische Ausbildung von drei kurzen und drei langen $Sn-O$ -Abständen, wie z.B. in den Festkörperstrukturen von $SnSO_4$ [14] oder $K[Sn(HCOO)_3]$ [15]; würde zu unterschiedlichen $\nu(P=O)$ -Frequenzen im IR-Spektrum führen und müsste bei einer statischen Verzerrung auch im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten sein **.

In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden ist es auch nicht gelungen, die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares durch Adduktbildung nachzuweisen. So entsteht z.B. bei der Umsetzung von I mit $Cr(CO)_5$, THF kein Addukt $I \cdot Cr(CO)_5$. Sn^{II} -Komplexe des Typs $[Sn(\beta\text{-diketonat})_2]$ reagieren dagegen mit Metallcarbonyl-Fragmenten wie $Cr(CO)_5$ oder mit $(PhCN)_2PdCl_2$ unter Ausbildung einer Sn -Metall-Bindung [4]. Mit dieser Reaktionssträgheit im Zusammenhang steht auch die auffällige Unempfindlichkeit von I in festem Zustand gegen Luftoxidation. Offensichtlich bewirken die 12 OC_2H_5 -Gruppen eine wirkungsvolle Abschirmung des Zentralatoms ***, verhindern einen Angriff von Lewissäuren am freien Elektronenpaar und erzwingen eine für Zinn(II) ungewöhnliche Koordinationsgeometrie.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass der neuartige Ligand X aufgrund seiner Stereochemie in der Lage ist, sowohl die zu erwartende *Lewisacidität* in entsprechenden Lanthanoidkomplexen [3] als auch die *Lewisbasizität* im Zinnkomplex I zu unterdrücken.

* In der Röntgenstruktur von VII wurde ein $Cu-Co$ Abstand von etwa 4 Å gefunden [11].

** Im Prinzip denkbar ist allerdings eine — unseres Wissens bisher noch nie beobachtete — trigonale Streckung des SnO_6 Oktaeders. Sie wäre von einer regulär oktaedrischen Koordination des Zinns wohl nur mit Hilfe einer Röntgenstrukturbestimmung zu unterscheiden.

*** Die Röntgenstrukturbestimmung von (VII) [11] zeigt deutlich, wie die 12 OC_2H_5 -Gruppen das Zentralatom abschirmen.

Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian T60 (^1H) und einem Bruker Spektrometer WH90 (^{31}P) aufgenommen. Für die Messung der IR-Spektren diente ein Perkin—Elmer Spektrometer, Modell 283, für die Massenspektren stand ein Varian Gerät des Typs CH7 zur Verfügung (Elektronenstoss-Ionenquelle, 70 eV, Emissionsstrom 200 μA , Temperatur der Ionenquelle 220°C, Tiegeltemperatur 145–150°C). Das Mössbauerspektrum wurde bei 77 K registriert; die experimentellen Einzelheiten sind in Ref. [16] beschrieben.

Bis[(cyclopentadienyl)tris(diethylphosphito-P)kobalt-0,0',0'']zinn(II), (I).
Man löst 485 mg (0.87 mmol) X, Na-Salz, in 10 ml dest. Wasser und gibt unter Rühren etwa 10 mg (0.04 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zu. Es entsteht sofort ein hellgelber Niederschlag von I, der abzentrifugiert wird. Zu der überstehenden Lösung gibt man erneut festes $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und trennt I wieder ab. Dieser Vorgang wird wiederholt bis kein flockiger Niederschlag mehr entsteht. Die vereinigten Niederschläge werden dreimal kurz mit dest. Wasser gewaschen und anschliessend im Hochvakuum 8 h getrocknet. Ausbeute 343 mg (0.29 mmol, 66%) gelbes feines Pulver. Zur Reinigung wird in Pentan gelöst, die Lösung zentrifugiert und anschliessend langsam eingedampft. I kristallisiert in langen, durchsichtigen gelben Nadeln aus (331 mg (0.28 mmol, 64%)). Gef. C, 33.81; H, 5.73; Co, 9.40; Sn, 9.40; Mol.-Gew., 1190 (MS). $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Co}_2\text{O}_{18}\text{P}_6\text{Sn}$ ber. C, 34.34; H, 5.93; Co, 9.91; Sn, 9.98%; Mol.-Gew., 1189.3.

Dank

Die Herren Dr. W. Buchner und Dr. P. Pregosin besorgten freundlicherweise die ^{31}P -NMR Messungen und Frau Dr. G. Lange die Aufnahme der Massenspektren. Herrn Professor K. Burger sind wir für das Mössbauerspektrum zu Dank verpflichtet. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaften und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W. Kläui und H. Werner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 187; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 172.
- 2 W. Kläui und K. Dehnicke, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 451.
- 3 W. Kläui, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 1296.
- 4 P.F.R. Ewings und P.G. Harrison, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) L167 und dort zitierte Literatur.
- 5 R.S. Tobias, *Acta Chem. Scand.*, 12 (1958) 198.
- 6 J. Ammeter und E. Gamp, *Publ. in Vorbereitung*.
- 7 W. Kläui, nicht publizierte Resultate.
- 8 J. Galy, G. Meunier, S. Andersson und A. Åström, *J. Solid. State Chem.*, 13 (1975) 142.
- 9 R.V. Parish, *Progr. Inorg. Chem.*, 15 (1972) 101.
- 10 J. Lewis, A.R. Manning, J.R. Miller und J.M. Wilson, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1663.
- 11 E. Dubler, L. Linowsky und W. Kläui, *Trans. Met. Chem.*, 4 (1979) 191.
- 12 V. Harder, E. Dubler und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 427.
- 13 J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, 24 (1978) 251.
- 14 P.J. Rentzeperis, *Z. Kristallogr.*, 117 (1962) 431.
- 15 A. Jelen und O. Lindquist, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 3071.
- 16 K. Burger, L. Korecz, P. Mag, U. Belluco und L. Busetto, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 362.