

Die Koordinationschemie der Pt₃-Cluster scheint erst am Anfang zu stehen.

Eingegangen am 29. April,
in veränderter Fassung am 7. Juni 1985 [Z 1281]

- [1] D. G. Evans, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 171, zit. Lit.
- [2] a) R. Uson, J. Fornies, M. Tomás, F. A. Cotton, L. R. Falvello, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2482; b) C. E. Briant, R. G. Smith, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 586; c) M. Fajardo, M. P. Gómez-Sal, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. C. S. McQueen, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) C25.
- [3] C. E. Briant, R. W. M. Wardle, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 267 (1984) C49.
- [4] A. Albinati, *Inorg. Chim. Acta* 22 (1977) L31.
- [5] F. R. Hartley in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 6, Pergamon, Oxford 1982, S. 471.
- [6] A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7672.
- [7] Korrekte Elementaranalyse für C, H, Ag und Pt sowie korrektes Ag/P- und Ag/S-Verhältnis (Röntgen-Fluoreszenz).
- [8] 2: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 13.277(4)$, $b = 25.413(5)$, $c = 12.712(3)$ Å, $\beta = 81.27(4)^\circ$, $V = 4239.5$ Å³, $Z = 2$. Philips-PW1100-Diffraktometer, M_{ox} , $2\theta \leq 37.0^\circ$, $\theta/2\theta$ -Scan ($0.04^\circ \text{ s}^{-1}$), konstante Scan-Breite von 1.20° . 2527 beobachtete Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$). Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Temperaturfaktoren für Ag, Pt und P, isotrope für die übrigen Atome. Die CF_3SO_3^- -Ionen sind stark fehlgeordnet (ihr Beitrag wurde bei $R = 0.078$ nicht berücksichtigt); die Struktur des Kations wird davon kaum beeinflusst.
- [9] ^{19}F -NMR (84.66 MHz, CFCl_3 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -79.25$ (AgCF_3SO_3 ; $\delta = -78.8$). Die NMR-Spektren des Kations von 2 ähneln denen von $[\text{Pt}_3(\text{CO})_3\text{L}_3]$ [A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* 48 (1981) 153], jedoch zeigen sie zusätzliche Aufspaltungen durch die Isotope ^{107}Ag und ^{109}Ag . $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101.25 MHz, H_3PO_4 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, ca. 300 K): $\delta = 61$, $^1J(\text{PtP}) = 5100$, $^2J(\text{PtP}) = 316$, $^3J(^{107}\text{AgP}) = 36$, $^3J(^{109}\text{AgP}) = 42$, $^3J(\text{PP}) = 22.5$ Hz; $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (53.53 MHz, K_2PtCl_6 ext., $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = -4776$, $^1J(\text{PtPt}) = 2136$, $^1J(^{107,109}\text{AgPt}) = 190$ Hz (br.).
- [10] a) A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, A. J. Welch, *Inorg. Chim. Acta* 85 (1984) 103, zit. Lit.; b) M. Camalli, F. Caruso, S. Chaloupka, P. N. Kapoor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 1603, zit. Lit.
- [11] In Nujol: $\nu = 1855$ (w), 1799 (vs), 1762 (m) cm^{-1} . Banden von CF_3SO_3^- (in KBr) werden bei $\nu = 1270$ (s), 1220 (m), 1145 (m) und 1030 (m) cm^{-1} beobachtet.
- [12] L. M. Venanzi, K. H. Dahmen, unveröffentlicht.

Neue mehrkernige HgCoRu- und HgCoFe-Sandwich-Komplexe. Synthese und Struktur von $[\text{Hg}(\text{RuCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9)_2]$ **

Von Pierre Braunstein*, Jacky Rosé, Antonio Tiripicchio und Marisa Tiripicchio Camellini

Der isoelektronische Charakter von Au^I und Hg^{II} erklärt die Strukturanalogie zwischen heteronuclearen Verbindungen mit diesen Ionen^[1]. Seit längerem ist bekannt, daß das $[\text{AuPR}_3]^+$ -Ion, isolobal mit H^+ , einen Übergangsmetall-dreiring überdecken kann; dies erschloß eine Vielzahl neuer Cluster^[2]. Das isolobale $[\text{HgX}]^+$ -Ion zeigt, wie kürzlich an den Beispielen mit $\text{X} = \text{Br}^{[3]}$ und $\text{X} = \text{Co}(\text{CO})_4^{[4]}$ gefunden wurde, ein ähnliches Verhalten wie $[\text{AuPR}_3]^+$. Wir

berichten nun über die Reaktion von Hg^{2+} mit den Clusteranionen $[\text{MCo}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$), bei der die neuartigen Sandwich-Komplexe 1 und 2^[5] entstehen. Schwarzgrüne, stabile Kristalle des $\text{Hg}(\text{RuCo}_3)_2$ -Clusters 2 bilden sich in 60% Ausbeute aus $[\text{K}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]]$ und HgBr_2 (Molverhältnis 2:1) in CH_2Cl_2 . 2 bildet sich auch neben HgBr_2 - bei der Disproportionierung von $\text{BrHg}[\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}]$ (CH_2Cl_2 , 7 d, 5°C); dabei fällt 2 direkt in Form von Kristallen an, die für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignet sind.

$[\text{Hg}[\text{MCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9)_2]$ 1, $\text{M} = \text{Fe}$; 2, $\text{M} = \text{Ru}$

Im Kristall des $\text{Hg}(\text{RuCo}_3)_2$ -Clusters 2 liegen - wie die Röntgen-Strukturanalyse ergab - diskrete Moleküle mit C_i -Symmetrie vor^[6]. Die beiden RuCo_3 -Tetraeder werden durch ein Hg^{2+} -Ion verbunden (Abstand $\text{Hg} - \text{Co}_3$ -Ebene 2.382(1) Å). Die Struktur ist auch durch zwei trigonale Bipyramiden zu beschreiben, die über eine Spitze verknüpft sind. Hg^{2+} befindet sich auf einem kristallographischen Inversionszentrum, d.h. die beiden RuCo_3 -Einheiten sind gestaffelt angeordnet, und Hg^{2+} ist stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die CoHg -Abstände liegen zwischen 2.777(2) und 2.816(2) Å. Die anderen Metall-Metall-Abstände und die Anordnung der Carbonylliganden sind ähnlich wie in den pentanuclearen Clustern, in denen die Co_3 -Einheit von $[\text{CuPPh}_3]^+$, $[\text{AuPPh}_3]^+$ ^[7] oder $[\text{HgCo}(\text{CO})_4]^+$ ^[4] überdacht wird. Der Bau von 2 kann auch mit dem von $\text{Hg}(\text{Pt}_3)_2$ -Clustern verglichen werden^[8].

Für erste Untersuchungen zur Reaktivität verwendeten wir den $\text{Hg}(\text{FeCo}_3)_2$ -Cluster 1. Beim Erhitzen in Toluol fragmentiert er unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen zu Hg und $[(\eta^6\text{-toluol})\text{Co}_4(\text{CO})_9]^+$ sowie anderen, noch nicht identifizierten Verbindungen. Et_4NCl reagiert mit 1 in Dichlormethan unter „Herauslösen“ von Hg^{2+} ; dabei bildet sich $\text{Et}_4\text{N}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]^{10}$ und HgCl_2 .

$n\text{Bu}_4\text{N}[\text{FeCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]_2[\mu_3\text{-AuCo}(\text{CO})_4]$ 3
 $[\text{RuCo}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_9]_2[\mu_3\text{-HgCo}(\text{CO})_4]$ 4

Beim Versuch, aus $n\text{Bu}_4\text{N}[\text{AuI}_2]^{11}$ und $[\text{K}[\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]]$ (Tetrahydrofuran/ H_2O , 0°C , Molverhältnis 1:2) analoge Au-Komplexe zu synthetisieren, entsteht der FeCoAu -

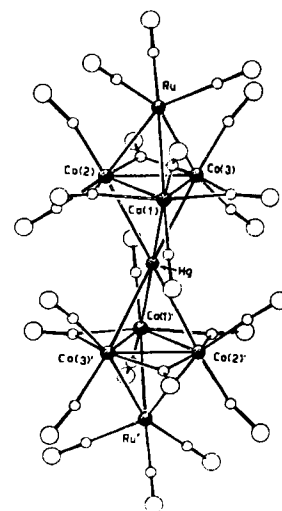


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel $^\circ$: $\text{Hg-Co}(1)$ 2.816(2), $\text{Hg-Co}(2)$ 2.791(3), $\text{Hg-Co}(3)$ 2.777(2), $\text{Ru-Co}(1)$ 2.687(3), $\text{Ru-Co}(2)$ 2.681(3), $\text{Ru-Co}(3)$ 2.689(4), $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)$ 2.522(2), $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)$ 2.547(2), $\text{Co}(2)\text{-Co}(3)$ 2.520(2); $\text{Co}(1)\text{-Hg-Co}(2)$ 53.5(1), $\text{Co}(1)\text{-Hg-Co}(3)$ 54.2(1), $\text{Co}(2)\text{-Hg-Co}(3)$ 53.8(1), $\text{Co}(1)\text{-Ru-Co}(2)$ 56.0(1), $\text{Co}(1)\text{-Ru-Co}(3)$ 56.6(1), $\text{Co}(2)\text{-Ru-Co}(3)$ 56.0(1), $\text{Co}(2)\text{-Co}(1)\text{-Co}(3)$ 59.6(1), $\text{Co}(1)\text{-Co}(3)\text{-Co}(2)$ 59.7(1), $\text{Co}(1)\text{-Co}(2)\text{-Co}(3)$ 60.7.

[*] Dr. P. Braunstein, Dr. J. Rosé
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)

Prof. A. Tiripicchio, Prof. M. Tiripicchio Camellini
Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Parma
Centro di Studio per la Strutturistica Diffattometrica del CNR
I-43 100 Parma (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom CNRS und von der NATO (Grant 257/83, P. B. und A. T.) unterstützt.

Cluster 3; spektroskopische Daten^[12] und Analogieschlüsse – ein derartiger RuCoHg-Cluster, 4, ist bekannt^[4] – sprechen für die vorgeschlagene Struktur.

Eingegangen am 28. Mai,
ergänzt am 8. Juli 1985 [Z 1315]

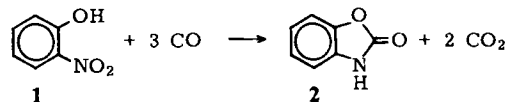
- [1] P. Braunstein, U. Schubert, M. Burgard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4057, zit. Lit.
[2] P. Braunstein, J. Rosé, *Gold Bull.* 18 (1985) 17.
[3] E. G. Mednikov, V. V. Bashilov, V. I. Sokolov, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *Polyhedron* 2 (1983) 141.
[4] P. Braunstein, J. Rosé, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 391.
[5] Korrekte Elementaranalyse. 1: IR (KBr): $\nu = 2071$ (s), 2025 (vs), 1980 (sh), 1920 (w), 1870 (s) cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} = 330, 616$ nm; 2: IR (KBr): $\nu = 2083$ (s), 2033 (vs), 1972 (m), 1912 (w), 1879 (s) cm^{-1} . UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} = 326, 365, 548$ nm.
[6] Philips-PW1100-Diffraktometer; C2/c, Z = 4, $a = 14.812(8)$, $b = 9.266(6)$, $c = 26.397(12)$ Å, $\beta = 94.75(2)^\circ$, $3 \leq \theta \leq 28^\circ$, 3873 unabhängige Reflexe, davon 2574 mit $I \geq 3\sigma(I)$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $R = 0.050$, $R_w = 0.068$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 490, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[7] P. Braunstein, J. Rosé, A. Dedieu, Y. Dusauroy, J. P. Mangeot, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck; P. Braunstein, J. Rosé, Y. Dusauroy, J. P. Mangeot, C. R. Acad. Sci. Ser. II 294 (1982) 967.
[8] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2329; A. Albinati, A. Moor, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *ibid.* 104 (1982) 7672.
[9] G. Bor, G. Sbrignadello, F. Marcati, *J. Organomet. Chem.* 46 (1972) 357.
[10] P. Chini, L. Colli, M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.* 90 (1960) 1005.
[11] P. Braunstein, R. J. H. Clark, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 1845.
[12] IR (Nujol): $\nu = 2067$ (m), 2010 (vs), 1984 (s), 1973 (s), 1967 (sh), 1925 (m), 1905 (s), 1855 (m), 1813 (m), 1790 (s) cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2) $\lambda_{\text{max}} = 505, 643$ nm.

Reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol mit einem Heterogenkatalysator aus einem Fe-Pd-Cluster; CO-Wanderung in $[\text{FePdPt}(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]^*$

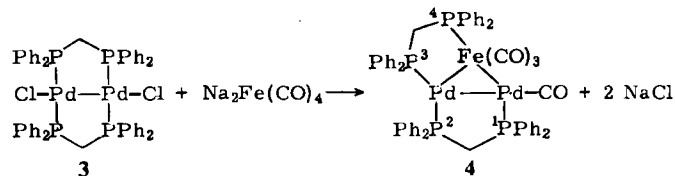
Von Pierre Braunstein*, Jacques Kervennal und Jean-Luc Richert

Heterogene Bimetall-Katalysatoren aus heteronuclearen Clustern lassen verbesserte katalytische Eigenschaften er-

warten^[1,2]. So gelang uns die selektive Carbonylierung von Nitrobenzol zu Phenylisocyanat^[2] mit einem Katalysator aus $[\text{Pd}_2\text{Mo}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2]$ ^[3]. Wir interessierten uns nun für Fe-Pd-Katalysatoren zur Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zu Benzoxazol-2-on 2, das als Strukturelement in Herbiziden vorkommt^[4] und ein hohes Synthesepotential hat.



Unser Ziel war die Synthese eines neutralen, niedrigwertigen Fe-Pd-Carbonylclusters und dessen Stabilisierung durch verbrückende Liganden wie Bis(diphenylphosphino)methan (dppm); diese Stabilisierung sollte verhindern, daß der Cluster bei der Imprägnierung des anorganischen Trägers (Herstellung des Katalysators) fragmentiert. Es ist bekannt, daß selbst bei thermodynamisch stabilen Clustern Gerüstumlagerungen schon unter sehr milden Imprägnierungsbedingungen stattfinden können^[5].



Die Umsetzung des Pd_2 -Komplexes 3 mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ergab den FePd_2 -Cluster 4^[6], dessen Struktur spektroskopisch^[6] sowie durch Vergleich mit verwandten Systemen^[8] bestimmt wurde. Der Cluster 4 katalysiert nach thermischer Behandlung, auf SiO_2 gebunden, die reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zum Benzoxazol-2-on 2 besser (größerer Umsatz und höhere Selektivität) als ein einfaches Gemisch aus Eisenoxalat und Palladiumacetat (Tabelle 1). Der Katalysator aus 4 behält seine Eigenschaften auch nach wiederholtem Gebrauch^[9].

Tabelle 1. Katalytische reduktive Carbonylierung von *o*-Nitrophenol 1 zu Benzoxazol-2-on 2.

Experiment	Katalysator [a]	1 [g]	Katalysator [g]			Molver- hältnis		Reaktionsbe- dingungen [b]		Um- satz [%]	Selekti- vität [c] [%]
			total	Fe	Pd	1/Fe	1/Pd	T [°C]	t [h]		
1	Pd(OAc) ₂ + Fe ₂ (C ₂ O ₄) ₃ /SiO ₂ 4/SiO ₂ zurückgewonnener Katalysator aus Experiment 2	6.95	3.7	0.019	0.056	151	96	200	5	40	90
2		6.95	2.75	0.014	0.055	203	97	200	4	98.5	95
3		6.5	2.6	0.013	0.052	201	96	200	5	80	94.5

[a] Imprägnierung durch Spray-Methode [2]. Katalysator für Exp. 1: 0.422 g (1.88 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ und 0.416 g (1.11 mmol) $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ wurden bei 50°C in 600 mL AcOH und 150 mL H_2O vermischt. Mit dieser Mischung wurden 10 g SiO_2 (Shell) imprägniert; Trocknung bei 350°C, 16 h. Katalysator für Exp. 2: 7 g SiO_2 wurden mit 1 g 4 in 100 mL THF imprägniert, Trocknung bei 450°C, 16 h. [b] Lösungsmittel: *o*-Dichlorbenzol (Exp. 1), Chlorbenzol (Exp. 2 und 3), Gesamtvolumen = 100 mL. 1 g Pyridin wurde bei allen Experimenten zugegeben. CO-Anfangsdruck: 200 atm. 500 mL-Hastelloy-C-Reaktor mit Magnetrührer. [c] Selektivität: Molverhältnis von entstandenem 2 zu umgesetztem 1.

[*] Dr. P. Braunstein, J.-L. Richert
Laboratoire de Chimie de Coordination, UA 416 CNRS,
Université Louis Pasteur
4 rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cédex (Frankreich)
Dr. J. Kervennal
Centre de Recherche Rhône-Alpes, Atochem
F-69310 Pierre-Bénite (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von Atochem (Stipendium für J.-L. R.) und vom CNRS (ATP Chimie fine 4384) unterstützt.

In Analogie zur Reaktion 3 → 4 kann der heteronucleare Komplex $[\text{PdPtCl}_2(\text{dppm})_2]$ zu einer Mischung der Isomere 5a und 5b umgesetzt werden^[6]. Wie schon Seddon et al.^[10], so fanden auch wir, daß 5a und 5b weder durch Säulenchromatographie noch durch fraktionierende Kristallisation getrennt werden können, da sie entweder sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften haben oder sich sehr schnell ineinander umwandeln.