

durch sich ein annähernd planares  $[\text{Ni}_3\text{L}_6]^{2+}$ -Gerüst ergibt. Das  $\text{Ni}_3$ -Dreieck ist auf einer Seite von einem  $\mu_3$ -Iodid überdacht ( $d_{\text{Ni-I}}$  (Mittelwert) = 2.75(3) Å) und auf der anderen von einem  $\mu_3$ -CNMe-Liganden ( $d_{\text{Ni-C}}$  (Mittelwert) = 2.04(4) Å). Abbildung 2 zeigt den zentralen Teil des Clusters und die zugehörigen Bindungslängen.

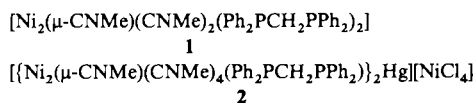
Vorläufige Untersuchungen zur Reaktivität deuten darauf hin, daß das überdachende Iodid für die Stabilität des Clusters erforderlich ist. So reagiert **1** beispielsweise mit  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  in Toluol unter Bildung eines Niederschlags, der sich in allen Lösungsmitteln zersetzt. Ähnlich führt die Abstraktion von  $\text{I}^\ominus$  aus **2** mit zwei Äquivalenten  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$  zum Abbau des Clusters unter Bildung von  $[\text{Ni}_2(\text{MeNC})_3(\text{dppm})_2]^{2+}$ <sup>[17]</sup> und einer nicht identifizierten Nickelverbindung. Das überdachende Iodid wirft auch eine interessante Frage bezüglich der Elektronenzahl des Clusters auf. Betrachtet man das überdachende  $\text{I}^\ominus$  als einen Zweielektronen-Donor, wäre die resultierende Cluster-Elektronenzahl 44 und der Cluster demzufolge koordinativ ungesättigt. Das dreifach verbrückende  $\text{I}^\ominus$  könnte jedoch auch als Vier- oder gar Sechselektronen-Donor fungieren. Alle bis jetzt bekannten Beispiele von Nickelclustern sind mit 48 oder mehr Elektronen koordinativ gesättigt<sup>[10]</sup>. Der Cluster **2** erreicht eine koordinative Absättigung auch ohne die übliche  $\mu_3$ - $\eta^2$ -Isocyanidbindung (Typ V), wenn man  $\text{I}^\ominus$  als einen Sechselektronen-Donor ansieht. MO-Berechnungen könnten Klarheit über die Natur der Donor/Acceptor-Beziehung zwischen dem überdachenden Iodid und dem ungewöhnlichen  $\mu_3$ - $\eta^1$ -Isocyanid schaffen.

Eingegangen am 31. Mai 1989,  
veränderte Fassung am 9. Januar 1990 [Z 3367]

## $[\{\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\}_2\text{Hg}][\text{NiCl}_4]$ , ein spirocyclischer $\text{Ni}_4\text{Hg}$ -Cluster mit einem $\text{Hg}^{\text{II}}$ -Zentrum\*\*

Von Jinkang Gong, Jean Huang, Phillip E. Fanwick  
und Clifford P. Kubiak\*

Metall-Metall-Bindungen zwischen zwei oder mehr verschiedenen Metallatomen sind grundlegend von Interesse. Die chemischen und physikalischen Konsequenzen der Verknüpfung verschiedener Metallatome auf molekularer Ebene können sein: gekoppelte Reaktivität, Ladungstrennung im angeregten Zustand und ungewöhnliche magnetische Eigenschaften. Die Lewis-Basizität des N-Atoms vom  $\mu$ -Isocyanid-Liganden des Komplexes **1** ist gut dokumentiert<sup>[1]</sup>. Metallierungen von **1** liefern Verbindungen mit einer überraschenden Strukturvielfalt. So führt z. B. die Metallierung von **1** mit  $[\text{Pd}(\text{CNMe})_4]^{2+}$ ,  $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$  oder  $\text{NiI}_2$  zu linearen dreikernigen Ni-Pd-Ni<sup>[2a]</sup>, linearen zweikernigen Ni-Au<sup>[2b]</sup> bzw. *triangulo*- $\text{Ni}_3$ -Gerüsten<sup>[2c, d]</sup>. Der  $\text{Ni}_2$ -Komplex **1** kann also entweder durch Angriff am  $\mu$ -Liganden<sup>[1]</sup> oder an einem Metallatom<sup>[2, 3]</sup> reagieren. Hier berichten wir über die Reaktion von **1** mit  $\text{HgCl}_2$ , bei der ein äußerst ungewöhnliches Metallierungsprodukt entsteht.



Die Reaktion von **1** mit  $\text{HgCl}_2$  (Molverhältnis 1:1) in THF bei 25 °C führt in 12 h zum  $\text{Ni}_4\text{Hg}$ -Cluster **2** in 25 % Ausbeute. **2** konnte auch quantitativ durch die direkte Reaktion von  $\text{Ni}(\text{CNMe})_4$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  und  $\text{HgCl}_2$  (Molverhältnis 5:2:2) in THF gewonnen werden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt, daß sowohl terminale ( $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2151$  vs) als auch verbrückende Isocyanid-Liganden ( $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1737$ ,  $1718\text{ cm}^{-1}$ ) vorliegen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum be-

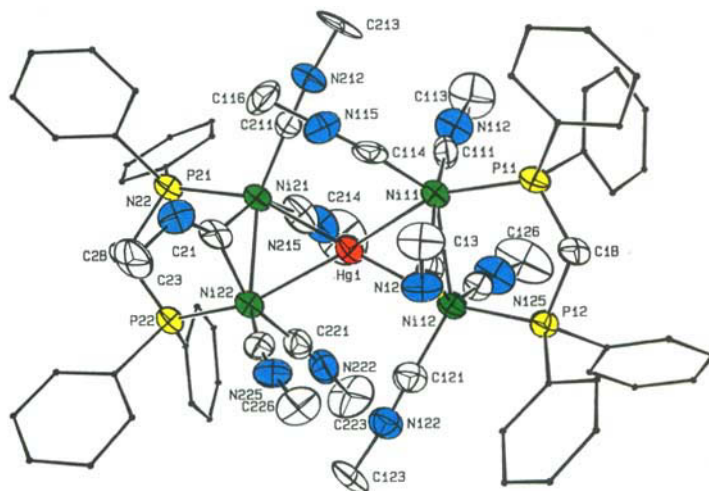


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** (ORTEP-Darstellung): Hg(rot), Ni(grün), P(gelb), N(blau), C(schwarz). Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: N22-C21 1.23(2), N22-C221 1.18(2), N225-C224 1.17(2), Ni12-C121 1.86(2); Ni11-C11-N12 82.1(6), Ni21-C21-Ni22 82.6(7), Hg1-Ni11-Ni12 62.40(6), Hg1-Ni12-Ni11 62.48(6), Hg1-Ni21-Ni11 62.15(6), Hg1-Ni22-Ni21 62.75(6).

- [1] E. L. Muetterties: *New Horizons in Catalysis: Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, Tokio, 30. Juni–4. Juli 1980, S. 36.
- [2] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazake, *Organometallics* 2 (1983) 1377.
- [3] C. R. Eady, P. D. Gavens, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta, M. J. Mays, A. G. Orpen, A. V. Rivera, G. M. Sheldrick, M. B. Hursthouse, *J. Organomet. Chem.* 149 (1978) C43.
- [4] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 353.
- [5] M. I. Bruce, J. G. Matison, J. R. Rodgers, R. C. Wallis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1070.
- [6] J. Fortune, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1071.
- [7] G. Ferguson, B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *Organometallics* 5 (1986) 344.
- [8] L. Manojlovic-Muir, K. W. Muir, B. R. Lloyd, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1336.
- [9] E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* 91 (1958) 1725.
- [10] G. Ferguson, M. C. Jennings, H. A. Mirza, R. J. Puddephatt, persönliche Mitteilung.
- [11] D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* 5 (1986) 1807.
- [12] J. Ni, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2017.
- [13] H. P. Kim, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* 346 (1988) C39.
- [14] Der Komplex **2** läßt sich mit 80 % Ausbeute auch durch direkte Reaktion von **1** mit wasserfreiem  $\text{NiI}_2$  herstellen.
- [15] Diese Zuordnung ist durch die vor kurzem erfolgte Darstellung und Kristallstrukturuntersuchung von  $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-MeNC})(\mu_3\text{-I})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_3][\text{I}]$ , in dem nur ein  $\mu_3$ - $\eta^1$ -MeNC-Ligand mit  $\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1922\text{ cm}^{-1}$  vorliegt, bestätigt worden: K. S. Ratliff, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Polyhedron*, im Druck.
- [16] Kristallstrukturdaten für **2**:  $\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{Ni}_4\text{I}_2\text{N}_3\text{P}_4$ ,  $M = 1321.90$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 19.730(4)$ ,  $b = 24.659(4)$ ,  $c = 12.536(3)$  Å,  $V = 6054(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.450\text{ g cm}^{-3}$ . Kristallabmessungen:  $0.56 \times 0.22 \times 0.08\text{ mm}^3$ . Die Struktur wurde mit MULTAN-Least-Squares-Fourier-Methoden gelöst und bis zu  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.061 bzw. 0.080 verfeinert (608 Variable, 3873 beobachtete Reflexe mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung). Empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 20.76\text{ cm}^{-1}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54157, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [17] D. L. DeLaet, R. Del Rosario, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 754.

[\*] Prof. Dr. C. P. Kubiak, J. Gong, J. Huang, P. E. Fanwick  
Department of Chemistry, Purdue University  
West Lafayette, IN 47907 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE-8707963) und der NASA (NAG-3-977) gefördert. J. H. dankt der Upjohn Corporation für ein Stipendium.

steht aus einem Singulett ( $\delta = 44.2$ ) mit schwachen  $^{199}\text{Hg}$ -Satelliten ( $J_{\text{P-Hg}} = 603 \text{ Hz}$ ). Die für Komplexe mit direkten P-Hg-Bindungen typischen  $^1J_{\text{P-Hg}}$ -Werte liegen im Bereich von ca. 4300 bis 5700 Hz<sup>[4, 5]</sup>. Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind daher eindeutig unvereinbar mit einer direkten P-Hg-Bindung. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten zeigen die Anwesenheit von  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  mit  $\delta = 7.22\text{--}7.61$  (m, 40H,  $\text{Ph}_2\text{P}$ ) und 2.77 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) sowie von terminalem Isocyanid mit  $\delta = 3.10$  (s, 24H,  $\text{CNCH}_3$ ) und verbrückendem Isocyanid mit  $\delta = 2.19$  (s, 6H,  $\mu\text{-CNCH}_3$ ). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion erhalten<sup>[6]</sup>. Die Struktur des Kations von **2** zeigt Abbildung 1.

Das Kation von **2** besteht aus einem zentralen Quecksilber(II)-Ion, das ausschließlich von vier Nickelatomen koordiniert ist ( $\delta_{\text{Ni-Hg}}$  (Mittelwert) =  $2.65(3) \text{ \AA}$ ). Die vier Nickelatome zeigen paarweise zwei kurze Ni-Ni-Abstände ( $\delta_{\text{Ni-Ni}}$  (Mittelwert) =  $2.542(2) \text{ \AA}$ ). Jedes Ni<sub>2</sub>-Paar ist durch einen  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ - und einen CNMe-Liganden verbrückt. Zusätzlich ist jedes Nickelatom von zwei terminalen CNMe-Liganden koordiniert. Der Komplex sieht aus, als wäre ein  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion von zwei neutralen  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten koordiniert. Die  $\mu$ -Methylisocyanid-Liganden sind *cis*-ständig. Eine Darstellung des  $[\text{HgNi}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Rumpfes zeigt Abbildung 2.

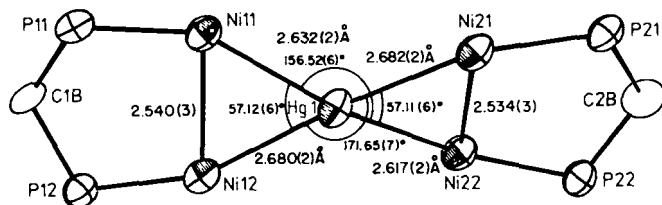


Abb. 2. Struktur des  $[\text{HgNi}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Kerns (Phenylringe der Übersichtlichkeit halber weggelassen), mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

Der  $[\text{HgNi}_4]^{2+}$ -Kern weicht mit einem Torsionswinkel von  $34.6(1)^\circ$  von der Planarität ab. Die Ni-Hg-Bindungen variieren von  $2.617(2)$  bis  $2.682(2) \text{ \AA}$  und sind etwas länger als die einzige bisher charakterisierte Ni-Hg-Bindung in  $[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{Hg-Ni}(\text{GePh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]_x$  ( $2.462(3) \text{ \AA}$ )<sup>[7]</sup>. Die Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden  $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten und  $\text{Hg}^{2+}$  ist ähnlich wie die in einem linearen  $(\pi\text{-Donor})_2\text{Hg}$ -Komplex. Die Mittelpunkte der Ni11-Ni12- und Ni21-Ni22-Bindungen haben einen Abstand von  $2.002(2)$  bzw.  $1.963(2) \text{ \AA}$  zum zentralen  $\text{Hg}^{2+}$ -Ion. Der Winkel (Ni11-Ni12)-Hg-(Ni21-Ni22) beträgt  $170.3^\circ$ . Extended-Hückel-MO-Berechnungen zeigen, daß das HOMO von **1**  $\text{Ni}_2(d_{xy})$ -Charakter hat<sup>[14, 8]</sup>. Die Stabilität von **2** scheint daher teilweise aus einer  $\text{Ni}_2(d_{xy})\text{-Hg}^{2+}$ -( $p_x$ )-Wechselwirkung zu resultieren. Es gibt bisher keine dem Komplex **2** ähnelnden Verbindungen. Shaw et al. haben mehrere zweikernige Ni-Hg-Komplexe dargestellt, die aber keine Ni-Hg-Bindungen enthalten<sup>[4]</sup>. **2** am nächsten kommen vielleicht  $[\mu_4\text{-Hg}\{(\mu_3\text{-C}_2\text{tBu})(\text{CO})_9\text{Ru}_3\}_2]$ , dargestellt von Rosenberg et al.<sup>[9]</sup>, und der lineare „Sandwich“-Cluster  $[\{\text{Hg}(\text{Pt}_3(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NC})_6)_2\}]$ , dargestellt von Yamamoto et al.<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 14. Juli 1989,  
veränderte Fassung am 9. Januar 1990 [Z 3442]

- [1] a) D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Organometallics* **5** (1986) 1807; b) D. L. DeLaet, R. Del Rosario, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 754; c) D. L. DeLaet, P. E. Fanwick, C. P.

- Kubiak *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1412; d) F. R. Lemke, D. L. DeLaet, J. Gao, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 6904.  
[2] a) J. Ni, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 2017; b) H. P. Kim, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) C39; c) K. S. Ratliff, G. K. Broecker, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* **102** (1990) 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) Nr. 4; d) K. S. Ratliff, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Polyhedron*, im Druck.  
[3] J. Gong, C. P. Kubiak, *Inorg. Chim. Acta.* **162** (1989) 19.  
[4] X. L. R. Fontaine, S. J. Higgins, C. R. Langrick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 777.  
[5] A. L. Balch, U. M. Olmsted, S. P. Rowley, *Inorg. Chem.* **27** (1988) 227S.  
[6] Kristalle des Komplexes wurden als  $2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  durch langsame Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in eine Acetonitril-Lösung von **2** erhalten. Es gibt keine einfache Erklärung für die unerwartete Anwesenheit von  $\text{MeOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in den Kristallen, aber ihr Vorliegen wurde durch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelösten kristallinen Substanz bestätigt. Kristalldaten für  $2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ :  $\text{HgNi}_4\text{Cl}_4\text{P}_4\text{O}_2\text{N}_{11}\text{C}_{73}\text{H}_{43}$ ,  $M = 1906.40$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 16.511(6)$ ,  $b = 16.694(4)$ ,  $c = 17.927(8) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 66.48(3)$ ,  $\beta = 65.76(3)$ ,  $\gamma = 74.93(2)^\circ$ ,  $V = 4103(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.543 \text{ g cm}^{-3}$ . Kristallabmessungen:  $0.47 \times 0.26 \times 0.17 \text{ mm}^3$ . Die Struktur wurde mit SHELX-86 gelöst. Die restlichen Atome wurden mit DIRDIF und sukzessiven „Least-Squares“-Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert. Die Struktur wurde bis zu  $R$ - und  $R_w$ -Werten von 0.056 bzw. 0.061 verfeinert (5273 beobachtete Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung). Empirische Absorptionskorrektur,  $\mu = 32.5 \text{ cm}^{-1}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein/Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54 156, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[7] L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *Cryst. Struct. Commun.* **9** (1980) 549.  
[8] K. S. Ratliff, D. L. DeLaet, J. Gao, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990), im Druck.  
[9] a) S. Hajela, B. M. Novak, E. Rosenberg, *Organometallics* **8** (1989) 468; b) E. Rosenberg, K. King, R. Fahmy, A. Tiripicchio, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3626; c) E. Rosenberg, K. Hardcastle, S. Ermer, K. King, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1339; d) E. Rosenberg, J. Wang, R. G. Gellert, *Organometallics* **7** (1988) 1093.  
[10] Y. Yamamoto, H. Yamazaki, T. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2329.

## Wasserlösliche Metall-Komplexe des sulfonierten Triphenylphosphans TPPTS: Reindarstellung und Verwendung für Katalysen\*\*

Von Wolfgang A. Herrmann\*, Jürgen A. Kulpe, Jürgen Kellner, Herbert Riepl, Helmut Bahrmann und Werner Konkol

Professor Günther Wilke zum 65. Geburtstag gewidmet

Die großtechnische Verwendung wasserlöslicher Rhodium-Komplexe des sulfonierten Triphenylphosphans  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3^-\text{Na}^+)_3$  (TPPTS) im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren ist als methodischer Fortschritt in der Homogenkatalyse mit Organometall-Komplexen zu bewerten<sup>[1, 2]</sup>, da bei Wasser als Lösungsmittel für Katalysatoren in einem zweiphasigen Medium diese einfach von den hydrophoben Produkten abgetrennt werden können. Außerdem ist die Propen-Hydroformylierung nach diesem Verfahren regioselektiver<sup>[3]</sup>; das Produktionsvolumen an Butyraldehyden umfaßt derzeit ca. 300 000 t pro Jahr. Katalysatoren, deren Wasserlöslichkeit auf  $\text{COOH}$ -,  $\text{NH}_2$ - und  $\text{SO}_3$ -Gruppen in den Liganden basiert, scheinen sich auch bei anderen

[\*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. A. Kulpe, Dr. J. Kellner, H. Riepl  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
Dr. H. Bahrmann, Dr. W. Konkol  
Hoechst Aktiengesellschaft, Werk Ruhrchemie  
Postfach 130160, D-4200 Oberhausen 11

[\*\*] Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren. 1. Mitteilung. – TPPTS = Natriumsalz der 3,3',3''-Phosphantrityltribenzolsulfonsäure.