

durch sich ein annähernd planares $[\text{Ni}_3\text{L}_6]^{2+}$ -Gerüst ergibt. Das Ni_3 -Dreieck ist auf einer Seite von einem μ_3 -Iodid überdacht ($d_{\text{Ni}-\text{I}}$ (Mittelwert) = 2.75(3) Å) und auf der anderen von einem μ_3 -CNMe-Liganden ($d_{\text{Ni}-\text{C}}$ (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 CH_2Br_2 in Toluol unter Bildung eines Niederschlags, der sich in allen Lösungsmitteln zersetzt. Ähnlich führt die Abstraktion von I^\ominus aus **2** mit zwei Äquivalenten $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ zum Abbau des Clusters unter Bildung von $[\text{Ni}_2(\text{MeNC})_3(\text{dppm})_2]^{2+}$ ^[17] und einer nicht identifizierten Nickelverbindung. Das überdachende Iodid wirft auch eine interessante Frage bezüglich der Elektronenzahl des Clusters auf. Betrachtet man das überdachende I^\ominus als einen Zweielektronen-Donor, wäre die resultierende Cluster-Elektronenzahl 44 und der Cluster demzufolge koordinativ ungesättigt. Das dreifach verbrückende 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^[10]. Der Cluster **2** erreicht eine koordinative Absättigung auch ohne die übliche $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Isocyanidbindung}$ (Typ V), wenn man 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 $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-Isocyanid}$ schaffen.

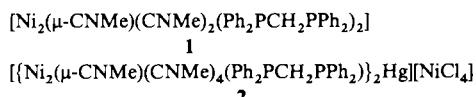
Eingegangen am 31. Mai 1989,
veränderte Fassung am 9. Januar 1990 [Z 3367]

- [1] E. L. Muettterties: *New Horizons in Catalysis: Proc. 7th Int. Cong. Catal.*, Tokio, 30. Juni–4. Juli 1980, S. 36.
- [2] Y. Yamamoto, K. Aoki, H. Yamazaki, *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. Matisons, 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) C 39.
- [14] Der Komplex **2** läßt sich mit 80% Ausbeute auch durch direkte Reaktion von **1** mit wasserfreiem NiI_2 herstellen.
- [15] Diese Zuordnung ist durch die vor kurzem erfolgte Darstellung und Kristallstrukturuntersuchung von $[\text{Ni}_3(\mu_3\text{-MeNC})(\mu_3\text{-I})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_3]^{2+}$, in dem nur ein $\mu_3\text{-}\eta^1\text{-MeNC-Ligand}$ 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**: $\text{C}_{56}\text{H}_{33}\text{Ni}_3\text{I}_2\text{N}_3\text{P}_4$, $M = 1321.90$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 19.730(4)$, $b = 24.659(4)$, $c = 12.536(3)$ Å, $V = 6054(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{erf.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$. Kristallabmessungen: $0.56 \times 0.22 \times 0.08 \text{ mm}^3$. Die Struktur wurde mit MULTAN-Least-Squares-Fourier-Methode gelöst und bis zu R - und R_w -Werten von 0.061 bzw. 0.080 verfeinert (608 Variable, 3873 beobachtete Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, Mo $\text{K}\alpha$ -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.

$[\{\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Hg}\}[\text{NiCl}_4]$, ein spirocyclischer Ni_4Hg -Cluster mit einem Hg^{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 μ -Isocyanid-Liganden des Komplexes **1** ist gut dokumentiert^[11]. Metallierungen von **1** liefern Verbindungen mit einer überraschenden Strukturvielfalt. So führt z. B. die Metallierung von **1** mit $[\text{Pd}(\text{CNMe})_4]^{2+}$, $(\text{PPh}_3)_2\text{AuCl}$ oder NiI_2 zu linearen dreikernigen Ni-Pd-Ni ^[2a], linearen zweikernigen Ni-Au ^[2b] bzw. *triangulo*- Ni_3 -Gerüsten^[2c, d]. Der Ni_2 -Komplex **1** kann also entweder durch Angriff am μ -Liganden^[11] oder an einem Metallatom^[2, 3] reagieren. Hier berichten wir über die Reaktion von **1** mit HgCl_2 , bei der ein äußerst ungewöhnliches Metallierungsprodukt entsteht.



Die Reaktion von **1** mit HgCl_2 (Molverhältnis 1:1) in THF bei 25 °C führt in 12 h zum Ni_4Hg -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 HgCl_2 (Molverhältnis 5:2:2) in THF gewonnen werden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt, daß sowohl terminale ($\tilde{\nu}(\text{CN}) = 2151 \text{ vs}$) als auch verbrückende Isocyanid-Liganden ($\tilde{\nu}(\text{CN}) = 1737, 1718 \text{ cm}^{-1}$) vorliegen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum be-

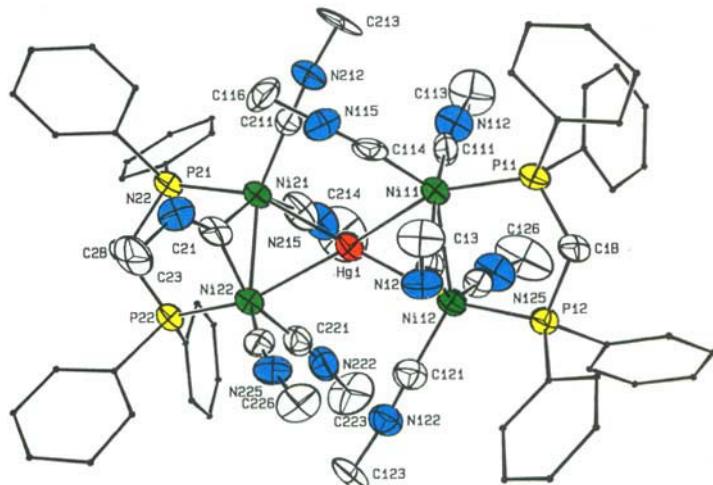


Abb. 1. Struktur des Kations von **2** (ORTEP-Darstellung): Hg (rot), Ni (grün), P (gelb), N (blau), C (schwarz). Ausgewählte Abstände [Å] und -winkel [°]: N22-C21 1.23(2), N22-C221 1.18(2), N225-C224 1.17(2), Ni12-C121 1.86(2); Ni11-C11-N12 82.1(6), Ni21-C21-Ni22 82.6(7), Hg1-Ni11-Ni12 62.40(6), Hg1-Ni12-Ni11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

[*] 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}Hg -Satelliten ($J_{\text{P-Hg}} = 603$ Hz). Die für Komplexe mit direkten P–Hg-Bindungen typischen $^1J_{\text{P-Hg}}$ -Werte liegen im Bereich von ca. 4300 bis 5700 Hz^[4, 5]. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten sind daher eindeutig unvereinbar mit einer direkten P–Hg-Bindung. Die ^1H -NMR-Daten zeigen die Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ mit $\delta = 7.22$ –7.61 (m, 40 H, Ph_2P) und 2.77 (m, 4 H, CH_2) sowie von terminalem Isocyanid mit $\delta = 3.10$ (s, 24 H, CNCH_3) und verbrückendem Isocyanid mit $\delta = 2.19$ (s, 6 H, $\mu\text{-CNCH}_3$). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion erhalten^[6]. 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) Å). Die vier Nickelatome zeigen paarweise zwei kurze Ni–Ni-Abstände ($\delta_{\text{Ni-Ni}}$ (Mittelwert) = 2.542(2) Å). Jedes Ni_2 -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 Hg^{2+} -Ion von zwei neutralen $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten koordiniert. Die μ -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.

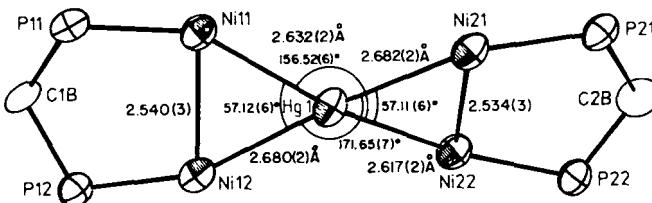


Abb. 2. Struktur des $[\text{HgNi}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ -Kerns (Phenylringe der Übersichtlichkeit halber weggelassen), mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln.

Der $[\text{HgNi}_4]^{2+}$ -Kern weicht mit einem Torsionswinkel von 34.6(1)° von der Planarität ab. Die Ni–Hg-Bindungen variieren von 2.617(2) bis 2.682(2) Å und sind etwas länger als die einzige bisher charakterisierte Ni–Hg-Bindung in $[(\text{Ph}_3\text{Ge})\text{Hg}-\text{Ni}(\text{GePh}_3)(\text{C}_5\text{H}_5)]_x$ (2.462(3) Å)^[7]. Die Gesamtwechselwirkung zwischen den beiden $[\text{Ni}_2(\mu\text{-CNMe})(\text{CNMe})_4\text{-}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ -Fragmenten und Hg^{2+} ist ähnlich wie die in einem linearen (π -Donor)₂Hg-Komplex. Die Mittelpunkte der Ni11–Ni12- und Ni21–Ni22-Bindungen haben einen Abstand von 2.002(2) bzw. 1.963(2) Å zum zentralen Hg^{2+} -Ion. Der Winkel (Ni11–Ni12)–Hg–(Ni21–Ni22) beträgt 170.3°. Extended-Hückel-MO-Berechnungen zeigen, daß das HOMO von 1 $\text{Ni}_2(\text{d}_{\pi\pi})$ -Charakter hat^[1d, 8]. Die Stabilität von **2** scheint daher teilweise aus einer $\text{Ni}_2(\text{d}_{\pi\pi})$ – Hg^{2+} –(p_n)-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^[4]. **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.^[9], 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.^[10].

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) C 39; c) K. S. Ratliff, G. K. Broeker, 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 $2\text{-MeCN}\cdot\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ durch langsame Diffusion von Et_2O in eine Acetonitril-Lösung von **2** erhalten. Es gibt keine einfache Erklärung für die unerwartete Anwesenheit von MeOH und H_2O in den Kristallen, aber ihr Vorliegen wurde durch das ^1H -NMR-Spektrum der in CD_3CN gelösten kristallinen Substanz bestätigt. Kristalldaten für $2\text{-MeCN}\cdot\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$: $\text{HgNi}_4\text{Cl}_4\text{P}_4\text{O}_2\text{N}_1\text{C}_7\text{H}_{83}$, $M = 1906.40$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$, $a = 16.511(6)$, $b = 16.694(4)$, $c = 17.927(8)$ Å, $\alpha = 66.48(3)$, $\beta = 65.76(3)$, $\gamma = 74.93(2)$ °, $V = 4103(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.543$ g cm⁻³. Kristallabmessungen: 0.47 × 0.26 × 0.17 mm³. Die Struktur wurde mit SHELX-86 gelöst. Die restlichen Atome wurden mit DIRIDIF 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 $I > 3\sigma(I)$, Mo_K -Strahlung). Empirische Absorptionskorrektur, $\mu = 32.5$ 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 $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-m-SO}_3^{\ominus}\text{Na}^{\oplus})_3$ (TPPTS) im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren ist als methodischer Fortschritt in der Homogenkatalyse mit Organometall-Komplexen zu bewerten^[1, 2], 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^[3]; das Produktionsvolumen an Butyraldehyden umfaßt derzeit ca. 300 000 t pro Jahr. Katalysatoren, deren Wasserlöslichkeit auf COOH -, NH_2 - und 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 13 01 60, D-4200 Oberhausen 11

[**] Wasserlösliche Metallkomplexe und Katalysatoren. 1. Mitteilung. –
TPPTS = Natriumsalz der 3,3,3"-Phosphantriytribenzolsulfonsäure.