

**Rheniumnitridokomplexe -
Darstellung und Reaktionen mit elektrophilen
Borverbindungen**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

2000

vorgelegt von
Burkhard Schmidt-Brücken

Tag der mündlichen Prüfung: 31. März 2000

Dekan: Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. U. Abram

2. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Strähle

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1996 bis März 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen und am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf e.V. erstellt.

Herrn Prof. Dr. Ulrich Abram

danke ich sehr herzlich für das Thema, sein Interesse, seine ständige Diskussionsbereitschaft, eine sehr lehrreiche Zeit in Tübingen und Dresden und für die Forschungsaufenthalte im Ausland.

Herrn Prof. Dr. Joachim Strähle

danke ich sehr herzlich für das gewährte Gastrecht in seiner Arbeitsgruppe, seine ständige Gesprächsbereitschaft und das für die Arbeit gezeigte Interesse.

Mein Dank gilt

Adelheid Hagenbach, Elke Niquet und Dr. Kirstin Ortner für ihre große Hilfsbereitschaft, die herzliche Zusammenarbeit und die Gesprächsbereitschaft

Dr. Cäcilia Maichle-Mössmer und Dr. Martin Kretschmar (Tübingen) für ihre große Hilfe bei Computer- und kristallographischen Problemen

Frau Rita Raus (Tübingen) für die Hilfe bei der Erledigung bürokratischer Gänge und manch nette Unterhaltung

allen Kolleginnen und Kollegen in Tübingen und Dresden, die zur angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen

Frau Gabriele Kreusel, Frau Heidrun Pospischil und Frau Christine Ufer (Forschungszentrum Rossendorf) für die Erledigung bürokratischer Vorgänge und die netten Gespräche

Herrn G. Heinz (Forschungszentrum Rossendorf) für das Anfertigen verschiedener Glasgeräte

Herrn M. Gestrich (TU Dresden) für das Anfertigen verschiedener mechanischer Geräte

den Herren H. Bartholomä und Dr. R. Müller (Tübingen) für die Anfertigung zahlreicher Massenspektren

Herrn W. Bock (Tübingen) für die Messung der Elementaranalysen

Herrn G. Götzl (Tübingen) für die durchgeführte Messung zur Bestimmung magnetischer Momente

Frau Heike Köpf (Tübingen), Herrn Florian Kohl (TU München) und Frau Annett Rudolph (TU Dresden) für die Aufnahme der NMR-Spektren

Herrn Prof. Dr. R. Alberto und Herrn Dr. R. Schibli für die schöne und lehrreiche Zeit in Villigen

Prof. Dr. J.R. Dilworth und Frau Dr. N. Davies für die herzliche Zusammenarbeit und Unterstützung in Colchester (Essex) und Oxford

Frau Dr. Kirstin Ortner für das Korrekturlesen

meinen Eltern und Geschwistern

A	Einleitung	1
B	Rheniumnitridokomplexe	5
1	<i>cis,mer</i> -[ReNBr ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	6
1.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>cis,mer</i> -[ReNBr ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	6
1.2	Kristallstruktur von <i>cis,mer</i> -[ReNBr ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	7
2	<i>trans,mer</i> -[Re(NH ₃)I ₂ (Me ₂ PhP) ₃]I ₃	10
2.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>trans,mer</i> -[Re(NH ₃)I ₂ (Me ₂ PhP) ₃]I ₃	10
2.2	Kristallstruktur von <i>trans,mer</i> -[Re(NH ₃)I ₂ (Me ₂ PhP) ₃]I ₃	11
3	<i>mer</i> -[ReNCl(Me ₂ PhP) ₃ (MetetrazS)]	14
3.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>mer</i> -[ReNCl(Me ₂ PhP) ₃ (MetetrazS)]	14
3.2	Kristallstruktur von <i>mer</i> -[ReNCl(Me ₂ PhP) ₃ (MetetrazS)]	16
C	Rheniumnitridobrücken	22
1	<i>cis,mer</i> -[Re(NBCl ₃)Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	25
1.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>cis,mer</i> -[Re(NBCl ₃)Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	25
2	<i>cis,mer</i> -[Re(NBBr ₃)Br ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	26
2.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>cis,mer</i> -[Re(NBBr ₃)Br ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	27
2.2	Kristallstruktur von <i>cis,mer</i> -[Re(NBBr ₃)Br ₂ (Me ₂ PhP) ₃] · 0,5 CH ₂ Cl ₂	27
3	(Me ₂ PhPH)[<i>fac</i> -Re(NBBr ₃)Br ₃ (Me ₂ PhP) ₂]	30
3.1	Spektroskopische Untersuchungen an (Me ₂ PhPH)[<i>fac</i> -Re(NBBr ₃)Br ₃ (Me ₂ PhP) ₂]	30
3.2	Kristallstruktur von (Me ₂ PhPH)[<i>fac</i> -Re(NBBr ₃)Br ₃ (Me ₂ PhP) ₂]	31
4	<i>cis,mer</i> -[Re{NB(Butyl)(SO ₃ Me) ₂ }Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	34
4.1	Spektroskopische Untersuchungen an <i>cis,mer</i> -[Re{NB(Butyl)(SO ₃ Me) ₂ }Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	34
4.2	Kristallstruktur von <i>cis,mer</i> -[Re{NB(Butyl)(SO ₃ Me) ₂ }Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]	35
5	[Re(NBEt ₃)(Me ₂ PhP)(Et ₂ dtc) ₂]	37

5.1	Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ -----	37
5.2	Kristallstruktur von $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ -----	38
6	$[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ -----	41
6.1	Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ ---	41
6.2	Kristallstruktur von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5 \text{ Hexan}$ -----	42
7	Vergleichende Diskussion der verbrückten Nitridoverbindungen -----	46
D	Experimenteller Teil -----	51
1	Darstellung, spektroskopische und kristallographische Daten der Nitrido- komplexe und der Amminverbindung -----	51
1.1	<i>cis,mer</i> - $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ -----	51
1.2	<i>trans,mer</i> - $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]\text{I}_3$ -----	55
1.3	<i>mer</i> - $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{MetetrazS})]$ -----	58
2	Darstellung, spektroskopische und kristallographische Daten der Nitrido- brückenverbindungen -----	62
2.1	<i>cis,mer</i> - $[\text{Re}(\text{NBrCl}_3)\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ -----	62
2.2	<i>cis,mer</i> - $[\text{Re}(\text{NBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ -----	63
2.3	$(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ -----	66
2.4	<i>cis,mer</i> - $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{Butyl})(\text{SO}_3\text{Me})_2\}\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ -----	69
2.5	$[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ -----	73
2.6	$[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ -----	76
3	Analytik -----	80
3.1	Elementaranalysen -----	80
3.2	Schwingungsspektren -----	80
3.3	Massenspektren -----	80
3.4	NMR-Spektren -----	81
3.5	Magnetische Messung -----	81
3.6	Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen -----	81
3.7	Definition von R-Werten und U_{eq} -----	83
3.8	Hinterlegungsdaten -----	84
4	Verwendete Programme -----	85

5	Publikationen -----	86
E	Zusammenfassung -----	87
F	Literaturverzeichnis -----	91

Im Text verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
B	Basispeak
ber.	berechnet
B.M.	Bohrsches Magneton
Butyl	n-Butyl
damp	N,N-Dimethylaminomethylphenyl
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
FD	Feld-Desorption
gef.	gefunden
HR ₂ tcb ⁻	N,N-Dialkylthiocarbamoylbenzamidinat
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall, Metallzentrum
M ⁺	Molekülion
Me	Methyl
MetetrazSNa	Natrium-1-methyl-5-mercaptotetrazolat
MO	Molekülorbital
morph	Morpholinyl
MS	Massenspektrum
[N{SPPPh ₂ } ₂] ⁻	Bis(diphenylthiophosphoryl)amid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
P [∧] P	Bis-Phosphan
Ph	Phenyl
Pr	n-Propyl
R	organischer Rest
R ₂ dtc ⁻	Dialkyldithiocarbamat
Tab.	Tabelle

A Einleitung

Rhenium kommt in der Natur als Spurenelement z. B. in Molybdänlanz (MoS_2), Columbit ($(\{\text{Fe}, \text{Mn}\}[\text{NbO}_3]_2)$), Gadolinit ($\text{Y}_2\text{Fe}^{\text{II}}\text{Be}_2\text{O}_2[\text{SiO}_4]_2$) und Alvit (ZrSiO_4) vor und wurde 1925 von W. Noddack und I. Tacke entdeckt. Das Übergangsmetall und seine Verbindungen gewinnen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Vor allem seine chemischen und physikalischen Eigenschaften (hohes Reflexionsvermögen, Hitze- und Korrosionsbeständigkeit) machen es zu einem wichtigen Werkstoff [1]. So findet es elementar oder in Form von Legierungen in Glühkathoden, Thermoelementen, elektrischen Heizspiralen und –drähten (u. a. für Massenspektrometer), Katalysatoren und in der Raumfahrttechnologie Anwendung.

Von steigendem Interesse sind Rheniumverbindungen für die Nuklearmedizin. Dort spielt Rhenium als schweres Homologes des radioaktiven Elementes Technetium, dessen Verbindungen die Radiodiagnostik beherrschen, eine Rolle. In Zukunft könnte sich der Stellenwert für die Nuklearmedizin deutlich erhöhen, da die günstigen Strahlungseigenschaften der beiden Isotope ^{186}Re und ^{188}Re einen Einsatz ihrer Verbindungen in der Radioimmunotherapie ermöglichen. Grundbedingung für ein wirksames Therapeutikum ist eine Organ- und/oder Tumoraффinität der Verbindung. Aus diesen Gründen ist es wichtig, möglichst viele Erkenntnisse über das Koordinationsverhalten von Rhenium und die chemischen Eigenschaften sowie das Reaktionsverhalten seiner Verbindungen zu gewinnen.

Eine interessante Gruppe von Rheniumverbindungen stellen die Nitridokomplexe dar. Ihr Vorkommen beschränkt sich auf die Oxidationsstufen +V bis +VII [2]. Für die Darstellung von Nitridoverbindungen sind viele Synthesewege bekannt.

So wurden die fünffach koordinierten Komplexe des Typs $[\text{ReNX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) zunächst aus der Umsetzung einer Suspension aus Dirheniumheptoxid (Re_2O_7) in Ethanol mit einer Mischung aus Triphenylphosphan und Hydrazindihydrohalogenid oder –monohydrohalogenid in siedendem Ethanol erhalten [3]. Die analoge Iodoverbindung, die nicht durch die Reaktion mit Hydrazindihydroiodid gewonnen werden konnte, ist stattdessen durch Verwendung eines 2:1-Gemisches von Hydrazin und Iodwasserstoff zugänglich [3].

Eine der gängigsten Ausgangsverbindungen für die Synthese von Nitridokomplexen ist das Perrhenat-Ion, das durch Oxidation des Metalls mit Wasserstoffperoxid in ammoniakalischer wässriger Lösung zugänglich ist [4]. Aus der Reaktion von Natriumperrhenat mit Triphenylphosphan und dem entsprechenden Hydrazindihydrohalogenid in siedendem Alkohol erhält

man die schon genannten Verbindungen $[\text{ReNX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), aber auch, wie z. B. bei der Verwendung von Dialkylphenylphosphanen, die sechsfach koordinierten Spezies $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3]$ ($\text{PR}_2\text{Ph} = \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PMe}_2\text{Ph}$) [3,5].

Einfacher sind die oktaedrischen Komplexe des Typs $[\text{ReNX}_2(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{PEt}_2\text{Ph}, \text{PEt}_3, \text{PPr}_3, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) durch Umsetzung von $[\text{ReNX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit einem Überschuß an tertiärem Phosphan in siedendem Benzol oder Alkohol zugänglich [3,5].

Auch aus der Reaktion von Oxokomplexen mit Hydrazinhydrochloriden lassen sich Nitridoverbindungen gewinnen. So entsteht $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ durch die Umsetzung von $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ in HCl-saurer Ethanollösung und Zugabe von Phenylhydrazinhydrochlorid. Auch kationische Re(V)-Nitridoverbindungen der Zusammensetzung $[\text{ReNX}(\text{P}^{\wedge}\text{P})_2]\text{Y}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{P}^{\wedge}\text{P} = \text{Bis-Phosphan}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) können auf analoge Weise erhalten werden [6,7]. Ebenso gelingt ihre Darstellung aus $[\text{ReNX}_2(\text{PPh}_3)_2]$ und dem gewünschten Bis-Phosphan in siedendem Benzol oder Alkoholen. Durch Metathese-Reaktionen lassen sich die Halogenid-Ionen Y durch I_3^- , ClO_4^- oder BPh_4^- austauschen.

Einen weiteren prinzipiellen Zugangsweg zu Nitridoverbindungen stellt die thermisch oder photolytisch induzierte Zersetzung von Azido-Komplexen dar. Auf diese Weise lassen sich unter anderem die Re(V)-Verbindungen $[\text{ReNCl}_2(\text{PR}_3)_3]$ ($\text{PR}_3 = \text{Me}_2\text{PhP}, \text{Et}_2\text{PhP}, \text{MePh}_2\text{P}$) aus den zugehörigen Re(III)-Edukten $[\text{ReNCl}_3(\text{PR}_3)_3]$ und Natriumazid in siedenden Alkoholen gewinnen.

Eine weitere wichtige Rheniumnitridoverbindung, die durch die Zersetzung einer Azido-Zwischenstufe erhalten wird, ist das Tetrachloronitridorhenat(VI)-Ion. Es ist auf direktem Wege durch Umsetzung von Tetrachlorooxorhenat(V) oder Perrhenat mit Natrium- oder Trimethylsilylazid in HCl-saurer alkoholischer Lösung zugänglich [8]. Der zweite Zugangsweg zu $[\text{ReNCl}_4]^-$ über die Umsetzung des neutralen $[\text{Re(VII)NCl}_4]$ mit POCl_3 in Gegenwart von Tetramethylammonium- oder Tetraphenylarsoniumchlorid [9] ist heute nicht mehr gebräuchlich. Das liegt an der nicht ungefährlichen Darstellung der Re(VII)-Nitridoverbindung, die die Umsetzung von ReCl_5 mit dem explosiven Stickstofftrichlorid beinhaltet. Die Umsetzung eines Metallhalogenids mit Stickstoff-übertragenden Substanzen zur Darstellung von Nitridoverbindungen ist dabei nicht nur auf Rhenium beschränkt.

Durch die Umsetzung des Trichloronitridorhenium(VI) mit Pyridin bzw. 2,2'-Bipyridin gelangt man zu den neutralen sechsfach koordinierten Produkten $[\text{Re(VI)NCl}_3\text{L}_2]$ bzw. $[\text{Re(VI)NCl}_3\text{L}]$ [10].

$\text{K}_2[\text{Re(VII)O}_3\text{N}]$ entsteht durch die Reaktion von Dirheniumheptoxid mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak [11].

Die meisten Gemischtligand-Nitridokomplexe des Rheniums sind über Ligandenaustausch an Re(V)- und Re(VI)-Halogen-Phosphan-Nitridoverbindungen zugänglich [12,13,14].

In allen bislang bekannten Nitridoverbindungen weist das Metallatom in der d-Schale die Konfiguration d^0 bis d^2 auf. Ein Ausschnitt aus dem MO-Schema eines 6-fach koordinierten Metallatoms zeigt beispielhaft, warum diese Elektronenkonfiguration begünstigt ist (Abb. 1). Durch die Wechselwirkung der Atomorbitale des Metalls und der Liganden kommt es zur Aufhebung der ursprünglich vorhandenen Entartungen. So entstehen durch die Wechselwirkung der Metallorbitale mit den Ligandorbitalen mit σ -Symmetrie vier entartete antibindende Molekülorbitale und ein Sextett entarteter bindender Orbitale mit σ -Charakter.

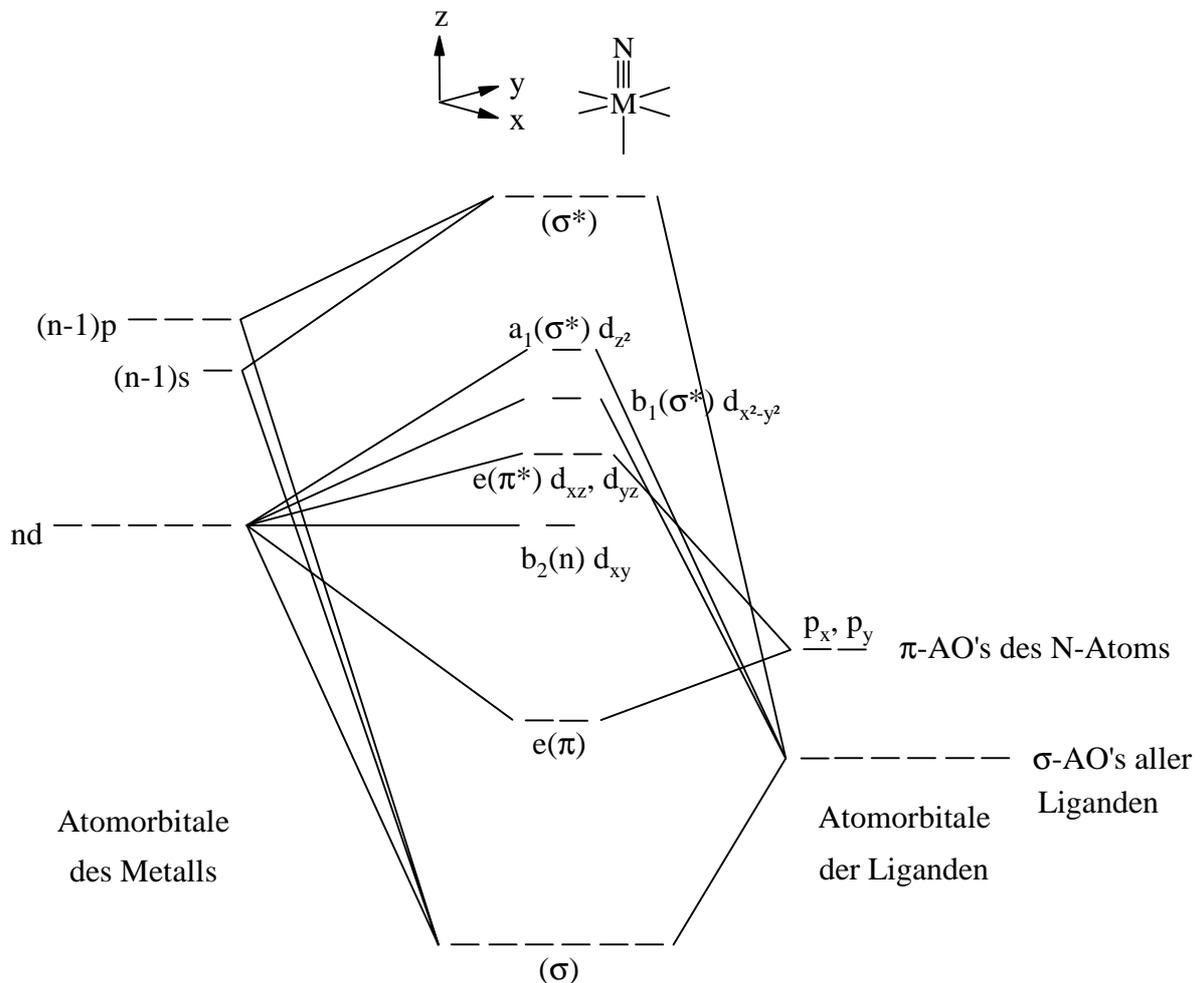


Abb. 1: Grenzoritalbereich aus dem MO-Schema eines 6-fach koordinierten Nitridokomplexes

Zusätzlich kommt es zu Wechselwirkungen der Metall-d-Orbitale mit den beiden Atomorbitalen des Nitridoliganden mit π -Symmetrie (p_x, p_y). Daraus resultieren zwei antibindende Orbi-

tale mit σ^* -Charakter, je zwei entartete bindende bzw. antibindende Orbitale mit π -Charakter, sowie ein nichtbindendes Orbital mit π -Symmetrie. Dieses kann mit bis zu zwei Elektronen besetzt werden, ohne daß eine Destabilisierung des Komplexes eintritt, was zur Begünstigung der Metallzentren mit maximal zwei d-Elektronen führt. Wegen der vergleichsweise geringen Elektronegativität des Stickstoffatoms können seine Atomorbitale gut mit denen des Metallatoms überlappen. Deshalb ist der Nitridoligand neben dem Carbin-Liganden der stärkste bekannte π -Donor. Die ausgeprägte π -Donoreigenschaft äußert sich auch in einem starken *trans*-Einfluß, der in vergleichsweise großen Bindungslängen zu den Liganden in *trans*-Position zum Ausdruck kommt.

Der Nitridoligand zeigt wegen seines freien Elektronenpaares nukleophilen Charakter. Die Stärke dieser Nukleophilie sollte wesentlich durch die elektronischen Verhältnisse im Nitridokomplex geprägt werden. Dabei können sowohl die Oxidationsstufe des Metalls als auch die Donorfähigkeit der restlichen Liganden eine Rolle spielen. Bei unterschiedlichen Oxidationsstufen des Metalles ist eine Zunahme der Nukleophilie des Nitridoliganden mit geringer werdender Oxidationsstufe denkbar. Bei einheitlicher Oxidationsstufe des Metalles wäre das Donorvermögen der restlichen Liganden als entscheidend für die Nukleophilie des Nitridoliganden anzusehen. Da sich also bei verschiedenen Koordinationssphären am Metallatom ein unterschiedlich stark ausgeprägter nukleophiler Charakter des Nitridostickstoffes vermuten läßt, ist die Synthese neuer Nitridokomplexe von Interesse.

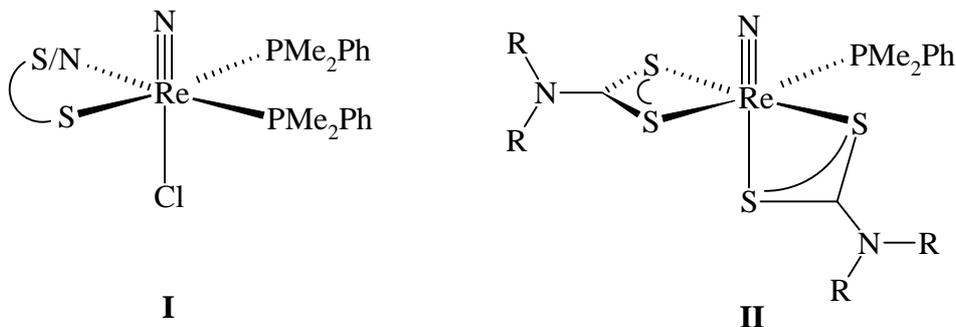
Diese Arbeit beschreibt die Darstellung neuer Rheniumnitridverbindungen durch Ligandensubstitution und Untersuchungen zu ihrem Reaktionsverhalten bei der Umsetzung mit Lewis-Säuren.

B Rheniumnitridokomplexe

Der Ligandenaustausch an leicht zugänglichen Rheniumnitridokomplexen stellt den einfachsten Zugang zu neuen Verbindungen dieses Typs dar. Als Ausgangsverbindungen für derartige Reaktionen eignen sich Halogen-Phosphan-Komplexe der Zusammensetzungen $[\text{Re(V)NCl}_2(\text{PR}_3)_n]$ ($\text{PR}_3 = \text{Triphenylphosphan}$ bzw. $\text{Dimethylphenylphosphan}$; $n = 2$ bzw. 3) oder das $[\text{Re(VI)NX}_4]^-$ -Ion ($X = \text{Cl}, \text{Br}$).

Ligandenaustausch-Reaktionen an $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ führen oft zu einer völlig veränderten Koordinationssphäre am Rheniumatom, da sowohl die beiden Halogenatome als auch die nur schwach basischen Triphenylphosphanliganden substituierbar sind [3,5,15]. Die Nitridoverbindung besitzt eine freie Koordinationsstelle, die allerdings durch die sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden weitgehend abgeschirmt wird.

cis,mer- $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ zeigt, im Gegensatz zum nahezu unlöslichen $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, in vielen organischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit, was diese Verbindung zu einem wichtigen Edukt für viele Reaktionen macht. Der Austausch eines oder beider Halogen-Liganden erfolgt häufig schon bei milden Bedingungen [13,14,16]. Bei Umsetzungen mit einzähnigen Liganden gelingt meist nur die Substitution der Halogen-Atome. Vor allem der in *trans*-Position zum Nitridoliganden befindliche Ligand ist aufgrund des starken *trans*-Einflusses des π -Elektronendonors leicht zu substituieren. Mit Dialkyldithiocarbamaten (R_2dtc^-), N,N-Dialkylthiocarbamoylbenzamidinaten (HR_2tcb^-) und Bis(diphenylthiophosphoryl)amid ($[\text{N}\{\text{SPh}_2\}_2]^-$) gelangt man, je nach Wahl der Reaktionsbedingungen, zu einer ganzen Reihe neuer Nitridoverbindungen [12,17], z. B. Komplexen der Typen $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2\text{L}]$ (**I**) und $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})\text{L}_2]$ (**II**).



Bei Komplexen des Typs **I** stellt der in *trans*-Position zum Nitridoliganden koordinierte Chloroligand das bevorzugte Reaktionszentrum für eine Ligandsubstitution unter Erhalt der übrigen Ligandensphäre dar. Er läßt sich durch Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen ersetzen [12].

Die von R_2dte^- bekannten Komplexe des Typs **II** mit zwei Chelatliganden verhalten sich dagegen weitestgehend inert in Bezug auf einen möglichen Ligandenaustausch. Dieses Verhalten läßt sich dadurch begründen, daß die *trans*-Position zum Nitridoliganden durch ein Donoratom eines Chelatliganden besetzt ist. Durch den Chelat-Effekt wird eine Substitution an dieser Position erschwert.

Für diese Arbeit wurde *cis,mer*- $[ReNCl_2(Me_2PhP)_3]$ als Eduktverbindung ausgewählt. Zum einen wurden die Möglichkeiten zum Halogenaustausch Chlor gegen Brom bzw. Iod untersucht. Weiter wurde das Koordinationsverhalten des heteroaromatischen 1-Methyl-5-mercaptotetrazolats untersucht.

1 *cis,mer*- $[ReNBr_2(Me_2PhP)_3]$

cis,mer- $[ReNBr_2(Me_2PhP)_3]$ erhält man durch Erhitzen einer Lösung von *cis,mer*- $[ReNCl_2(Me_2PhP)_3]$ in Methanol unter Zugabe von wäßrigem HBr. Das Produkt wird in Form eines braunen Pulvers erhalten, das sich aus Methylenechlorid/n-Hexan umkristallisieren läßt. Zur gleichen Verbindung gelangt man durch Umsetzung von *cis,mer*- $[ReNCl_2(Me_2PhP)_3]$ mit Me_3SiBr in siedendem Methylenechlorid. Die Kristallisation erfolgt durch Zugabe von n-Hexan.

1.1 Spektroskopische Untersuchungen an *cis,mer*- $[ReNBr_2(Me_2PhP)_3]$

Das Infrarot-Spektrum der Verbindung wird im Wesentlichen durch die verschiedenen CH-Schwingungen der Methylgruppen und Phenylringe geprägt. Ebenso sind die Ringschwingungen der Phenylsysteme zu beobachten. Das Spektrum ist bezüglich der Lage und der Intensitätsmuster der Signale im Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} mit dem der analogen Chloro-Verbindung nahezu identisch. Die Absorptionsbande der $Re\equiv N$ -Streckschwingung wird als schmales, intensives Signal bei 1061 cm^{-1} detektiert. Das Spektrum des Bromokomplexes

zeigt im Bereich von 400 bis 200 cm^{-1} zwei sehr schwache Doppelbanden bei 340 cm^{-1} und 312 cm^{-1} , die leicht verschoben auch im Spektrum der analogen Chloroverbindung (349 cm^{-1} und 313 cm^{-1}) sichtbar sind und den Re-P-Valenzschwingungen zuzuordnen sind. Für *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] läßt sich bis 200 cm^{-1} keine Bande für die Re-Br-Valenzschwingung beobachten, während für die entsprechende Chloroverbindung eine intensive Bande der Re-Cl-Valenzschwingung bei 289 cm^{-1} gefunden wird.

Im FAB⁺-Massenspektrum sind viele Fragmente zu beobachten und die Signale weisen ein ausgeprägtes Isotopenmuster auf. Die beobachteten Bruchstücke zeigen die Tendenz zur Abspaltung kompletter Liganden aus dem Molekül. Es lassen sich nur sehr schwache Molekülionen-Peak und die Fragmente [ReNBr(Me₂PhP)₃]⁺, [ReNBr₂(Me₂PhP)₂]⁺, [ReNBr(Me₂PhP)₂]⁺, [ReNBr₂(Me₂PhP)]⁺, [ReNBr₂(Me₂PhP)]⁺ und [ReNBr(Me₂PhP)]⁺ identifizieren. Die geringe Intensität des Molekülionen-Peaks deutet darauf hin, daß mindestens einer der Liganden in der Matrix sehr leicht abgespalten werden kann. Die bevorzugte Bruchstelle ist die schwache Bindung zwischen dem Metall und dem Liganden in *trans*-Stellung zum Nitridostickstoffatom, so daß für das Fragment M⁺-L_{trans} ein sehr intensives Signal zu erwarten ist. Die Peaks für [ReNBr(Me₂PhP)₃]⁺ und [ReNBr₂(Me₂PhP)₂]⁺ sind beide sehr intensiv (95% bzw. 75% B). Die um 20% höhere relative Intensität des ersteren gibt aber einen Hinweis darauf, daß eher ein Bromoligand in *trans*-Position zum Nitridoliganden zu erwarten ist. Im Massenspektrum zeigt sich auch die große Stabilität der Rhenium-Stickstoff-Mehrfachbindung. Es werden keine Fragmente gefunden, die durch die Abspaltung des Nitridoliganden interpretierbar sind.

1.2 Kristallstruktur von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃]

cis,mer-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pbc_a mit einer Formeleinheit in der asymmetrischen Einheit. Tab. 1 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Abb. 2 zeigt eine Ellipsoid-Darstellung des Komplexmoleküls.

Das Rheniumatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Aus der berechneten Ebene, die von den Atomen P(1), P(2), P(3) und Br(1) gebildet wird (max. Abweichung 0,189(1) Å), ist das Rhenium-Atom um 0,215(1) Å in Richtung des terminalen Stickstoffatoms verschoben, wie die Winkel N–Re–P/Br(1) zeigen, die alle mehr als 90° betragen. Besonders groß ist der Winkel N–Re–Br(1) mit 103,6(2)°.

Durch die Strukturanalyse läßt sich die Konfiguration der Liganden am Rheniumatom bestätigen, wie sie aus den Hinweisen des Massenspektrums vermutet wurde. Mit Br(2) befindet sich ein Bromatom in *trans*-Position zum Nitridoliganden. Die Bromoliganden nehmen *cis*-

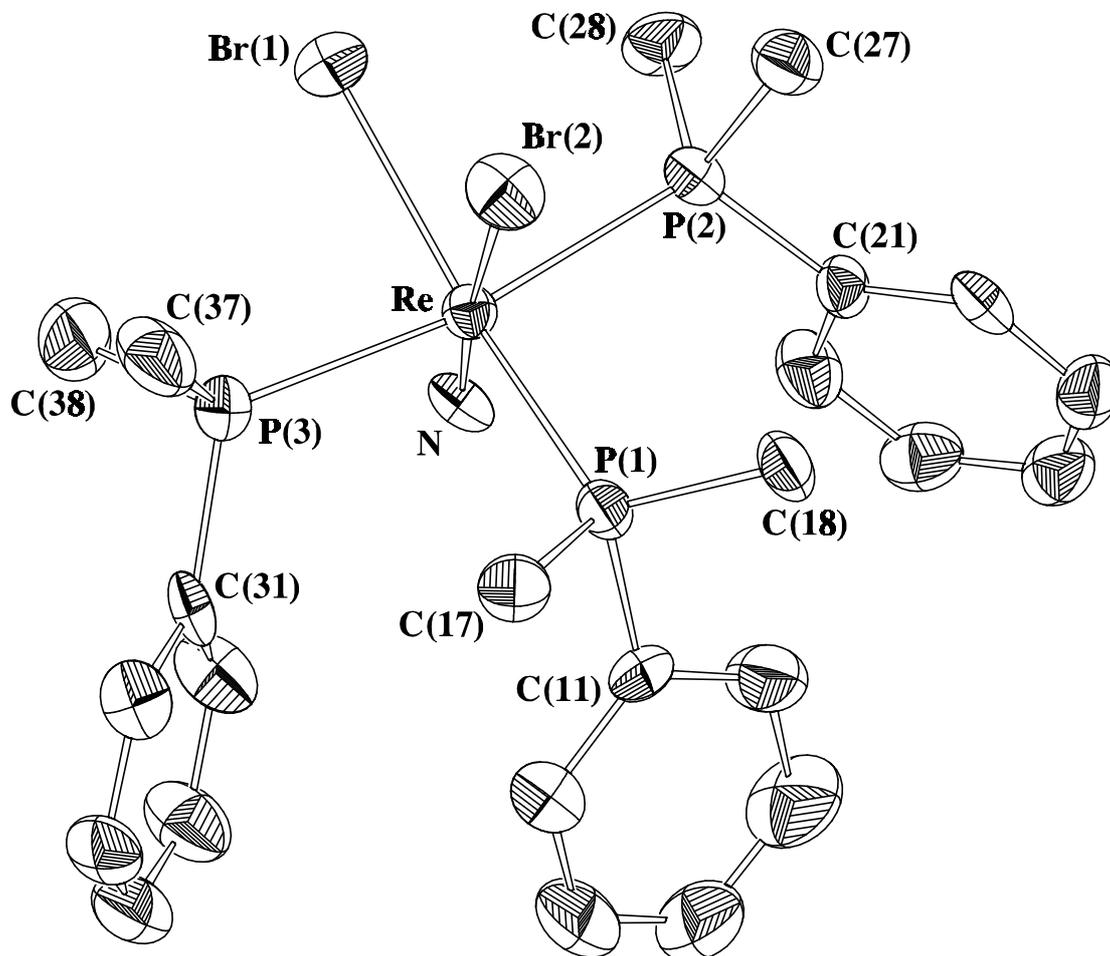


Abb. 2: Ellipsoid-Darstellung von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Abbildung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Stellung zueinander ein und die drei Phosphanliganden haben eine *meridionale* Anordnung. Dies entspricht den Verhältnissen in *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃], wo ein Chloroligand *trans* zum mehrfach gebundenen Stickstoffatom koordiniert [18]. Auch für die nahezu lineare Achse N–Re–X beider Verbindungen werden ähnliche Beobachtungen gemacht. So zeigt der Winkel N–Re–Br(2) mit 172,5(2)° die gleiche Größe, wie der Winkel N–Re–Cl(1), der 172,2(3)° beträgt.

Die Bindungslänge Re–N ist in *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] mit 1,667(6) Å genauso groß wie in der analog zusammengesetzten Chloroverbindung und bestätigt eine Rhenium-Stickstoff-

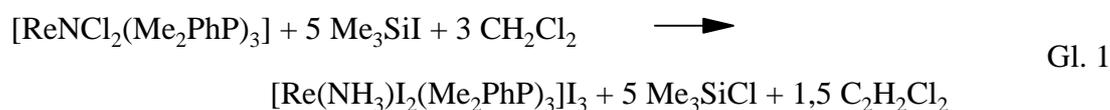
Dreifachbindung. Anhand der Bindungslängen läßt sich der starke *trans*-Einfluß des Nitridoliganden erkennen. So ist der Abstand vom Metallatom zum in *trans*-Position befindlichen Br(2) (2,795(1) Å) um 0,208 Å größer als zu Br(1) in *cis*-Position zum Stickstoffatom. Zusammen mit den beobachteten Winkeln N–Re–P/Br(1) kann dies als sterisch bedingter „Regenschirm“-Effekt gedeutet werden, wie er von D. Bright und J.A. Ibers als Modell beschrieben wurde [19]. Auch die Stärke des *trans*-Einfluß der Phosphanliganden im Vergleich mit dem Bromoliganden läßt sich aus den Bindungslängen ablesen. So ist der Abstand Re–P(1) mit 2,433(2) Å um 0,041 Å kürzer, als die der beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome P(2) und P(3). Demnach besitzt der Phosphanligand einen größeren *trans*-Einfluß als der Bromoligand. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der drei Phosphanliganden zeigen keine Abweichungen von den erwarteten Werten.

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃]. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N	1,667(6)	Re-P(1)	2,433(2)
Re-Br(1)	2,587(1)	Re-P(2)	2,474(2)
Re-Br(2)	2,795(1)	Re-P(3)	2,474(2)
Bindungswinkel [°]			
N-Re-P(1)	94,5(3)	Br(1)-Re-Br(2)	83,9(0)
N-Re-P(2)	91,0(2)	Br(1)-Re-P(1)	161,9(1)
N-Re-P(3)	91,4(2)	P(2)-Re-P(3)	170,5(1)
N-Re-Br(1)	103,6(2)	P(2)-Re-P(1)	95,0(1)
N-Re-Br(2)	172,5(2)		

2 *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃

Die Umsetzung von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] mit einem großen Überschuß Me₃SiI in siedendem Methylenchlorid unter Inertgas-Atmosphäre führt nicht nur zum Halogenaustausch Chlor gegen Iod. Man erhält durch die für Rheniumverbindungen ungewöhnliche Protonierung des Nitridoliganden das [Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]-Kation, das mit Triiodid als Gegenion kristallisiert. Da unter Schutzgas und mit absoluten Lösungsmitteln gearbeitet wurde, muß das Lösungsmittel Methylenchlorid als Protonenlieferant an der Reaktion beteiligt sein. Es läßt sich folgende Reaktionsgleichung (Gl. 1) für die Reaktion aufstellen.



2.1 Spektroskopische Untersuchungen an *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃

Das Infrarot-Spektrum gibt bereits erste Hinweise darauf, daß es sich beim Produkt nicht um eine Nitridoverbindung handeln kann. So ist im Bereich von 1000 cm⁻¹ bis 1100 cm⁻¹ keine intensive und schmale Re≡N-Absorptionsbande sichtbar. Dagegen weist eine breite, intensive Bande bei 3448 cm⁻¹ auf die NH-Valenzschwingung einer nicht assoziierten Amminverbindung hin. Im Bereich von 3100 cm⁻¹ bis 2900 cm⁻¹ erkennt man die charakteristischen Absorptionsbanden für die CH-Valenzschwingungen der Methyl- und Phenylgruppen aus den Phosphanliganden, wie sie auch für die beiden Nitridoverbindungen *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] und *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] beobachtet werden. Während die Spektren der beiden Nitridoverbindungen im Fingerprint-Bereich eine große Ähnlichkeit in Bezug auf die Lage und die Intensität der Absorptionssignale zeigen, unterscheidet sich das Spektrum von *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃ deutlich von beiden.

Im FAB⁺-Massenspektrum der Verbindung lassen sich zahlreiche Fragmente des kationischen Komplexmoleküls identifizieren. Die charakteristischen Isotopenmuster der einzelnen Peaks erleichtern die Zuordnung. Der relativ intensive M⁺-Peak des Kations ist ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich bei dem erhaltenen Produkt nicht um eine Nitridoverbindung handelt, für die wegen des starken *trans*-Einflusses des Nitridoliganden entweder gar kein oder ein nur sehr schwach ausgeprägter M⁺-Peak zu erwarten wäre. Es lassen sich mehrere Fragmente

identifizieren, die mit der Abspaltung eines Ammin-Liganden interpretierbar sind. Im Einzelnen können die Fragmente $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$, $[\text{ReI}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$, $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$, $[\text{ReI}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$, $[\text{ReI}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$ zugeordnet werden.

Da *trans,mer*- $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]\text{I}_3$ Rhenium in der Oxidationsstufe +III enthält, wurde eine Messung zur Bestimmung des magnetischen Moments durchgeführt. Nach einer diamagnetischen Korrektur durch Inkrementabschätzung ergab die Messung bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{exp.}} = 2,74$ B.M. Dieses stimmt gut mit dem theoretischen Wert für zwei ungepaarte Elektronen im vorliegenden d^4 -System überein ($\mu_{\text{spin only}} = 2,83$ B.M.). Die Differenz der beiden Werte muß einem merklichen Beitrag an Spin-Bahn-Kopplung zugeschrieben werden, die generell bei schweren Elementen zu erwarten ist. Die Ligandenfeldaufspaltung ist groß und es handelt sich um einen low-spin-Komplex. In welchem Ausmaß die Entartung der drei t_{2g} -Orbitale durch ein Abweichen der Koordinationsumgebung am Rheniumatom von der idealen Geometrie des Oktaeders aufgehoben wird, läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht ableiten.

Die Elementaranalyse belegt das Vorliegen von Stickstoff im Produkt. Zusammen mit den Beobachtungen aus Infrarot- und Massenspektrum bestätigt sie das Vorliegen eines Ammin-Liganden.

2.2 Kristallstruktur von *trans,mer*- $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]\text{I}_3$

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit des Re(III)-Salzes in der asymmetrischen Einheit. Abb. 3 zeigt eine Ellipsoid-Darstellung der Verbindung, in Tab. 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

Das Rheniumatom befindet sich in einer oktaedrischen Umgebung, die im Vergleich zu den Nitridoverbindungen *cis,mer*- $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ und *cis,mer*- $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ nur sehr gering verzerrt ist. In *trans*-Position zum Stickstoffatom befindet sich das Phosphoratom P(2) und nicht ein Halogenatom, wie in den Verbindungen $[\text{ReNX}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Der Winkel zwischen beiden beträgt $179,1(2)^\circ$. Die Winkel N–Re–L_{cis} weichen um maximal $5,2^\circ$ vom rechten Winkel ab. Drei von ihnen sind kleiner als 90° . Dementsprechend ist das Rheniumatom aus der durch I(1), I(2), P(1) und P(3) gebildeten Ebene um $0,165(1)$ Å in Richtung auf P(2) verschoben, während die Abweichung der Atome I(1), I(2), P(1) und P(3) von der berechneten Ebene maximal $0,021(1)$ Å beträgt. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtun-

gen bei Nitridverbindungen, wo das Metallatom in Richtung auf das terminale Stickstoffatom verschoben ist.

Sowohl I(1) und I(2) als auch P(1) und P(3) befinden sich in *trans*-Position zueinander. Die Winkel betragen $172,0(0)^\circ$ bzw. $173,3(1)^\circ$.

Die Bindungslänge Re–N beträgt $2,236(6)$ Å und ist damit deutlich zu lang für die Re–N-Dreifachbindung eines Nitridokomplexes, für die Werte im Bereich 1,60 bis 1,75 Å erwartet werden.

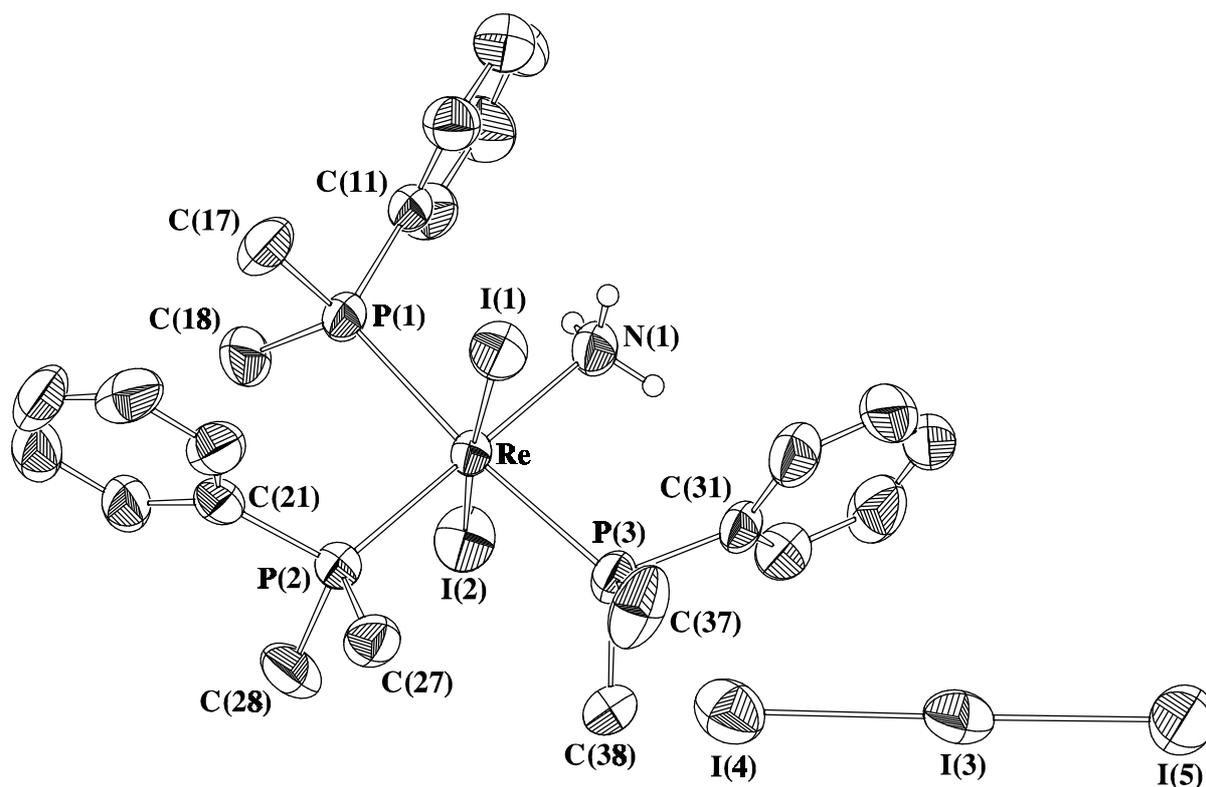


Abb. 3: Ellipsoid-Darstellung von *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden lediglich die Wasserstoffatome des Amminliganden abgebildet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Sie liegt im Bereich der Summe der Kovalenzradien von Rhenium und Stickstoff und spricht für eine Re–N-Einfachbindung. Die Wasserstoffatome des Ammin-Liganden konnten in der Differenz-Fourierkarte nicht lokalisiert werden. Ihre Existenz läßt sich aus den Beobachtungen im Infrarot- und Massenspektrum sowie der Elementaranalyse belegen. Verglichen mit einem Dimethylphenylphosphan-Liganden ist der Ammin-Ligand einen schwächeren Elektronen-Donor, wie aus den Bindungslängen abzulesen ist. Sie betragen für die zwei *trans*-

ständigen Phosphanliganden P(1) und P(3) 2,484(2) bzw. 2,476(2) Å zum Rheniumatom. Damit sind sie um 0,050(2) bzw. 0,058(2) Å größer als die Bindungslänge Re–P(2) mit dem Ammin-Liganden in *trans*-Position. Die Länge der beiden Re–I-Bindungen differiert um 0,024(1) Å, was nur durch sterische Gegebenheiten im Molekül erklärbar ist.

Innerhalb der drei *meridional* angeordneten Phosphan-Liganden sind keinerlei Abweichungen von den erwarteten Bindungslängen und -winkeln zu beobachten. Sie ähneln denen in *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] und anderen Rheniumverbindungen.

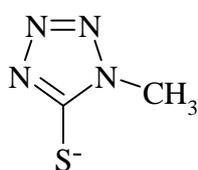
Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N	2,236(6)	Re-P(2)	2,426(2)
Re-I(1)	2,641(1)	Re-P(3)	2,476(2)
Re-I(2)	2,665(1)	I(3)-I(4)	2,940(1)
Re-P(1)	2,484(2)	I(3)-I(5)	2,884(1)
Bindungswinkel [°]			
N-Re-P(1)	86,0(2)	N-Re-I(2)	84,8(2)
N-Re-P(2)	179,1(2)	I(2)-Re-I(2)	172,0(0)
N-Re-P(3)	87,4(2)	P(1)-Re-P(3)	173,3(1)
N-Re-I(1)	87,3(2)	I(4)-I(3)-I(5)	177,8(0)

Das Triiodid-Anion ist mit einem Winkel I(4)–I(3)–I(5) von 177,8(0)° erwartungsgemäß linear. Das entspricht einer sp³d-Hybridisierung des zentralen Atoms I(3). Wie auch für andere Verbindungen gefunden [20], sind die beiden Bindungslängen I(3)–I(4) und I(3)–I(5) etwas verschieden. Sie betragen 2,940(1) bzw. 2,884(1) Å. Wegen dieser Beobachtung wird das Triiodid-Anion gelegentlich auch als Charge-Transfer-Komplex zwischen molekularem Iod und dem Iodid-Ion beschrieben.

3 *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]

Von 1-Methyl-5-mercaptotetrazolat (MetetrazS⁻, **III**) sind bislang, neben der Struktur eines Zinn-Komplexes [21], lediglich die Kristallstrukturen zweier Gold(III)-Verbindungen [22] und dreier Technetiumkomplexe [23] beschrieben, in denen das heteroaromatische Thiolat als einzähniger Ligand fungiert. Denkbar ist aber auch die Ausbildung eines S,N-Chelatsystems, wie es beispielsweise von Pyridin-2-thiol oder Pyrimidin-2-thiol bekannt ist und auch im Falle eines Barium-Komplexes mit 1-Naphthyl-5-mercaptotetrazol beobachtet wird [24].



III

mer-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] erhält man aus der Umsetzung von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] mit Natrium-1-methyl-5-mercaptotetrazolat. Dabei läßt sich unabhängig von der verwendeten Menge des Thiolates als Produkt immer die monosubstituierte Verbindung isolieren.

In *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] ist die *trans*-Position zum Nitridoliganden das bevorzugte Reaktionszentrum für einen Ligandenaustausch. Wird nur einer der beiden Chloroliganden substituiert, so ist der neu eingeführte Ligand in *trans*-Stellung zum dreifach gebundenen Stickstoffatom zu erwarten.

3.1 Spektroskopische Untersuchungen an *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]

Das Infrarotspektrum ähnelt im Absorptionsbereich für die CH-Valenzschwingungen der Rhenium-Ausgangsverbindung. Dies entspricht den Erwartungen, da sich Edukt und Produkt nur durch die CH-Valenzschwingungen der zusätzlichen Methylgruppe aus dem heterocyclischen Liganden unterscheiden. Die drei beobachteten Banden sind breiter als in *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] und bezüglich ihrer Lage und Intensitäten verändert. Außerdem zeigt das Spektrum von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] eine sehr schwache zusätzliche Absorptionsbande in diesem Bereich, die der CH-Valenzschwingung der Methylgruppe aus dem Te-

trazolat zugeordnet werden kann. In der Region von etwa 2100 cm^{-1} bis 1750 cm^{-1} lassen sich die sehr schwachen Banden der aromatischen Ober- und Kombinationsschwingungen der Phenylgruppen erkennen, wie sie auch im Spektrum von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] auftreten. Im Fingerprint-Bereich unterscheiden sich die beiden Spektren deutlich. Bei 1054 cm^{-1} wird eine schmale und intensive Absorptionsbande beobachtet, die der Re≡N-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Sie ist gegenüber der entsprechenden Bande der Ausgangsverbindung (1060 cm^{-1}) nur geringfügig langwellig verschoben.

Das FAB⁺-Massenspektrum zeigt keinerlei Fragmente, die sich mit der Abspaltung des Nitridoliganden erklären lassen. Für *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] wird kein M⁺-Peak beobachtet. Im Spektrum zeigt das Kation [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺ die höchste Intensität. Das Fragment [ReN(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]⁺ dagegen ist vergleichsweise schwach ausgeprägt (10% B) und der [ReN(Me₂PhP)₂(MetetrazS)]⁺-Peak weist eine Intensität von 55% B auf. Das Spektrum läßt keinen eindeutigen Rückschluß auf die Konfiguration am Metallzentrum zu. Außerdem belegen die zwei Fragmente [ReNCl(Me₂PhP)₄]⁺ (4% B) bzw. [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺ (12% B), daß es in der Matrix zu Reaktionen und Umlagerungen kommt. Weiter läßt sich das intensive Signal (80% B) des Bruchstücks [ReNCl(Me₂PhP)₂]⁺ identifizieren.

Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt mehrere Signale, die ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Isomeren in Lösung nahelegen. Die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphoratome erzeugen erwartungsgemäß durch Kopplung mit dem dritten Phosphorkern ein Dublett. Im Spektrum lassen sich drei Dubletts identifizieren, die alle bei tiefem Feld ($\delta = -14,9\text{ ppm}$, $\delta = -15,2\text{ ppm}$, $\delta = -19,5\text{ ppm}$) beobachtet werden. Die Integration der drei Signale zeigt, daß eines der Isomere ($\delta = -15,2\text{ ppm}$) nur in kleiner Konzentration vorliegt, während die beiden anderen in höherer Konzentration im Verhältnis 1:1 gebildet werden. Das Phosphoratom mit zwei *cis*-positionierten Phosphoratomen ergibt durch Kopplung mit diesen ein Triplett. Offensichtlich ist der Unterschied der Verschiebungswerte für die verschiedenen Isomere für diesen Phosphorkern nicht sehr groß, so daß es zur Überlagerung der insgesamt drei Triplets kommt. Die $^1J(^{31}\text{P}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante beträgt $15,1\text{ Hz}$.

Das ¹H-NMR-Spektren besteht aus drei Signalen. Sie lassen sich anhand der Werte für die chemische Verschiebung und ihrer Integrale den jeweiligen Protonen zuweisen. Im Bereich um $\delta = 2\text{ ppm}$ findet man ein komplexes Multiplett der Methylprotonen aus den Dimethylphenylphosphanliganden. Die Methylgruppe des heteroaromatischen Thiolatliganden erzeugt

ein Dublett bei $\delta = 3,99$ ppm. Dabei fallen die Signale der verschiedenen Isomeren zusammen. Den Protonen der Phenylgruppen läßt sich das Multipllett bei $\delta = 7,62$ ppm zuordnen.

3.2 Kristallstruktur von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]

mer-Chlorotris(dimethylphenylphosphan)(1-methyl-5-mercaptotetrazolato-S)nitridorhenium-(V) kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ mit einem Komplexmolekül in der asymmetrischen Einheit. Abb. 4 zeigt eine Ellipsoiddarstellung des Moleküls. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 3.

Das Rheniumatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die Achse N(1)–Re–Cl ist mit 177,1(2)° nahezu linear. Die Winkel N(1)–Re–P/S(1) sind alle größer als 90°. Das Rheniumatom ist aus der durch die Atome P(1), P(2), P(3) und S(1) gebildeten Ebene um 0,251(1) Å in Richtung auf den Nitridoliganden hin verschoben. Dieses Verhalten wird auch in *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] und anderen sechsfach koordinierten Rheniumnitridverbindungen beobachtet und ist auf den starken *trans*-Einfluß des mehrfach gebundenen Stickstoffatoms zurückzuführen. Dabei sind die Winkel vom Stickstoffatom des Nitridoliganden zu den Phosphoratomen wie in den Komplexen [ReNX₂(Me₂PhP)₃] (X = Cl, Br) etwa im Bereich von 92-95°, während der Winkel zum vierten *cis*-positionierten Donoratom deutlich über 100° liegt.

Es fällt auf, daß die Ringebenen der beiden Phenylringe C(11)-C(16) und C(31)-C(36) in einem mittleren Abstand von 4,03 Å nahezu parallel zueinander angeordnet sind. Dabei kommen die Atome C(11) und C(36), C(12) und C(31), C(13) und C(32), C(14) und C(33), C(15) und C(34) sowie C(16) und C(35) jeweils zur Deckung. Der Winkel zwischen beiden Ebenen beträgt lediglich 5,2(7)°. Diese Beobachtung legt π -Wechselwirkungen zwischen den beiden Phenylringen nahe.

Der Bindungsabstand Re–N(1) beträgt 1,685(7) Å und liegt damit im Erwartungsbereich für Rheniumnitridverbindungen. Mit 2,591(2) Å ist die Bindung Re–Cl geringfügig kürzer als in [ReNCl₂(Me₂PhP)₃] (2,633(2) Å, [18]). Die Re–P-Bindungslängen befinden sich mit 2,421(1) bis 2,466(2) Å im gewöhnlich beobachteten Bereich. Die Bindung Re–P(3) ist dabei am kürzesten, was einen größeren *trans*-Einfluß der Dimethylphenylphosphanliganden im Vergleich mit dem heteroaromatischen Thiolat belegt. Die beobachteten Bindungslängen innerhalb der Phosphanliganden entsprechen üblichen Werten.

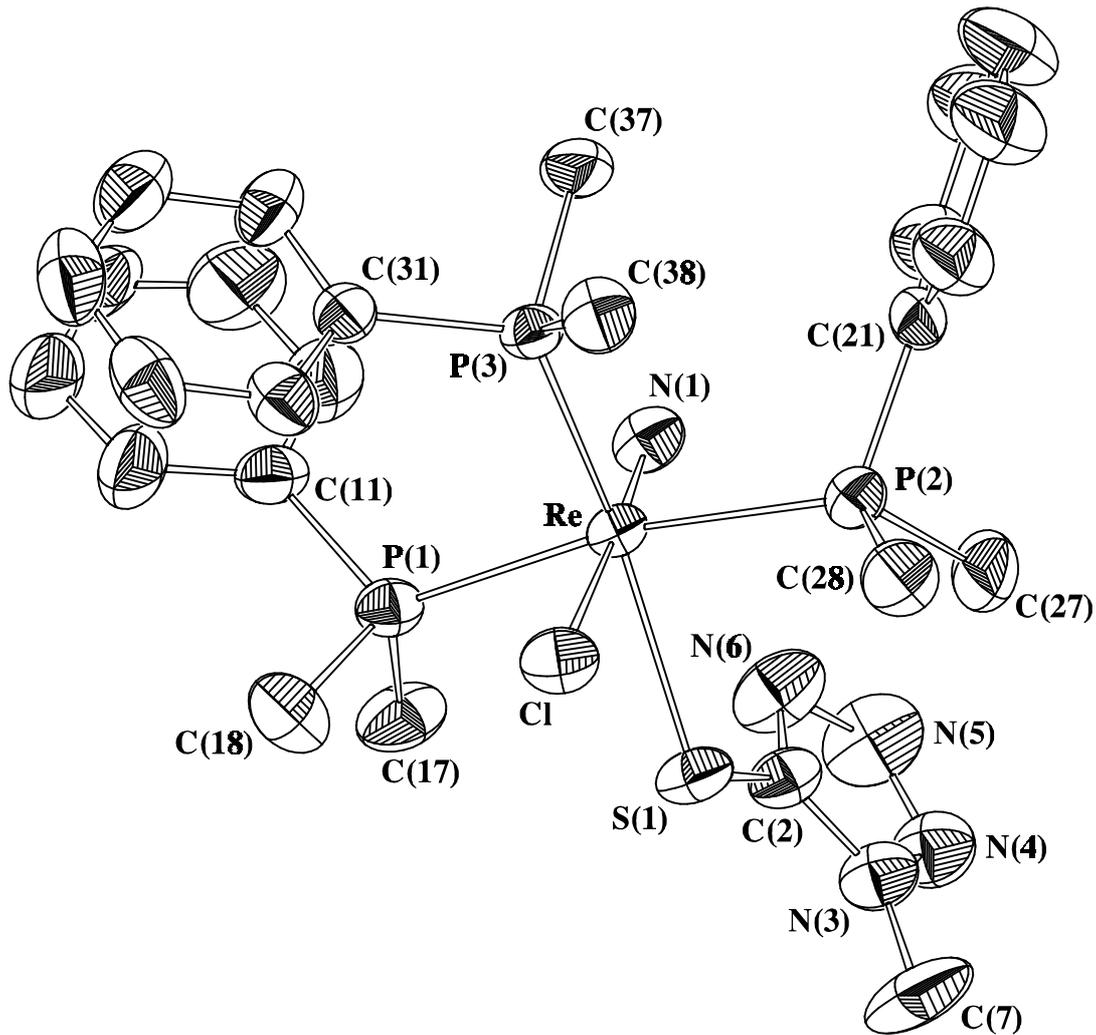


Abb. 4: Ellipsoiddarstellung von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der Abstand Re–S(1) beträgt 2,523(1) Å und ist damit in etwa so groß, wie die Summe der Kovalenzradien beider Elemente. Die Bindungslänge S(1)–C(2) entspricht mit 1,745(9) Å den Erwartungen für eine Einfachbindung. Der Winkel Re–S(1)–C(2) deutet mit 109,3(3)° auf eine sp³-Hybridisierung des Schwefelatoms hin, was diese Interpretation stützt. Die Bindung N(4)–N(5) ist mit 1,27(1) Å um 0,08 bzw. 0,10 Å kürzer als die Abstände N(3)–N(4) bzw. N(5)–N(6). Offensichtlich ist die π-Elektronendichte im Ringsystem wenig delokalisiert und die Bindung N(4)–N(5) ist als Doppelbindung zu betrachten. Dieser experimentelle Befund wird dadurch gestützt, daß auch die Bindung C(2)–N(6) nur 1,32(1) Å lang ist und damit eher den Charakter einer Doppelbindung als den einer Einfachbindung aufweist. Die Werte für die

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N(1)	1,685(7)	S(1)-C(2)	1,745(9)
Re-Cl	2,591(2)	C(2)-N(3)	1,34(1)
Re-P(1)	2,464(2)	N(3)-N(4)	1,35(1)
Re-P(2)	2,466(2)	N(4)-N(5)	1,27(1)
Re-P(3)	2,421(1)	N(5)-N(6)	1,37(1)
Re-S(1)	2,523(2)	N(6)-C(2)	1,32(1)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Re-P(1)	92,5(3)	S(1)-C(2)-N(3)	121,7(7)
N(1)-Re-P(2)	91,9(3)	C(2)-N(3)-N(4)	108,3(8)
N(1)-Re-P(3)	94,4(3)	N(3)-N(4)-N(5)	106,6(8)
N(1)-Re-Cl	177,1(2)	N(4)-N(5)-N(6)	111,2(9)
N(1)-Re-S(1)	105,5(2)	N(5)-N(6)-C(2)	105,2(8)
Re-S(1)-C(2)	109,3(3)		

Bindungslängen und -winkel innerhalb des 1-Methyl-5-mercaptotetrazolats sind denen aus der Gold(III)-Verbindung [Au(dampH⁺-C)(MetetrazS)₃] (dampH⁺ = 2-(Dimethylammoniummethyl)phenyl) ähnlich [22].

mer-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] kristallisiert zusätzlich in einer zweiten Modifikation ($a = 11,563(1) \text{ \AA}$, $b = 12,394(3) \text{ \AA}$, $c = 21,057(7) \text{ \AA}$), die ebenfalls zur orthorhombischen Raumgruppe P2₁2₁2₁ gehört. Die Elementarzelle ist mit einem Volumen von 3018(1) Å³ um 82 Å³ kleiner als die der eben beschriebenen Kristallform (1. Modifikation, $a = 8,454(1) \text{ \AA}$, $b = 13,833(3) \text{ \AA}$, $c = 26,509(3) \text{ \AA}$). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich im geometrischen Aufbau der Moleküle. Abb. 5 zeigt eine Ellipsoiddarstellung des Moleküls der 2. Modifikation in Gegenüberstellung zur Molekülstruktur der 1. Modifikation. In Tab. 4 sind die Bindungslängen und -winkel enthalten, deren entsprechende Werte für die 1. Modifikation in Tab. 3 aufgelistet sind.

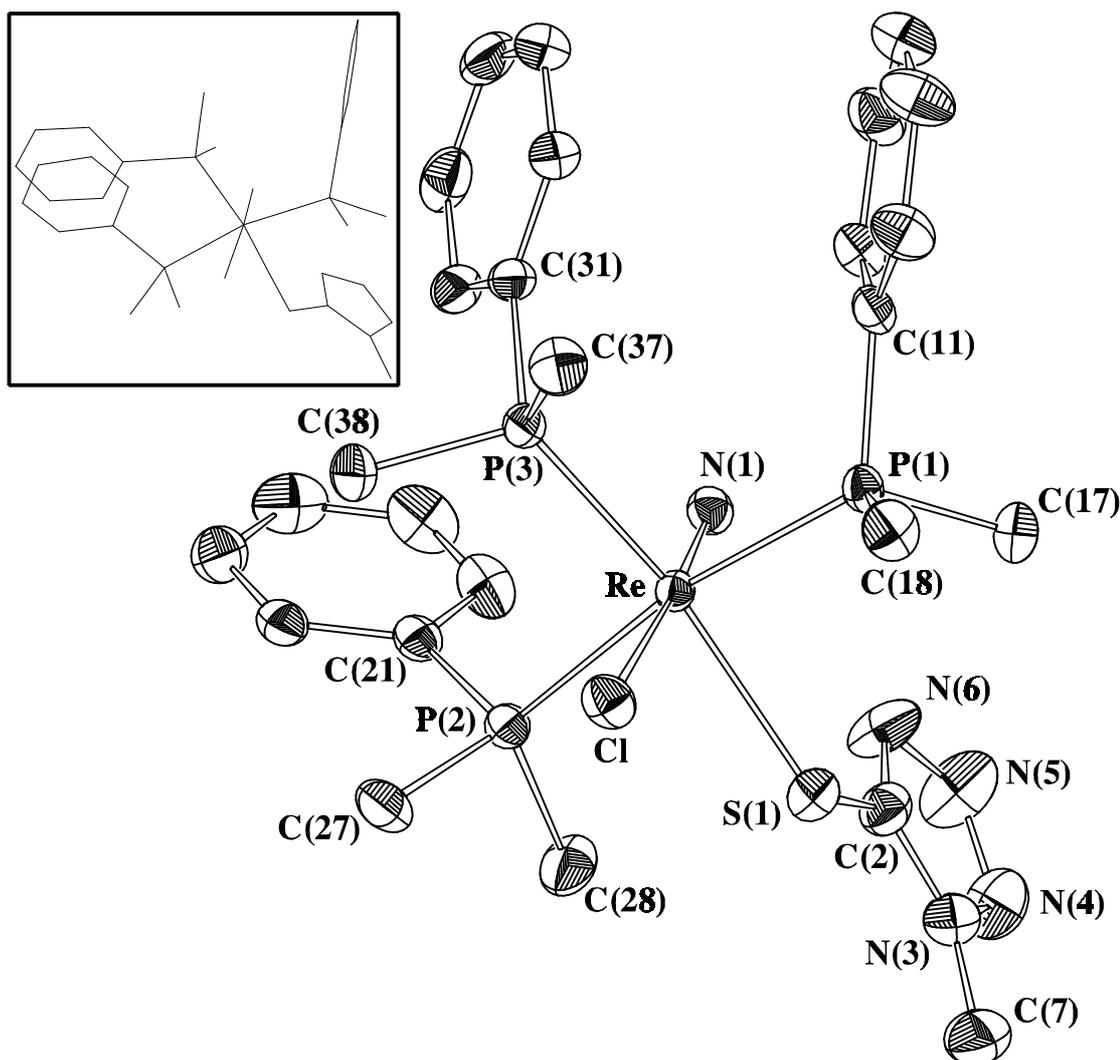


Abb. 5: Ellipsoiddarstellung von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrzS)], 2. Modifikation, der Molekülstruktur der 1. Modifikation (Kasten) gegenübergestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome verzichtet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch umgeben, die Donoratome bilden die gleiche Konfiguration wie in der eben beschriebenen Struktur. Das Rheniumatom ist aus der durch P(1), P(2), P(3) und S(1) gebildeten Ebene um 0,246(1) Å in Richtung auf N(1) verschoben. Die Winkel N(1)–Re–P ähneln denen aus der 1. Modifikation.

Auch bei der 2. Modifikation spricht die Betrachtung der Ellipsoiddarstellung zunächst für eine π -Wechselwirkung zwischen den beiden Phenylringen C(11)–C(16) und C(31)–C(36). Allerdings beträgt hier der Winkel der beiden Ringebenen zueinander 13,5(2)°. Außerdem zeigen die beiden Phenylgruppierungen keine Deckung der Atomlagen, wie in der weiter oben

beschriebenen Kristallform. Daher ist eine π -Wechselwirkung der beiden Phenylringe hier wenig wahrscheinlich. Dieser Unterschied führt offensichtlich zu einer anderen Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle, was die verschiedenen Modifikationen erzeugt.

Die Bindungslänge zwischen Rheniumatom und Chloroligand ist 0,022(2) Å größer als im Molekül der 1. Modifikation, während die $\text{Re}\equiv\text{N}(1)$ -Bindung 0,015(7) Å kürzer ist. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Phosphanliganden zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten der anderen Kristallform.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *mer*- $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_3(\text{MetetrazS})]$, 2. Modifikation. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N(1)	1,670(4)	S(1)-C(2)	1,709(6)
Re-Cl	2,613(1)	C(2)-N(3)	1,367(7)
Re-P(1)	2,460(1)	N(3)-N(4)	1,365(7)
Re-P(2)	2,472(1)	N(4)-N(5)	1,272(8)
Re-P(3)	2,430(1)	N(5)-N(6)	1,342(8)
Re-S(1)	2,513(1)	N(6)-C(2)	1,374(7)
Bindungswinkel [°]			
N(1)-Re-P(1)	90,5(1)	S(1)-C(2)-N(3)	122,2(5)
N(1)-Re-P(2)	92,2(1)	C(2)-N(3)-N(4)	109,2(5)
N(1)-Re-P(3)	94,8(2)	N(3)-N(4)-N(5)	105,6(5)
N(1)-Re-Cl	175,6(2)	N(4)-N(5)-N(6)	113,8(5)
N(1)-Re-S(1)	106,3(2)	N(5)-N(6)-C(2)	105,3(5)
Re-S(1)-C(2)	108,5(2)		

Im heteroaromatischen Tetrazolatligand treten bei den Bindungslängen kleinere Abweichungen von der 1. Modifikation auf. Sie differieren innerhalb des Fünfringes um bis zu 0,03 Å. Allerdings sind noch immer dieselben Tendenzen wie in der ersten Kristallform zu beobachten. Die Bindung S(1)–C(2) ist mit 1,709(6) Å um 0,036(9) Å kürzer als in der zuerst beschriebenen Modifikation, während gleichzeitig die Bindung C(2)–N(3) um 0,03(1) Å länger ist. Es ist also davon auszugehen, daß in der 2. Modifikation die π -Elektronendichte stärker über den Bereich S(1)–C(2)–N(3) delokalisiert und nicht, wie in der 1. Modifikation beobachtet, in hohem Maße zwischen den Atomen C(2) und N(3) konzentriert ist.

Der Vergleich der beiden Kristallmodifikationen läßt den Schluß zu, daß die unterschiedliche geometrische Anordnung zweier Phenylringe aus den Phosphanliganden für das Kristallisieren in zwei verschiedenen Kristallformen mit orthorhombischer Elementarzelle verantwortlich ist. Offensichtlich lassen sich die Moleküle in der 2. Modifikation kompakter anordnen, wie die kleinere Elementarzelle belegt.

Ungewöhnlich ist, daß in beiden Modifikationen die Komplexmoleküle eine Ligandsubstitution in *cis*-Stellung zum Nitridoliganden aufweisen, obwohl der bevorzugte Angriffspunkt für eine derartige Reaktion der Ligand in *trans*-Position sein sollte. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Entweder findet zunächst die Substitution Cl^- gegen Metetraz S^- in *trans*-Position statt, gefolgt von einem Positionstausch des verbliebenen Chloroliganden mit dem heteroaromatischen Thiolat. Oder es kommt zur Substitution beider Halogenatome gegen Tetrazolatliganden und beim Kristallisationsprozeß wird aus Stabilitätsgründen der Austausch in der *trans*-Position rückgängig gemacht.

C Rheniumnitridobrücken

Rheniumverbindungen mit Nitridobrücken beinhalten den gemeinsamen Baustein $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{X}$. Dabei kann X sowohl ein Haupt- oder Nebengruppenmetall oder sogar ein Nichtmetall (z.B. das Kohlenstoffatom eines Carbeniumions) sein. Prinzipiell können sowohl symmetrische wie auch asymmetrische Brücken ausgebildet werden.

Die vergleichsweise wenigen symmetrischen Nitridobrücken treten ausschließlich bei Zweikernkomplexen wie $[\text{Br}_5\text{Ta}=\text{N}=\text{TaBr}_5]^{3-}$ [25] auf. Bei dieser Art von Nitridobrücken entstehen zwei entartete, senkrecht zueinander stehende $d_{\pi}-p_{\pi}-d_{\pi}$ -Dreizentrenmolekülorbitale, die mit jeweils einem Elektronenpaar besetzt sind (Abb. 6a). In diesem Fall sind die Metall-Stickstoffbindungen als Doppelbindungen zu interpretieren. Bislang sind keine Rheniumverbindungen mit symmetrischen Nitridobrücken bekannt.

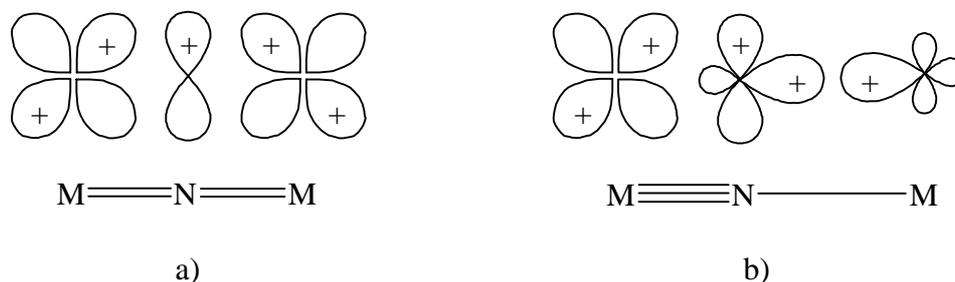


Abb. 6: a) $d_{\pi}-p_{\pi}-d_{\pi}$ -Dreizentrenmolekülorbital einer symmetrischen Nitridobrücke
b) Überlappungen der AO's im Falle einer asymmetrischen Nitridobrücke

Anders sind die Bindungsverhältnisse in asymmetrischen Nitridobrücken (Abb. 6b). Dort findet man, wie schon in den Nitridoverbindungen, eine Metall-Stickstoff-Dreifachbindung. Die lange Bindung vom Stickstoffatom zu einem Haupt- oder Nebengruppenelement ist als σ -Bindung zu verstehen. Nach dem MO-Modell entsteht sie durch Überlappung eines besetzten sp -Hybridorbitals des Stickstoffatoms mit einem unbesetzten d^2sp^3 -hybridisierten Metallorbital.

Bei Nitridokomplexen, die über mindestens eine freie Koordinationsstelle am Metallatom verfügen, beobachtet man in manchen Fällen die Bildung von Nitridobrücken durch Oligomeri-

sierung der Komplexmoleküle untereinander. Dabei werden zwei verschiedene Anordnungen der $[M\equiv N-M]$ -Einheiten gefunden:

- (1) Tetramere Einheiten mit einem annähernd quadratischen $[ReN]_4$ -Gerüst, wie z. B. in $[ReNCl_3 \cdot POCl_3]_4$, $[\{cyclo-ReN\}_4(Et_2dtc)_6(MeOH)_2(PPh_3)_2][BPh_4]_2 \cdot CH_2Cl_2 \cdot 2 H_2O$ und $[\{cyclo-ReN\}_4(Et_2dtc)_4Cl_4(Me_2PhP)_4] \cdot 2 C_3H_6O$ [26,27]. Dabei wird die σ -Bindung zu einem unbesetzten d^2sp^3 -Hybridorbital eines weiteren Rheniumatoms gebildet, das senkrecht zur $Re\equiv N$ -Bindungsachse dieses Moleküls steht. Eine ebenfalls denkbare, gewinkelte Zick-Zack-Anordnung, die zu Ketten führen würde, ist bislang nicht aufgetreten. Eine Verbindung, die ein unvollständiges Tetramer darstellt, ist $[Re_4N_3(Me_2PhP)_6Cl_9]$ [28]. Zum einen wird bei der Synthese eine $Re\equiv N$ -Bindung zerstört, zum anderen treten zusätzliche Verbrückungen durch Chloratome auf. Dadurch weichen die Winkel der $[Re\equiv N-Re]$ -Bausteine deutlich stärker als sonst üblich von 180° ab.
- (2) In seltenen Fällen wird eine lineare Kettenbildung beobachtet, deren Resultat eine Kolumnarstruktur darstellt. Dieses Verhalten wird beispielsweise für $[ReNCl_4]_x$ gefunden [29]. Bei dieser Anordnung wird die σ -Bindung mit einem Metallorbital realisiert, das parallel zur $Re\equiv N$ -Bindungsachse des Nitridokomplexes ausgerichtet ist.

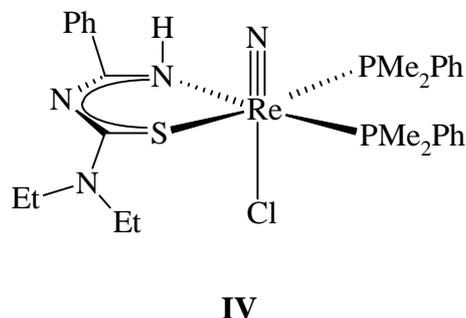
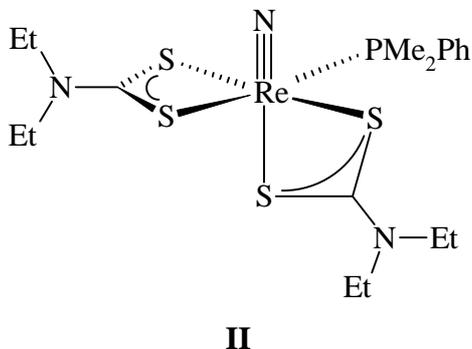
Nitridoverbindungen, deren Koordinationsstellen am Metallzentrum vollständig besetzt sind, bilden Nitridobrücken am einfachsten durch Umsetzung mit Lewis-Säuren. Dabei entstehen in der Regel nur monomere Einheiten mit einem $[Re\equiv N-X]$ -Baustein. Rheniumverbindungen dieser Art wurden bislang für $X = B, Ga, C, Sn, Ti, Zr, Ta, Mo, Re$ beschrieben.

Gelegentlich tritt die Bildung von heteronuklearen Drei- oder Vierkernkomplexen auf. Diese entstehen wie beispielsweise im Falle des Komplexes $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N-ZnCl_2]_2$ [30] durch zusätzliche Ausbildung von Halogenbrücken zwischen den Metallatomen. Auch für die Umsetzung von $[ReNCl_2(Me_2PhP)_3]$ mit $SnCl_4$ als Lewis-Säure ist eine Dimerisierung bekannt. Hier werden die beiden Rheniumatome über Halogenbrücken verbunden und bilden gleichzeitig Nitridobrücken zum selben Zinnatom eines Moleküls $SnCl_4$ aus [31]. Außer diesen Verbindungen, bei denen zusätzlich zu zwei Nitridobrücken die Verbrückung von Metallatomen über Chlorliganden auftritt, existieren auch heteronukleare Dreikernkomplexe mit linearer $[Re-N\equiv M-N\equiv Re]$ -Einheit, die keine zusätzlichen Brücken zwischen den Metallatomen aufweisen [28].

Bei einzelnen Umsetzungen von Rheniumnitridoverbindungen mit Lewis-Säuren wird beobachtet, daß teilweise der Nitridoligand vom Rheniumatom abstrahiert wird und es anschließend zur Bildung eines homonuklearen Zwei- oder Dreikernkomplexes kommt [30,32,33].

Bei den bekannten Strukturen von Verbindungen, die durch Adduktbildung eines Rheniumnitridokomplexes und einer lewissauren Verbindung der dritten Hauptgruppe zustande kommen, überwiegen bislang die Nitridobrücken zu einem Boratom. Im Verlauf der für diese Arbeit durchgeführten Experimente wurden auch Versuche unternommen, Nitridobrücken zu den Elementen Al, In und Tl zu realisieren. Obwohl in einigen Fällen Hinweise auf eine Reaktion erhalten wurden, ist es bisher nicht gelungen, eine derartige Verbindung zu isolieren.

Untersucht wurde das Reaktionsverhalten der beiden neu dargestellten Nitridokomplexe *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] und *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] mit elektrophilen Borverbindungen. Zusätzlich wurden diese Untersuchungen bei den Verbindungen *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃], [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] (**II**) und [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] (**IV**) auf bislang noch nicht verwendete Borverbindungen ausgedehnt.



1 *cis,mer*-[Re(NBCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃]

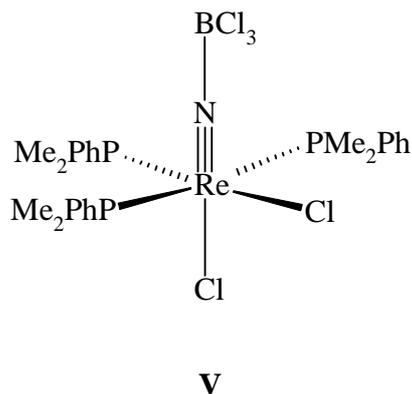
Die Verbindung entsteht als Hauptprodukt bei der Umsetzung von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃-(MetetrazS)] mit einem geringen Überschuß BCl₃. Für Verbindungen, die einen oder mehrere Tetrazolatliganden enthalten, konnten keine Hinweise gefunden werden.

Wie schon für die Reaktion von [ReNCl(Me₂PhP)₂(morph tcb)] (morph tcb⁻ = Morpholinylthiocarbamoylbenzamidinat) mit BCl₃ beobachtet [12], findet auch bei der Adduktbildung zwischen *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] und BCl₃ zusätzlich eine Veränderung der Koordinationssphäre am Rheniumatom statt.

1.1 Spektroskopische Untersuchungen an *cis,mer*-[Re(NBCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃]

Im Infrarotspektrum der Substanz wird bei 1180 cm⁻¹ eine schmale intensive Bande beobachtet, die der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung zugeordnet werden kann. Damit ist sie im Vergleich zu *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] (1060 cm⁻¹) und *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] (1054 cm⁻¹) kurzweilig verschoben. Ansonsten zeigt das Spektrum im Wesentlichen ein ähnliches Bandenmuster wie *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃], das von den Banden der verschiedenen CH- und CC-Schwingungsformen geprägt ist.

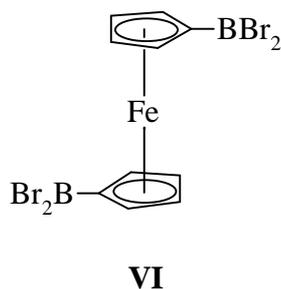
Bei der massenspektrometrischen Analyse läßt sich bei Anwendung der FD-Technik mit sehr geringer Intensität (4% B) der Molekülionenpeak [Re(NBCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃]⁺ erkennen. Weiter lassen sich Fragmente identifizieren, die durch die Abspaltung von BCl₃, Cl⁻ bzw. Me₂PhP zustande kommen. Im Einzelnen sind das die Bruchstücke [ReNCl₂(Me₂PhP)₃]⁺, [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺ und [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺. Außer dem M⁺-Peak werden keine Fragmente gefunden, die die Nitridobrücke beinhalten. Wie auch bei Nitridokomplexen, lassen sich keine Ionen beobachten, die durch einen Bruch der Re≡N-Dreifachbindung erklärbar sind.



Die spektroskopischen Daten stimmen mit denen überein, die für die beiden schon bekannten Kristall-Modifikationen von *cis,mer*-[Re(NBCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃] (**V**) erhalten wurden [34,12]. Die röntgenographische Ermittlung der Elementarzelle mit einem Vierkreisdiffraktometer ergibt eine monokline Zelle, die mit der in [12] beschriebenen Modifikation identisch ist. Es wurde auf eine weitere Strukturanalyse verzichtet.

2 *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃]

Die Verbindung entsteht bei der Umsetzung von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] mit BBr₃ und läßt sich in Form violetter Kristalle durch Überschichten der CH₂Cl₂-Lösung mit n-Hexan gewinnen. In dieser Reaktion stellt die genannte Verbindung das Hauptprodukt dar. Ebenso bei der Reaktion von *cis,mer*-[ReN(NCS)₂(Me₂PhP)₃] mit BBr₃, während sie aus der Umsetzung



von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] mit Fe(CpBBR₂)₂ (**VI**) als Nebenprodukt in geringen Mengen isoliert werden kann. Sie entsteht auch als einzige Spezies mit Nitridobrücke aus der Reaktion von [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] (**IV**) mit BBr₃ [35].

2.1 Spektroskopische Untersuchungen an *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃]

Das Infrarotspektrum zeigt eine schmale intensive Absorptionsbande bei 1165 cm⁻¹. Sie ist der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung zuzuordnen und ist im Vergleich zu *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] (1061 cm⁻¹) deutlich nach größeren Wellenzahlen verschoben. Das restliche Spektrum zeigt bezüglich Bandenlagen und Intensitäten große Ähnlichkeit zum unverbrückten Nitridokomplex. Im Spektrum dominieren die Absorptionssignale der unterschiedlichen (C–H)- und (C=C)-Schwingungen sowie der (P–C)-Valenzschwingungen. Die $\nu(\text{N–Br})$ -Schwingung sollte zu einer Absorption im Fingerprint-Bereich führen, die zugehörige Bande ist aber nicht eindeutig zu identifizieren. Die meisten der verschiedenen (B–Br)-Valenzschwingungen haben Absorptionsbanden, die bei so niedrigen Frequenzen auftreten, daß sie im vorliegenden Spektrum nicht gefunden werden können.

Weder im FD- noch im FAB⁺-Massenspektrum läßt sich der Molekülionenpeak beobachten. Es lassen sich aber einige Fragmente finden, die durch Abspaltung kompletter Liganden zustande kommen. Sehr hilfreich für die Zuordnung ist das Auftreten charakteristischer Isotopenmuster, die in erster Linie durch die Isotope des Broms erzeugt werden. Mit schwacher Intensität beobachtet man das Kation [ReNBr₂(Me₂PhP)₃]⁺. Außerdem lassen sich die Bruchstücke [ReNBr(Me₂PhP)₃]⁺, [ReNBr₂(Me₂PhP)₂]⁺ und [ReNBr(Me₂PhP)₂]⁺ identifizieren. Damit ist das Spektrum nicht so fragmentreich wie das des unverbrückten Nitridokomplexes. Es werden analog zu dessen Spektrum keine Ionen gefunden, die durch die Abspaltung des Nitridoliganden erzeugt werden.

2.2 Kristallstruktur von *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die Elementarzelle beinhaltet vier Komplex- und zwei Lösungsmittelmoleküle. Die beste Qualität für eine Röntgenkristallstrukturanalyse zeigte ein Kristall, der aus der Umsetzung von *cis,mer*-[ReN(NCS)₂(Me₂PhP)₃] mit BBr₃ isoliert wurde. In Abb. 7 ist das Komplexmolekül abgebildet, Tab. 5 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Das Rheniumatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung, die aus zwei Brom- und drei Phosphoratomen sowie dem Nitridostickstoffatom gebildet wird.

Dabei findet man eine Anordnung um das Metallatom, wie sie schon aus dem unverbrückten Nitridokomplex bekannt ist. Die beiden Bromoliganden sind *cis* zueinander positioniert, wobei sich Br(2) in *trans*-Stellung zu N befindet. Die drei Phosphoratome nehmen eine *meridionale* Konfiguration ein und bilden mit Br(1) zusammen eine Ebene, aus der das Rheniumatom

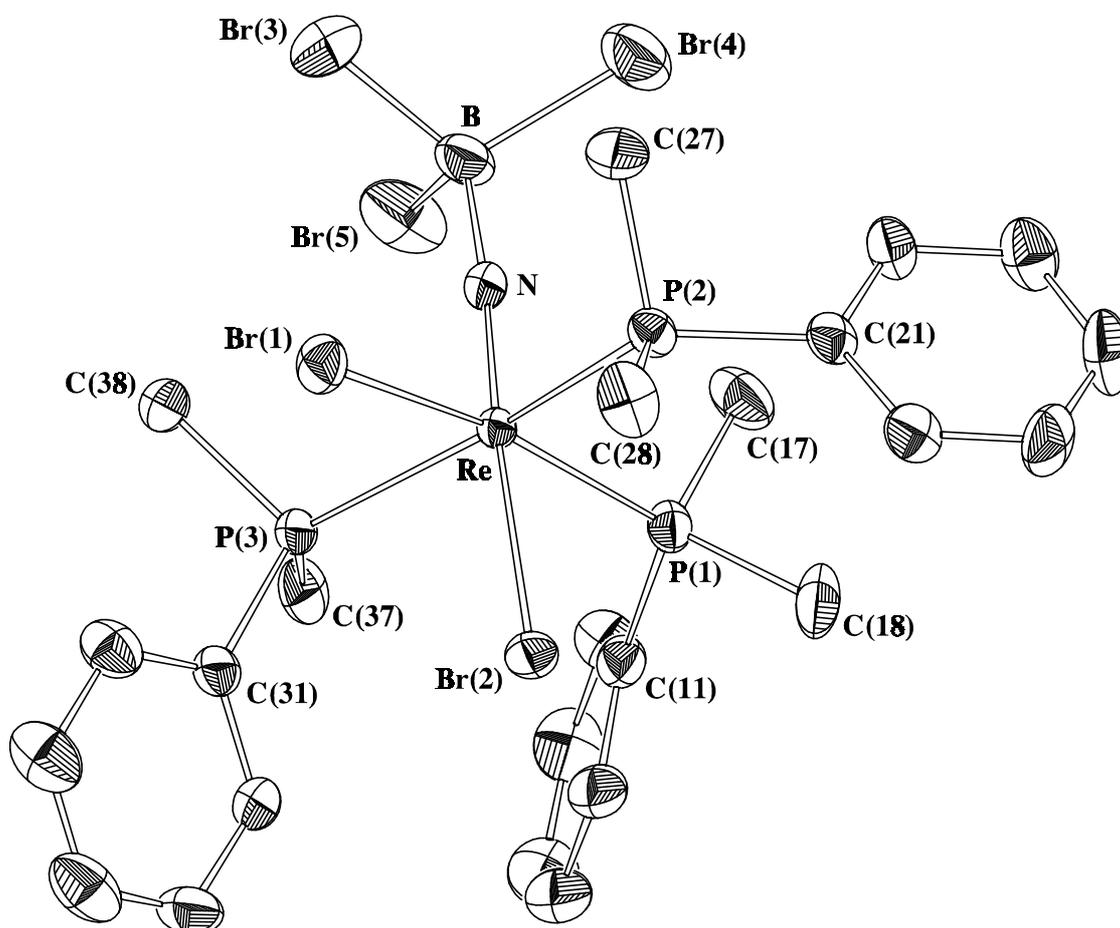


Abb. 7: Ellipsoiddarstellung von *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome sowie der Methylchlorid-Moleküle wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

um 0,200(1) Å in Richtung auf N verschoben ist. Die Winkel N–Re–Br(1)/P sind alle größer als 90°, wobei der Winkel zu Br(1) mit 98,2(2)° am größten ausfällt. Die Achse N–Re–Br(2) ist mit 173,6(2)° nahezu linear, ebenso die Anordnung des Bausteins [Re≡N–B] (175,7(5)°), was eine sp-Hybridisierung des verbrückenden Stickstoffatoms bestätigt.

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der drei Dimethylphenylphosphanliganden weichen nicht von den üblichen Werten ab.

Die Bindungslänge Re–N beträgt 1,708(5) Å und ist damit um 0,041 Å größer als im unverbrückten Nitridokomplex. Sie liegt damit aber immer noch im erwarteten Bereich für eine Re≡N-Dreifachbindung, der für Rheniumnitridverbindungen 1,60 bis 1,75 Å umfaßt. Die beiden Re–Br-Bindungen unterscheiden sich um 0,028 Å. Die Bindung Re–Br(2) ist mit 2,598(1) Å wie auch schon im Edukt die längere, allerdings ist die Differenz der beiden dort

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N	1,708(5)	Re-Br(2)	2,598(1)
Re-P(1)	2,456(2)	N-B	1,507(9)
Re-P(2)	2,485(2)	B-Br(3)	1,989(9)
Re-P(3)	2,495(2)	B-Br(4)	1,993(8)
Re-Br(1)	2,570(1)	B-Br(5)	2,024(9)
Bindungswinkel [°]			
N-Re-P(1)	92,3(2)	P(2)-Re-P(3)	162,4(1)
N-Re-P(2)	96,4(2)	P(1)-Re-P(2)	96,8(1)
N-Re-P(3)	92,4(2)	Re-N-B	175,7(5)
N-Re-Br(1)	98,2(2)	N-B-Br(3)	108,6(5)
N-Re-Br(2)	173,6(2)	N-B-Br(4)	110,2(5)
Br(1)-Re-Br(2)	88,2(3)	N-B-Br(5)	107,9(5)
Br(1)-Re-P(1)	169,6(1)		

größer als in der Brückenverbindung. Auch die drei Re–P-Bindungen weisen verschiedene Längen auf, wobei der Abstand Re–P(1) mit 2,456(2) Å am geringsten ausfällt. Das liegt an den vergleichsweise schwachen Donoreigenschaften des Bromliganden. Die Re–P-Abstände der *trans* zueinander angeordneten Atome P(2) und P(3) betragen 2,485(2) bzw. 2,495(2) Å. Die Bindungslänge N–B entspricht mit 1,507(9) Å in etwa der Summe der Kovalenzradien der beiden Elemente und spricht für eine Einfachbindung. Gleiches gilt für die B–Br-Bindungen, die Längen im Bereich 1,989(9) bis 2,024(9) Å aufweisen.

Es lassen sich zwei Moleküle Methylenchlorid in der asymmetrischen Einheit lokalisieren, die unterschiedliche Fehlordnungen aufweisen. Das Molekül, das aus den Atomen C(40),

H(40A), H(40B), Cl(41), und Cl(42) besteht, befindet sich ganz in der asymmetrischen Einheit. Es zeigt für jedes seiner Atome die Multiplizität 0,25. Vom zweiten Lösungsmittelmolekül findet man in der Differenz-Fourierkarte das Kohlenstoffatom C(50) mit der Multiplizität 0,25 und das Chlor-Atom Cl(51). Seine Multiplizität beträgt 0,5. Für das Molekül ergibt sich insgesamt eine 25%-ige Besetzung der Positionen.

3 (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂]

Wie schon das zuvor beschriebene *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] wird auch diese Verbindung mit Nitridobrücke zwischen Rhenium und Bor aus der Reaktion von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] mit Fe(CpBBr₂)₂ (VI) als ein weiteres Nebenprodukt erhalten. 1,1'-Bis-(dibromoboryl)ferrocen wurde eingesetzt, um die Verbindung [{"(Me₂PhP)₃Br₂ReN"}₂Fe(CpBBr₂)₂] zu synthetisieren. Offensichtlich wird es aber im Laufe der Reaktion zumindest zum Teil zersetzt und es bildet sich BBr₃, das zu den beiden Nebenprodukten *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] und (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂] weiterreagiert. Von letzterem finden sich nur einzelne dunkelblaue Kristalle im Reaktionsansatz, weshalb Analysen mit größerem Substanzbedarf (Elementaranalyse, NMR) nicht durchgeführt werden konnten.

3.1 Spektroskopische Untersuchungen an (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃-(Me₂PhP)₂]

Das Infrarotspektrum ähnelt in großen Bereichen dem von *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂-(Me₂PhP)₃]. Es sind die Absorptionsbanden der ν(C-H)-, ν(P-C)- sowie der (C=C)-Schwingungen, die vergleichbare Bandenlagen und Intensitätsmuster zur genannten Verbindung liefern. Bei 2658 cm⁻¹ tritt ein schwaches Absorptionssignal auf, das auf eventuell vorhandene Wasserstoff-Brücken hinweist. Eine schmale intensive Absorptionsbande bei 1164 cm⁻¹ ist der ν(Re≡N)-Schwingung zuzuordnen, die im Vergleich mit *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] (1061 cm⁻¹) kurzweilig verschoben ist und nahezu denselben Wert aufweist, der für die ν(Re≡N)-Schwingung in *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] (1165 cm⁻¹) beobachtet wird.

Im FAB⁻-Massenspektrum sind außer den Peaks für die Matrixsubstanz (Nitrobenzylalkohol) keinerlei Signale zu sehen.

3.2 Kristallstruktur von $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac}\text{-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine Formeleinheit. Abb. 8 zeigt eine Ellipsoiddarstellung der Rheniumverbindung, in Tab. 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgelistet.

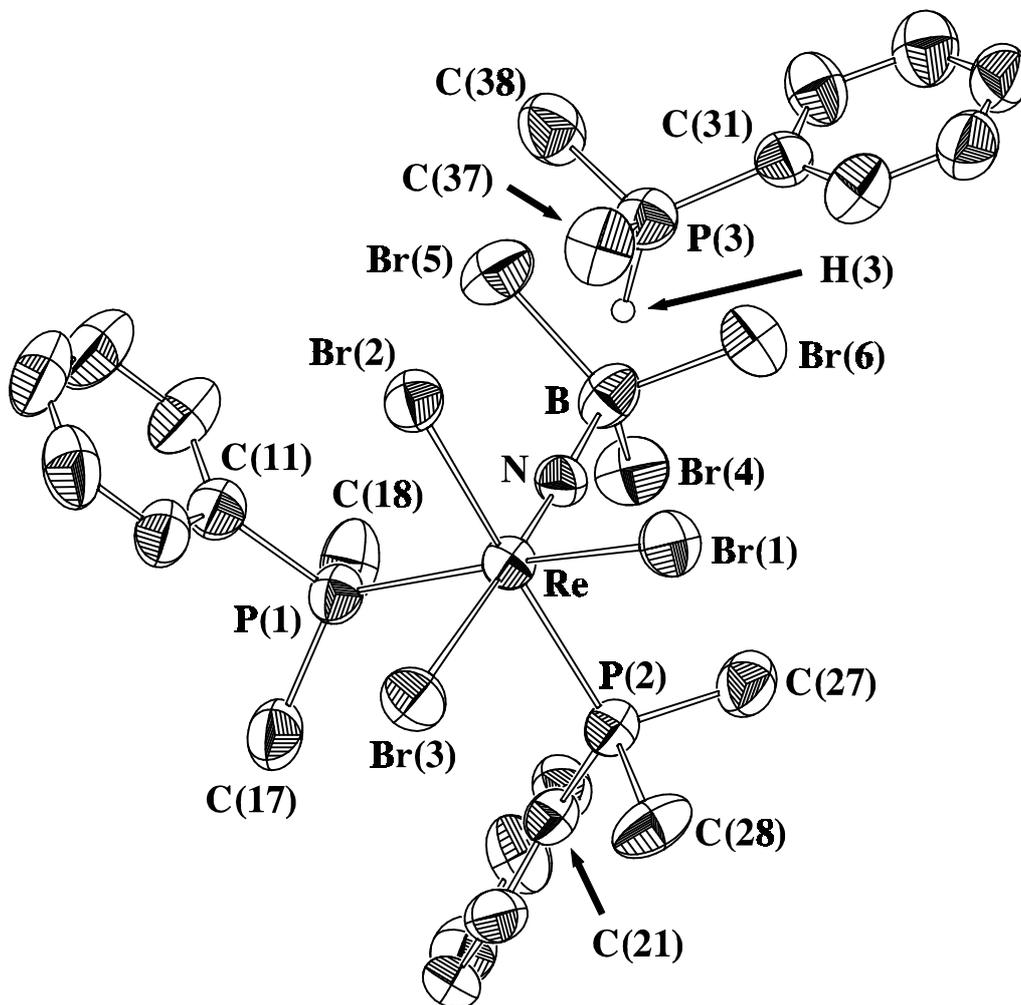


Abb. 8: Ellipsoiddarstellung von $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac}\text{-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$. Bis auf H(3) wurden die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Rheniumatom des Komplex-Anions liegt innerhalb eines verzerrten Oktaeders, das aus dem Nitridostickstoff-, zwei Phosphor- und drei Bromatomen gebildet wird. Dabei ist die

Achse N–Re–Br(2) mit $173,0(3)^\circ$ nahezu linear. Die Winkel N–Re–Br(1/3)/P(1/2) sind alle größer als 90° . Das Rheniumatom liegt um $0,201(1) \text{ \AA}$ außerhalb der durch Br(1), Br(2), P(1) und P(2) gebildeten Ebene und ist in Richtung auf das Stickstoffatom verschoben. Während die Winkel N–Re–P(1) und N–Re–P(2) mit $91,6(3)^\circ$ bzw. $92,2(3)^\circ$ nur unwesentlich vom rechten Winkel abweichen, sind die Winkel N–Re–Br(1) und N–Re–Br(3) mit $99,2(3)^\circ$ und $96,0(3)^\circ$ deutlich größer. Die Atome Br(1), Br(2) und Br(3) sind *facial* angeordnet.

Die Bindungslänge Re–Br(2) ist mit $2,621(1) \text{ \AA}$ um $0,035$ bzw. $0,041 \text{ \AA}$ größer, als die beiden anderen Re–Br-Bindungen. Das zeigt, daß der durch die NBBr₃-Gruppierung ausgeübte *trans*-Einfluß stärker als jener der Phosphoratome aus den Dimethylphenylphosphanliganden ist. Die Bindungslängen Re–P(1) und Re–P(2) betragen $2,439(3)$ bzw. $2,433(3) \text{ \AA}$ und stimmen damit mit dem Wert für die Bindung Re–P(1) in *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] ($2,456(2) \text{ \AA}$) überein, wo sich ebenfalls ein Bromoligand in *trans*-Position zum Phosphoratom befindet.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃-(Me₂PhP)₂]. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [\AA]			
Re-N	1,679(8)	N-B	1,55(2)
Re-P(1)	2,439(3)	B-Br(4)	2,02(1)
Re-P(2)	2,433(3)	B-Br(5)	2,01(1)
Re-Br(1)	2,580(1)	B-Br(6)	2,00(2)
Re-Br(2)	2,621(1)	P(3)-H(3)	1,21(9)
Re-Br(3)	2,586(1)	Br(1)····H(3)	2,72(9)
Bindungswinkel [$^\circ$]			
N-Re-P(1)	91,6(3)	Br(1)-Re-P(1)	168,7(1)
N-Re-P(2)	92,2(3)	P(2)-Re-Br(3)	168,5(1)
N-Re-Br(1)	99,2(3)	P(1)-Re-P(2)	98,5(1)
N-Re-Br(2)	173,0(3)	Re-N-B	172,9(8)
N-Re-Br(3)	96,0(3)	P(3)-H(3)····Br(1)	161(6)
Br(1)-Re-Br(2)	87,3(1)		

Die Re–N-Bindung hat eine Länge von $1,679(8) \text{ \AA}$ und liegt damit zwischen den Werten der entsprechenden Bindungen in *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] ($1,667(6) \text{ \AA}$) und *cis,mer*-

$[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ (1,708(5) Å). Sie stellt eine Dreifachbindung dar. Die Achse Re–N–B ist mit $172,9(8)^\circ$ nahezu linear und belegt eine sp-Hybridisierung für das Stickstoffatom. Die N–B-Bindung ist 1,55(2) Å lang und entspricht einer Einfachbindung.

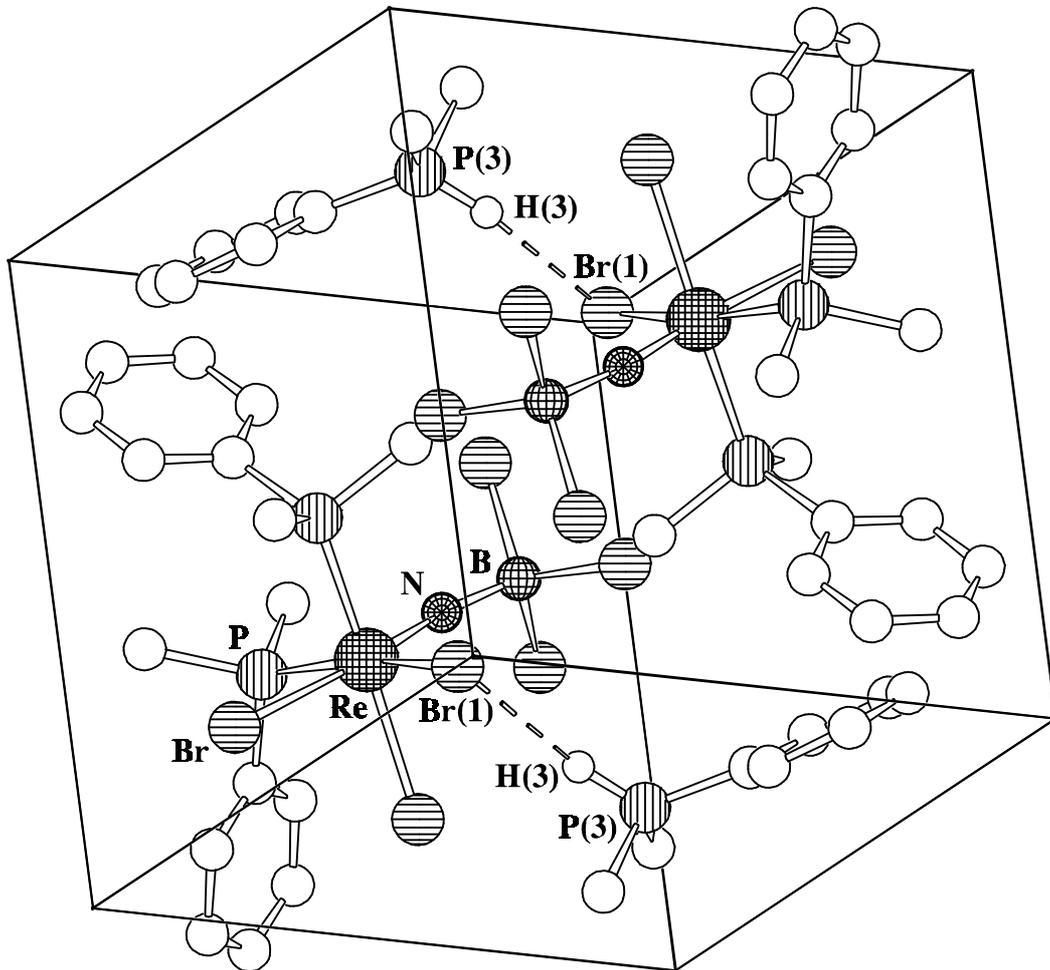


Abb. 9: SCHAKAL-Darstellung der Elementarzelle von $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3-(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$. Es ist nur das Wasserstoffatom H(3) abgebildet.

Die P–C- und C=C-Bindungslängen des Dimethylphenylphosponium-Kations weisen Werte analog zu denen der Phosphan-Liganden auf. Die Bindungslänge zwischen P(3) und dem durch Differenz-Fourier-Synthese gefundenen H(3) beträgt 1,21(9) Å. Die C–P–C-Winkel des Kations liegen mit $110,1(8)$ bis $111,1(7)^\circ$ deutlich näher am Tetraederwinkel als die der beiden koordinierten Phosphan-Moleküle, die nur $101,6(6)$ bis $105,1(6)^\circ$ groß sind. Wie eine Darstellung der Elementarzelle (Abb. 9) zeigt, kommt im Kristallgitter eine Wasserstoffbrücke zwischen den Atomen P(3) und Br(1) zustande. Der Abstand von Br(1) zu H(3) beträgt 2,72(9) Å, der Winkel P(3)–H(3)·····Br(1) ist $161(6)^\circ$.

4 *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]

Der Komplex entsteht bei der Reaktion von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] mit B(Butyl)-(SO₃Me)₂ in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. Zur Kristallisation wird die Lösung mit Diethylether überschichtet und auf -20°C gekühlt. Sowohl die Kristalle als auch die gelöste Verbindung zersetzen sich bei Luft- oder Feuchtigkeitszutritt. Bei der Zersetzung in Lösung entsteht der ursprüngliche Rheniumnitridokomplex und die Borverbindung wird hydrolysiert.

4.1 Spektroskopische Untersuchungen an *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]

Das Infrarot-Spektrum weist im Bereich 3055-2823 cm⁻¹ Absorptionssignale auf, die durch die (C-H)-Valenzschwingungen der Phenyl- und Methylgruppen sowie die am Boratom koordinierte Butylgruppe erzeugt werden. Das für Verbindungen des Typs [ReNX₂(Me₂PhP)₃] charakteristische Muster bezüglich der Bandenlage und der Intensitäten in diesem Bereich ist nicht mehr zu erkennen. Die Absorptionsbande bei 1160 cm⁻¹ läßt sich der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Streckschwingung zuordnen, bei 1170 cm⁻¹ wird die der $\nu(\text{S}=\text{O})$ -Schwingung beobachtet. Der Fingerprint-Bereich unterscheidet sich deutlich von dem des unverbrückten Nitridokomplexes, was durch die Addition der Borverbindung an den Nitridostickstoff verursacht wird. So sind in diesem Frequenzbereich neben den Banden der (C-H)-Deformationsschwingungen der Methylen- und Methylgruppen die Absorptionssignale der (B-O)-, (N-B)- und (S-C)-Valenzschwingungen zu erwarten. Deutliche Unterschiede zwischen dem Rheniumnitridokomplex und dem verbrückten Produkt zeigen sich auch im Bereich von 650 bis 500 Wellenzahlen. Hier zeigt das Spektrum von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] keinerlei Absorptionen, während in dem von *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃] vier scharfe Banden zu sehen sind. Es handelt sich dabei vermutlich um die Signale der $\nu(\text{B}-\text{C})$ - und/oder der $\delta(\text{O}-\text{S}-\text{O})$ -Schwingung.

Keines der im FAB⁺-Massenspektrum identifizierbaren Fragmente belegt die Nitridobrücke, da keine Bruchstücke mit dem Baustein [Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}] beobachtet werden. Vielmehr zeigt das Spektrum eine große Ähnlichkeit zu dem von *cis,mer*-[ReNCl₂-

(Me₂PhP)₃]. Es werden die Bruchstücke [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺, [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺, [ReNCl(Me₂PhP)₂]⁺ und [ReNCl₂(Me₂PhP)]⁺ beobachtet.

4.2 Kristallstruktur von *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit einer Formeleinheit je asymmetrischer Einheit. Abb. 10 zeigt eine Ellipsoiddarstellung des Komplexes, Tab. 7 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

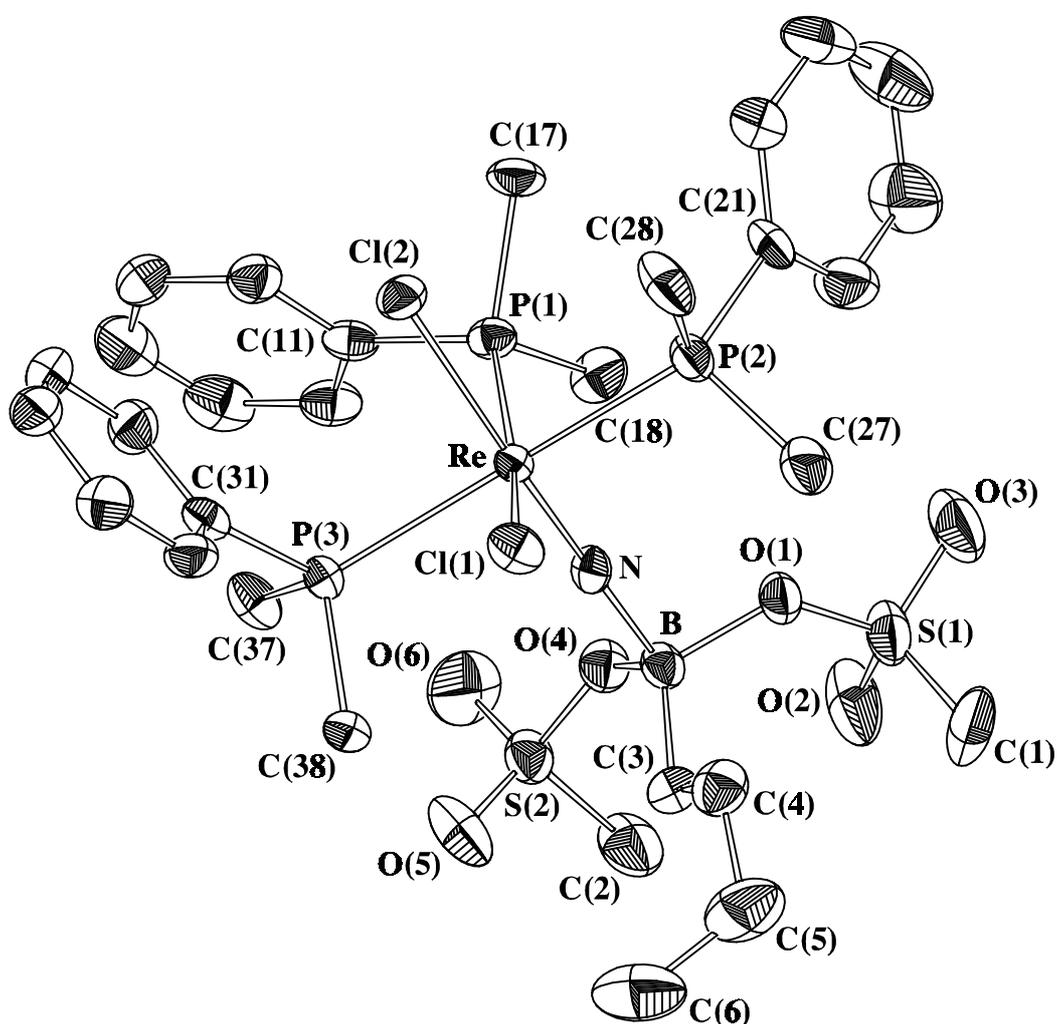


Abb. 10: Ellipsoiddarstellung von *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Das Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von den Atomen N, Cl(1), Cl(2), P(1), P(2) und P(3) umgeben. Man beobachtet dieselbe Konfiguration der Donoratome wie auch in *cis,mer*-

[ReNCl₂(Me₂PhP)₃]. Die Winkel N–Re–Cl(1)/P sind alle größer als 90°. Dabei fallen die Winkel zu den Phosphoratomen mit 91,5(2) bis 95,7(2)° deutlich kleiner aus als der zum Atom Cl(1), der 101,2(2)° beträgt. Das Rheniumatom ist aus der durch Cl(1), P(1), P(2) und P(3) gebildeten Ebene um 0,215(1) Å zum Stickstoffatom N hin verschoben. Die Achse N–Re–Cl(2) ist mit 173,0(2)° nahezu linear.

Mit 1,703(5) Å liegt die Re-N-Bindungslänge im Bereich, der für eine Dreifachbindung spricht. Sie ist nur geringfügig größer als im unverbrückten Nitridokomplex und zeigt einen vergleichbaren Wert zu den bereits beschriebenen verbrückten Verbindungen. Die beiden

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N	1,703(5)	S(1)-C(1)	1,74(1)
Re-Cl(1)	2,439(2)	S(1)-O(2)	1,420(6)
Re-Cl(2)	2,443(2)	S(1)-O(3)	1,432(6)
Re-P(1)	2,459(2)	B-O(4)	1,493(9)
Re-P(2)	2,482(2)	O(4)-S(2)	1,525(5)
Re-P(3)	2,493(2)	S(2)-C(2)	1,721(9)
N-B	1,577(9)	S(2)-O(5)	1,424(6)
B-O(1)	1,530(9)	S(2)-O(6)	1,425(7)
O(1)-S(1)	1,523(5)		
Bindungswinkel [°]			
N-Re-Cl(1)	101,2(2)	Cl(1)-Re-P(1)	167,2(1)
N-Re-Cl(2)	173,0(2)	P(2)-Re-P(3)	162,8(1)
N-Re-P(1)	91,5(2)	Re-N-B	178,5(5)
N-Re-P(2)	95,7(2)	N-B-C(3)	112,6(6)
N-Re-P(3)	92,9(2)	N-B-O(1)	99,6(5)
Cl(1)-Re-Cl(2)	85,8(1)	N-B-O(4)	104,5(6)

Re–Cl-Bindungen haben mit 2,439(2) bzw. 2,443(2) Å beinahe identische Längen. Damit kommt *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃] unter den Verbindungen der Typen [ReNX₂(Me₂PhP)₃] und [Re(NER₃)X₂(Me₂PhP)₃] eine Sonderstellung zu, denn in allen anderen dieser Verbindungen weist die Bindung in *trans*-Position zum mehrfach gebundenen Stickstoffatom eine deutlich größere Länge auf als die, die zum selben Element in *cis*-Stellung beobachtet wird.

Die $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{B}$ -Nitridobrücke ist mit $178,5(5)^\circ$ fast linear und belegt eine sp -Hybridisierung des Stickstoffatoms. Die $\text{N}-\text{B}$ -Bindung entspricht mit einer Länge von $1,577(9) \text{ \AA}$ einer Einfachbindung und zeigt einen ähnlichen Wert wie die $\text{N}-\text{B}$ -Abstände in *cis,mer*- $[\text{Re}(\text{NBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ und $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac}-\text{Re}(\text{NBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$. Die Winkel $\text{N}-\text{B}-\text{C}(3)$, $\text{N}-\text{B}-\text{O}(1)$ und $\text{N}-\text{B}-\text{O}(4)$ betragen $112,6(6)$, $99,6(5)$ bzw. $104,5(6)^\circ$ und haben damit die für ein sp^3 -hybridisiertes Atom erwartete Größe. Die verschiedenen $\text{S}-\text{O}$ -Bindungslängen lassen sich über unterschiedliche Bindungsordnungen erklären. So sind die Bindungslängen $\text{S}(1)-\text{O}(1)$ und $\text{S}(2)-\text{O}(4)$, die jeweils eine Einfachbindung repräsentieren, mit $1,523(5)$ und $1,525(5) \text{ \AA}$ um $0,089$ bis $0,103 \text{ \AA}$ größer als die Bindungslängen $\text{S}(1)-\text{O}(2)$, $\text{S}(1)-\text{O}(3)$, $\text{S}(2)-\text{O}(5)$ und $\text{S}(2)-\text{O}(6)$, was sich durch das Vorliegen von Doppelbindungen erklären läßt.

5 $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$

Die Verbindung läßt sich glatt und beinahe quantitativ aus der Reaktion von $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ mit BEt_3 in Methylenchlorid erhalten. Nach dem Überschichten mit *n*-Hexan und anschließender Kühlung auf -20°C setzt die Kristallisation ein.

5.1 Spektroskopische Untersuchungen an $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$

Das Infrarot-Spektrum von $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ weist im Bereich für die $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingungen fünf schwache bis mittelstarke Absorptionsbanden auf, die durch die Methyl-, Ethyl- und Phenylgruppen im Produkt verursacht werden. Zu den auch schon im Edukt beobachteten und im Produkt leicht kurzwellig verschobenen Banden bei 2975 , 2934 und 2896 cm^{-1} werden zusätzlich die Banden bei 2858 und 2803 cm^{-1} gefunden. Das Spektrum von $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ ähnelt im Bereich von 1550 bis 400 cm^{-1} dem des unverbrückten Nitridokomplexes. Einige Absorptionssignale sind dabei zu etwas größeren Wellenzahlen verschoben. Die Bande der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung erfährt eine sehr starke kurzwellige Verschiebung und wird als schmales Signal bei 1146 cm^{-1} beobachtet. In der Eduktverbindung liegt sie bei 1058 cm^{-1} [12]. Deutliche Veränderungen erkennt man in der Region von 930 bis 990 cm^{-1} . Im Gegensatz zum Spektrum des Eduktes weist dieser Bereich im Spektrum des Produktes keine Absorptionen auf.

Im FAB⁺-Massenspektrum läßt sich kein Molekülionen-Peak erkennen. Analog zum Eduktkomplex zeigt auch [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] eine sehr geringe Tendenz zur Fragmentbildung. Insgesamt lassen sich nur drei Signale identifizieren, die Bruchstücke der Rheniumverbindung darstellen. Es handelt sich um die Kationen [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂]⁺, [ReN(Et₂dtc)₂]⁺ und [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)]⁺. Dabei ist offenbar die Abspaltung des Phosphanliganden bevorzugt, denn das zugehörige Signal weist die höchste Intensität auf.

5.2 Kristallstruktur von [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂]

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit wird durch eine Formeleinheit gebildet. Abb. 11 zeigt eine Ellipsoiddarstellung des Komplexmoleküls und Tab. 8 beinhaltet relevante Bindungslängen und -winkel.

Das Rheniumatom wird von einem stark verzerrten Oktaeder umgeben, das aus den Atomen N(10), P, S(1), S(2), S(3) und S(4) gebildet wird. Die Verzerrung wird durch den engen Biß der beiden Chelatliganden hervorgerufen. Die Winkel N(10)–Re–P/S(1)/S(2)/S(3) liegen zwischen 94,9(2)° und 106,2(2)°. Das Rhenium-Atom ist um 0,389(1) Å aus der durch die vier Atome gebildeten Ebene in Richtung auf das mehrfach gebundene Stickstoffatom hin verschoben. Die Winkelaufweitung N(10)–Re–P/S ist bei den drei Schwefelatomen größer als beim Phosphoratom. Die Achse N(10)–Re–S(4) hat einen Winkel von 162,6(1)°. Das in *trans*-Position zu N(10) stehende Atom S(4) zeigt mit 2,644(1) Å einen um 0,190 bis 0,252 Å größeren Abstand zu Re als die zu N(10) *cis* stehenden Schwefelatome. Im unverbrückten Nitridokomplex ist der Abstand Re–S(4) mit 2,793(2) Å deutlich länger als im verbrückten Komplex, wo die Bindungslänge 2,644(1) Å beträgt [12]. Demnach besitzt die (NBEt₃)-Gruppierung einen deutlich geringeren *trans*-Einfluß als das terminale Nitridostickstoffatom. Dem Phosphanliganden muß ein stärkerer *trans*-Einfluß als den Schwefelatomen des Dithiocarbamatliganden zugesprochen werden, wie ein Vergleich der Bindungslängen Re–S(1) und Re–S(2) belegt. Das *trans* zum Phosphoratom stehende S(1) hat einen um 0,042 Å größeren Abstand zum Rheniumatom als S(2).

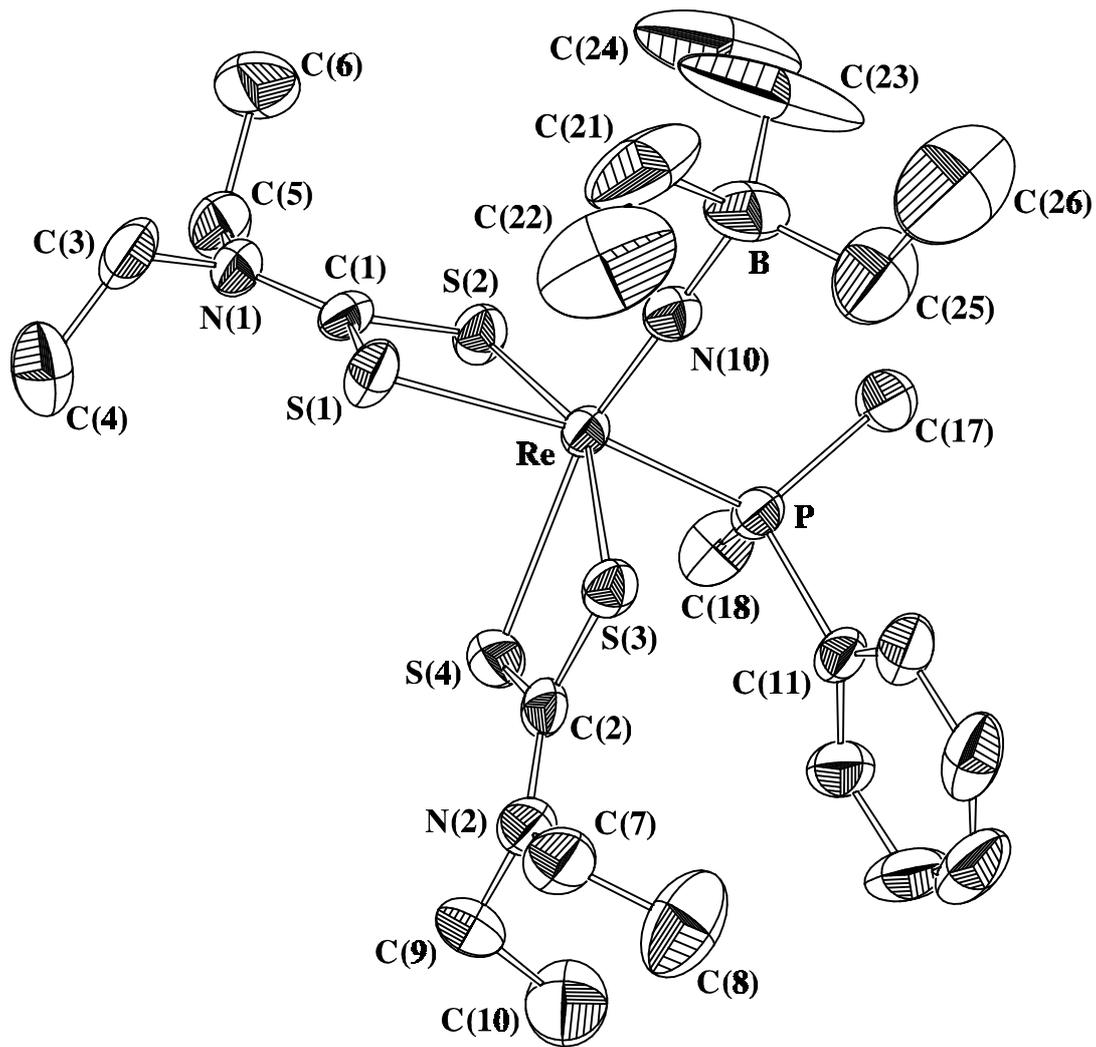


Abb. 11: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Bei der Betrachtung der beiden Chelatliganden stößt man auf unterschiedliche S–Re–S-Winkel. Dies hat seine Ursache darin, daß die beiden Schwefelatome des einen Dithiocarbamats beide in *cis*-Position zu N(10) stehen, während S(4) im zweiten der Chelatliganden *trans* zu N(10) koordiniert. Der Winkel S(1)–Re–S(2) ist mit $72,5(1)^\circ$ um 4° größer als der zwischen S(3), Re und S(4). Die C–S-Bindungslängen liegen im Bereich von $1,705(5)$ bis $1,739(4)$ Å. Innerhalb des jeweiligen Liganden differieren sie nur unwesentlich. Dieser annähernde Ausgleich der Bindungslängen spricht für π -Anteile dieser Bindungen. Die beiden Bindungen C(1)–N(1) und C(2)–N(2) sind mit $1,323(5)$ bzw. $1,334(5)$ Å kürzer als für eine Einfachbindung zu erwarten wäre, was für eine Beteiligung der nichtbindenden Elektronenpaare der Stickstoffatome bei der Ausbildung eines delokalisierten π -Elektronensystems spricht. Die beiden Winkel S(1)–C(1)–S(2) und S(3)–C(2)–S(4) sind mit $111,5(2)^\circ$ bzw. $113,9(2)^\circ$ kleiner

als die für eine sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome erwarteten 120° , was durch die Ausbildung des Vierrings mit dem Metallatom zustande kommt.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N(10)	1,692(4)	P-C(18)	1,825(5)
Re-S(1)	2,434(1)	C(1)-S(1)	1,714(4)
Re-S(2)	2,392(1)	C(1)-S(2)	1,739(4)
Re-S(3)	2,454(1)	C(1)-N(1)	1,323(5)
Re-S(4)	2,644(1)	C(2)-S(3)	1,705(5)
Re-P	2,394(1)	C(2)-S(4)	1,721(4)
P-C(11)	1,819(4)	C(2)-N(2)	1,334(5)
P-C(17)	1,804(5)	N-B	1,559(7)
Bindungswinkel [°]			
N(10)-Re-S(1)	101,0(1)	S(3)-C(2)-S(4)	113,9(2)
N(10)-Re-S(2)	106,2(1)	Re-P(1)-C(11)	117,9(1)
N(10)-Re-S(3)	96,4(1)	Re-P(1)-C(17)	113,8(2)
N(10)-Re-S(4)	162,6(1)	Re-P(1)-C(18)	114,5(2)
N(10)-Re-P	94,9(1)	Re-N(10)-B	173,5(4)
S(1)-Re-S(2)	72,5(4)	N(10)-B-C(21)	103,5(5)
S(3)-Re-S(4)	68,5(4)	N(10)-B-C(23)	107,2(5)
S(1)-Re-P	161,5(4)	N(10)-B-C(25)	108,0(5)
S(1)-C(1)-S(2)	111,5(2)		

Die Bindungslänge Re–N(10) ist mit 1,692(4) Å um 0,026 Å größer als die im unverbrückten Nitridokomplex. Die $\text{Re}\equiv\text{N}(10)\text{--B}$ -Einheit besitzt einen Winkel von $173,5(4)^\circ$, was mit einer sp -Hybridisierung des Stickstoffatoms erklärt werden kann. Die Bindungslänge N(10)-B beträgt 1,559(7) Å und entspricht damit der Summe der Kovalenzradien beider Elemente. Für die Winkel N(10)–B–C werden Werte von $103,5(5)^\circ$ bis $108,0(5)^\circ$ beobachtet, die eine sp^3 -Hybridisierung für das Boratom belegen.

6 [Re{NB(C₆F₅)₃}Cl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)]

Die Verbindung entsteht in guten Ausbeuten bei der Umsetzung von [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] mit B(C₆F₅)₃ in Methylenchlorid bei Raumtemperatur. In kristalliner Form wird sie durch Diffusion der Reaktionslösung in n-Hexan erhalten.

6.1 Spektroskopische Untersuchungen an [Re{NB(C₆F₅)₃}Cl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)]

Im Infrarot-Spektrum findet sich eine scharfe intensive Absorptionsbande einer $\nu(\text{N-H})$ -Schwingung bei 3340 cm^{-1} , die im unverbrückten Nitridokomplex bei 3336 cm^{-1} zu erkennen ist. Sie repräsentiert die (N-H)-Valenzschwingung eines sekundären Amins und belegt, da sie in beiden Spektren auftritt, daß das koordinierende Stickstoffatom des Thiocarbamoylbenzamidinats auch im Produkt einfach protoniert bleibt. Der Bereich der $\nu(\text{C-H})$ -Schwingungen besteht aus Absorptionsbanden, die von 3058 bis 2873 cm^{-1} beobachtet werden. Dabei stellt man im Vergleich zum Edukt sowohl eine Veränderung der Intensitäten als auch eine geringfügige langwellige Verschiebung bezüglich der Lage der Banden fest. Die Region von 1650 bis 650 cm^{-1} weist zahlreiche, zum Teil sehr intensive Banden auf. Hier sind die Banden der $\nu(\text{C=C})$ -, $\nu(\text{C=S})$ - und $\nu(\text{C=N})$ -Schwingungen der Phenylringe und des Thiocarbamoylbenzamidinats zu suchen. Ebenso findet man hier die $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung, die im Vergleich zum Edukt (1056 cm^{-1}) deutlich kurzwellig verschoben ist. Ihre Lage läßt sich nicht zweifelsfrei feststellen, vermutlich handelt sich es um die bei 1139 cm^{-1} auftretende Bande mittlerer Intensität. Die auch in Frage kommende Bande bei 1117 cm^{-1} , die als Schulter einer breiten, sehr intensiven Doppelbande (1090 und 1094 cm^{-1}) erscheint, wäre ungewöhnlich intensiv für eine $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung. Außerdem wurden bei den bislang bekannten Nitridobrücken zwischen Rhenium und Bor im Vergleich zum jeweiligen Nitridokomplex stets Verschiebungen der Banden der (Re \equiv N)-Valenzschwingung um mehr als 80 cm^{-1} beobachtet. Während im Edukt der Bereich von 950 bis 1050 cm^{-1} beinahe völlig frei von Absorptionen ist, findet man im Produkt eine sehr intensive Doppelbande mit Absorptionsmaxima bei 978 und 983 cm^{-1} . Ziemlich unbeeinflusst durch die Brückenbildung bleiben die Banden in der Region von 650 bis 400 cm^{-1} .

Im aufgezeichneten FAB⁺-Massenspektrum fehlt das Signal für das Molekülion. Das Spektrum ist fast identisch mit dem des unverbrückten Nitridokomplexes. So lassen sich die Fragmente $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$, $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$, $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$ und $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$ identifizieren. Offensichtlich werden von der Rheniumverbindung nicht nur das Tris(pentafluorphenyl)boran sondern auch der Chloro- oder einer der Phosphanliganden sehr leicht abgetrennt, denn die beiden Bruchstücke $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$ und $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$ weisen mit 100% bzw. 88% B sehr hohe Intensitäten auf, während $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$ nur 3% B erreicht. Das Signal bei $m/z = 512$ kann durch die Kationen $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$ und $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ verursacht werden. Sie unterscheiden sich lediglich in ihren Isotopenmustern. Der Vergleich mit den simulierten Fragmenten zeigt, daß das Signal nur von $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$ erzeugt wird. Das $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^+$ -Ion läßt sich im Spektrum nicht als Bruchstück finden.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen eine sehr komplexe Zusammensetzung. Man kann lediglich aus den Integralen der Signale im ¹H-Spektrum das Verhältnis der Phenyl-, Methyl- und Methylprotonen ermitteln, das 15:4:18 betragen sollte. Beobachtet wird ein Verhältnis von etwa 30:8:68, was auf ins Kristallgitter eingebaute Lösungsmittelmoleküle hindeutet. Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein breites Singulett mit der chemischen Verschiebung von $\delta = -3,3$ ppm relativ zu $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. Damit erfährt das Signal des Boratoms beim Übergang von dreifacher zu vierfacher Koordination eine Hochfeld-Verschiebung, denn das Signal für $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 51$ ppm auf [36]. Der beobachtete Wert bewegt sich damit im selben Bereich, der bereits für $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{Me}_2\text{dtc})]$ ($\delta = -2,7$ ppm) und $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ ($\delta = -3,4$ ppm) gefunden wird [37].

6.2 Kristallstruktur von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5$ Hexan

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit wird dabei durch eine Formeleinheit des Komplexmoleküls und 1,5 Formeleinheiten Hexan gebildet, welches beim Kristallisationsprozeß ins Gitter eingebaut wird. Abb. 12 zeigt eine Ellipsoiddarstellung des Rheniumkomplexes, Tab. 9 enthält eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln.

Die Koordinationsgeometrie des sechsfach koordinierten Rheniumatoms weicht beträchtlich vom idealen Oktaeder ab. Die Winkel N(10)–Re–N/S/P liegen zwischen 92,3(1) und

102,9(1)°. Für das Rheniumatom beobachtet man eine Verschiebung aus der durch N(1), S(5), P(60) und P(70) gebildeten Ebene um 0,352(1) Å in Richtung auf N(10). Lediglich der Winkel N(10)–Re–P(60) liegt mit 92,3(1)° noch nahe an 90°, die drei anderen zeigen Werte um 100°.

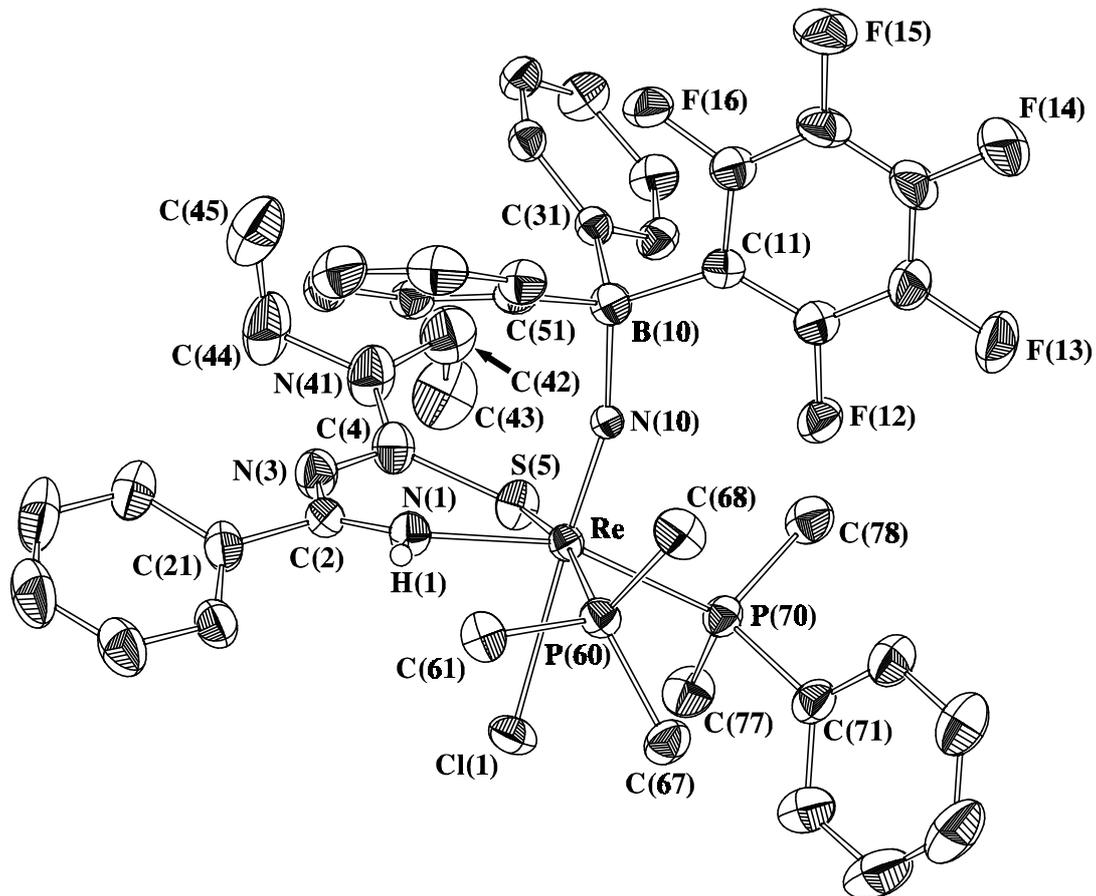


Abb. 12: Ellipsoiddarstellung von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde lediglich das Wasserstoffatom H(1) abgebildet. Aus den gleichen Gründen wurde an P(60) nur das Kopfatom C(61) des Phenylringes abgebildet und von den perfluorierten Phenylringen am Boratom nur einer exemplarisch mit den Fluoratomen dargestellt. Die Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dies verdeutlicht den großen sterischen Anspruch der Tris(pentafluorphenyl)bor-Gruppe. Die Achse N(10)–Re–Cl(1) hat einen Winkel 169,3(1)° und ist damit nahezu linear. Der Bindungsabstand Re–Cl(1) beträgt 2,568(1) Å und ist damit um 0,105 Å kleiner als im unverbrückten Edukt. Der $\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}$ -Ligand weist also im Vergleich mit dem terminalen Nitriloliganden einen schwächeren *trans*-Einfluß auf. Da sowohl N(1) als auch S(5) jeweils einem

Phosphoratom gegenüberstehen, kann man die Stärke ihres *trans*-Einflusses vergleichen. Der Abstand Re–P(60) beträgt nur 2,478(1) Å, während die Bindung Re–P(70) 2,505(1) Å lang ist. Also besitzt das *trans* zu P(60) angeordnete Schwefelatom einen geringeren *trans*-Einfluß als das Stickstoffatom.

Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der Dimethylphenylphosphanliganden bewegen sich in den gewöhnlich beobachteten Bereichen.

Tab. 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [Re{NB(C₆F₅)₃}Cl(Me₂PhP)₂-(HEt₂tcb)] · 1,5 Hexan. Standardabweichungen in Klammern.

Bindungslängen [Å]			
Re-N(10)	1,702(4)	N(1)-C(2)	1,318(6)
Re-Cl(1)	2,568(1)	C(2)-N(3)	1,324(7)
Re-P(60)	2,478(1)	N(3)-C(4)	1,321(7)
Re-P(70)	2,505(1)	C(4)-S(5)	1,753(5)
Re-N(1)	2,078(4)	N(10)-B(10)	1,594(7)
Re-S(5)	2,388(1)		
Bindungswinkel [°]			
N(10)-Re-N(1)	100,4(2)	Re-N(1)-C(2)	132,8(3)
N(10)-Re-S(5)	99,7(1)	N(1)-C(2)-N(3)	128,4(5)
N(10)-Re-P(60)	92,3(1)	C(2)-N(3)-C(4)	126,5(4)
N(10)-Re-P(70)	102,9(1)	N(3)-C(4)-S(5)	126,7(4)
N(10)-Re-Cl(1)	169,3(1)	C(4)-S(5)-Re	107,2(2)
N(1)-Re-S(5)	88,0(1)	Re-N(10)-B(10)	163,6(3)

Der Winkel des Chelatliganden am Rheniumatom beträgt 88,0(1)° und ist um 1,4° größer als im Edukt. Die Winkel im Grundgerüst des Thiocarbamoylbenzamidinats liegen zwischen 107,2(2) und 132,8(2)°. Dabei weichen die beiden Winkel an den Donoratomen N(1) und S(5) deutlich von 120° ab. Dasselbe Verhalten wird auch im unverbrückten Edukt beobachtet, wo Re–S–C(1) und Re–N(1)–C(2) 107,4(2) bzw. 133,3(3)° betragen. Im Produkt haben die restlichen Winkel Werte zwischen 126,5(4) und 128,4(5)°, was für eine sp²-Hybridisierung der Atome C(2), N(3) und C(4) spricht. Außerdem wird ein Ausgleich der C-N-Bindungslängen gefunden und die Bindung C(4)–S(5) liegt mit 1,753(5) Å zwischen den Erwartungswerten von Einfach- bzw. Doppelbindung. Es ist also von einer Delokalisierung der nichtbindenden Elektronen über das ganze Grundgerüst des Liganden auszugehen. Das Wasserstoffatom H(1)

ließ sich nicht durch die Differenz-Fouriersynthese auffinden, seine Existenz wird aber durch das Infrarot-Spektrum belegt. Der Phenylring an C(2) und die Diethylamino-Gruppe an C(4) zeigen keine auffälligen Werte für die Bindungslängen und -winkel.

Die Bindungslänge Re–N(10) beträgt 1,702(4) Å und ist damit lediglich 0,024 Å länger als im unverbrückten Edukt. Sie zeigt eine ähnliche Größe wie in den schon beschriebenen Rheniumnitridverbindungen, so daß auch in diesem Fall eine Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindung zu diskutieren ist. Die Achse Re–N(10)–B(10) ist mit 163,6(3)° leicht gewinkelt und läßt für N(10) eine sp-Hybridisierung erkennen. Die Länge der Bindung N(10)–B(10) beträgt 1,594(7) Å und repräsentiert damit eine Einfachbindung.

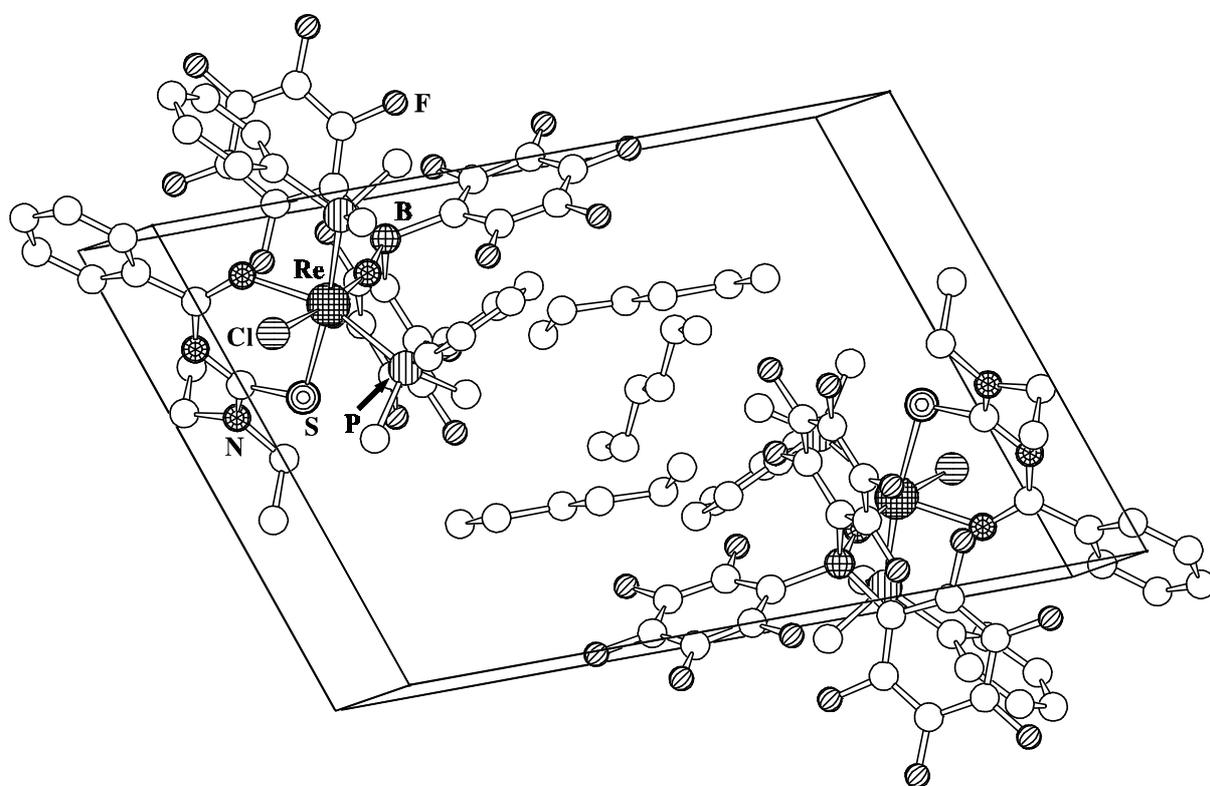


Abb. 13: SCHAKAL-Darstellung der Elementarzelle von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5 \text{ Hexan}$. Die Wasserstoffatome wurden nicht mit abgebildet.

Wie Abb. 13 zeigt, liegt eines der drei Hexanmoleküle mit seiner Mitte auf einem Inversionszentrum der triklinen Elementarzelle. Dementsprechend läßt sich in der asymmetrischen Einheit nur eine Hälfte lokalisieren. Das komplett erhaltene, zweite Lösungsmittelmolekül ist über zwei Positionen fehlgeordnet, die beide mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt werden. Die Bindungslängen und -winkel weichen nicht von den Erwartungswerten ab.

7 Vergleichende Diskussion der verbrückten Nitridverbindungen

Die Spektren und Kristallstrukturen der in dieser Arbeit dokumentierten neuen Rheniumnitridobrückenverbindungen weisen Gemeinsamkeiten auf. Diese sollen im Folgenden dargestellt werden. Gleichzeitig werden sie mit den Daten weiterer, bereits bekannter Verbindungen verglichen, in denen es ebenfalls zur Ausbildung von Nitridobrücken am terminalen Stickstoffatom der Komplexe *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃], [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] (**III**) und [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] (**IV**) kommt.

Die erste auffällige Gemeinsamkeit läßt sich bei der Betrachtung der Infrarotspektren feststellen. Die Frequenz der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung nimmt durch die Brückenbildung deutlich zu. Handelt es sich um eine Brücke mit einer Borverbindung, dann liegt die kurzweilige Verschiebung im Bereich von etwa 80-150 cm⁻¹. Dieses Verhalten ist schon bei den ersten bekannten Verbindungen dieser Art, [Re(NBX₃)Cl₂(Et₂PhP)₃] (X = F, Cl, Br), beschrieben [38]

Tab. 10: Frequenzen der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Streckschwingungen [cm⁻¹] für Verbindungen des Typs [Re(NBY₃)X₂(Et₂PhP)₃] [39] und [Re(NBY₃)X₂(Me₂PhP)₃] [12,34].

[ReNX ₂ (Et ₂ PhP) ₃]		[Re(NBY ₃)X ₂ (Et ₂ PhP) ₃]				
X = Cl	X = Br	X = Cl			X = Br	
		Y = F	Y = Cl	Y = Br	Y = Cl	Y = Br
1052	1052	1158	1152	1139	1150	1170

[ReNX ₂ (Me ₂ PhP) ₃]		[Re(NBY ₃)X ₂ (Me ₂ PhP) ₃]				
X = Cl	X = Br	X = Cl			X = Br	
		Y = Cl			Y = Br	
1061	1061	1180	1180 [12]	1180 [34]	1165	1164 a)

a) [*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂]⁻

und wurde seither bei allen Verbindungen des Typs [Re(NBY₃)X₂(PR₃)₃] gemacht. Wie aus Tab. 10 hervorgeht, gilt das auch für die hier erstmals synthetisierten Verbindungen *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃], (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂] und *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]. Analog dazu beobachtet man auch für [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] (1146 cm⁻¹) und [Re{NB(C₆F₅)₃}Cl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] (1139 cm⁻¹) eine

deutliche Verschiebung der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Valenzschwingung nach größeren Wellenzahlen im Vergleich mit den Edukten (91 bzw. 79 cm^{-1} , [12]).

Als Ursache dieser Verschiebung wird eine Schwingungskopplung der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{B})$ -Streckschwingungen des $[\text{Re}\equiv\text{N}-\text{B}]$ -Bausteins diskutiert [34,40]. Dadurch würde die $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Frequenz eine Erhöhung und die $\nu(\text{N}-\text{B})$ -Frequenz eine Erniedrigung erfahren. Die Lage der Valenzschwingungsfrequenz kann in diesem Falle nicht als direktes Maß für die Bindungsstärke betrachtet werden.

Ein anderer Erklärungsansatz des Phänomens geht davon aus, daß sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms bei der Adduktbildung verändert [5,38]. Dabei würde sich der s -Anteil der σ -Bindung vom Nitridostickstoff zum Rhenium erhöhen, was eine Verstärkung der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung und die beobachtete Frequenzerhöhung ihrer Streckschwingung zur Folge hätte. Abgeleitet wurde diese Theorie von den organischen Nitrilen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$, bei denen ein völlig analoges Verhalten bei der Koordination an Metalle festgestellt wurde [41,42].

Ein dritter Erklärungsversuch basiert auf dem MO-Modell [37]. Das Molekül-Orbital, in dem sich das freie Elektronenpaar eines terminalen Nitridoliganden befindet, hat einen merklichen Anteil σ -antibindenden Charakter für die $\text{M}\equiv\text{N}$ -Bindung. Durch die Addition einer Lewisäure BX_3 erhält es einen Anteil $\text{B}-\text{N}$ bindenden Charakter, was die Nitridobindung verstärkt und damit zur Frequenzerhöhung der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung führt.

Bei der Brückenbildung überlappen das besetzte sp -Hybridorbital des Nitridostickstoffatoms und ein unbesetztes sp^3 -Hybridorbital des Boratoms. Die für den $[\text{Re}\equiv\text{N}-\text{B}]$ -Baustein beobachteten Winkel belegen, daß diese Hybridisierungen erhalten bleiben.

Den Modellen, die letztlich eine Verstärkung der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung für die Frequenzerhöhung verantwortlich machen, widerspricht der bei der Brückenbildung leicht größer werdende $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Atomabstand. Dieser signalisiert, daß die Bindungsordnung eher ab- als zunimmt. Als Folge davon wäre eine langwellige Verschiebung der Bande zu erwarten.

Am besten stimmt der Erklärungsversuch über eine Kopplung der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{N}-\text{B})$ -Streckschwingungen mit den experimentellen Ergebnissen überein. Durch die auftretende Schwingungskopplung läßt sich aus der Lage der Schwingung keine direkte Aussage über die Bindungsstärke ableiten. Damit kann die beobachtete kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{Re}\equiv\text{N})$ -Schwingung erklärt werden, ohne daß ein Widerspruch zur beobachteten Verlängerung der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung besteht.

Auch die Massenspektrometrie zeigt Gemeinsamkeiten der Nitridobrückenverbindungen untereinander sowie vergleichbare Befunde zu den Spektren der Nitridokomplexe ohne Brücken.

In allen Massenspektren der hier untersuchten und auch der schon bekannten nitridoverbrückten Spezies fehlt, unabhängig von der Ionisierungsmethode, der Molekülionenpeak. Daraus läßt sich ableiten, daß die Bindung vom Nitridostickstoffatom zum Zentralatom der lewissauren Verbindung unter den im Spektrometer herrschenden Bedingungen keine große Stabilität besitzt.

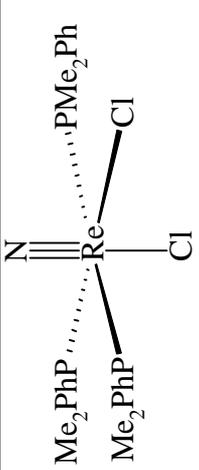
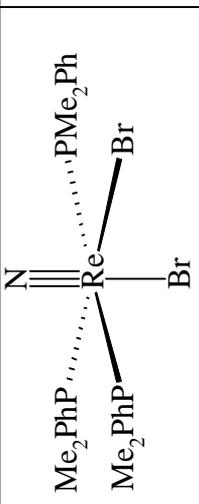
Die Komplexe mit Nitridobrücken zeigen meist dieselben Fragmente wie die zu ihrer Darstellung verwendeten Rheniumverbindungen mit terminalem Nitridoliganden. Dabei treten häufig geringe Abweichungen bezüglich der relativen Intensitäten der Bruchstücke auf.

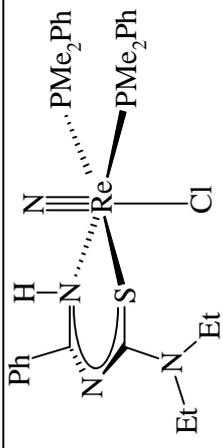
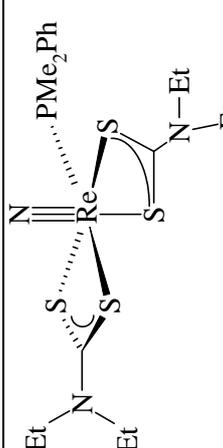
Sowohl für die Nitridobrückenverbindungen als auch für die Edukte mit terminalem Nitridoliganden werden in keinem Fall Fragmente beobachtet, die ein Aufbrechen der äußerst stabilen Rhenium-Stickstoff-Dreifachbindung erkennen lassen.

Die Kristallstrukturen der Nitridobrückenverbindungen weisen ebenfalls charakteristische Gemeinsamkeiten auf. Die für den Vergleich relevanten Daten sind in Tab. 11 aufgelistet. Es lassen sich folgende Tendenzen ablesen:

- 1) Durch die Addition einer Lewisäure am terminalen Nitridostickstoff kommt es zu einer geringfügigen Verlängerung der Re-N-Dreifachbindung, was auf eine geringe Schwächung der Bindung im Vergleich zu den als Edukten verwendeten Nitridokomplexen hindeutet.
- 2) Die Bindung zum Liganden, der *trans* zum mehrfach gebundenen Stickstoffatom steht, erfährt durch die Brückenbildung eine deutliche Verkürzung. Sie hat ein erheblich größeres Ausmaß als die Verlängerung der Re-N-Dreifachbindung.
- 3) Der durchschnittliche Winkel zu den vier Donoratomen in *cis*-Position zum Nitridostickstoffatom ändert sich durch die Adduktbildung im Prinzip nicht oder wird wie im Falle der sterisch sehr anspruchsvollen Verbindung $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ geringfügig größer.

Tab. 11: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel von Rheniumkomplexen ohne und mit Nitridbrücken.

Rhenium- verbindung									Durch- schnitt	
Lewisäure	-	BCl ₃ [12]	BPhCl ₂ a)	B(Butyl)- (SO ₃ Me) ₂	GaCl ₃ [12]	GaCl ₃ Kation [12]	-	BBr ₃	BBr ₃ Anion	
Re≡N [Å]	1,660	1,711	1,688	1,703	1,671	1,679	1,667	1,708	1,679	
Differenz [%]	-	+3,1	+1,7	+2,6	+0,7	+1,1	-	+2,5	+0,7	+1,8
Re-L _{trans} [Å]	2,633	2,440	2,444	2,443	2,477	2,419	2,795	2,598	2,621	
Differenz [%]	-	-7,3	-7,2	-7,2	-5,9	-8,1	-	-7,0	-6,2	-7,0
∠(N≡Re-L _{cis}) [°]	95,2	94,8	95,3	92,2	96,6	95,0	95,1	94,8	94,8	

Rhenium- verbindung									Durch- schnitt		
Lewisäure	-	B(C ₆ F ₅) ₃	GaCl ₃ Kation [35]	-	BCl ₃ [12]	BPhCl ₂ a)	BEt ₃	BPh ₃ [12]	B(C ₆ F ₅) ₃ a)	GaCl ₃ [12]	
Re≡N [Å]	1,678	1,702	1,688	1,666	1,704	1,703	1,692	1,651	1,694	1,695	
Differenz [%]	-	+1,4	+0,6	-	+2,3	+2,2	+1,6	-0,9	+1,7	+1,7	+1,3
Re-L _{trans} [Å]	2,673	2,568	2,474	2,793	2,565	2,593	2,644	2,579	2,635	2,581	
Differenz [%]	-	-3,9	-7,4	-	-8,2	-7,2	-5,3	-7,7	-5,7	-7,6	-6,6
∠(N≡Re-L _{cis}) [°]	96,6	98,8	96,0	b)	b)	b)	b)	b)	b)	b)	

a) private Mitteilung von U. Abram, b) Die Winkelbetrachtung ist wegen des Chelatliganden nicht sinnvoll

Die Verlängerung der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung deutet auf ein schwächeres Elektronendonorverhalten des Stickstoffatoms im NBX_3 -Liganden hin. Daraus resultierend sollte, übereinstimmend mit den experimentellen Befunden, eine Verkürzung der Bindung zum *trans*-positionierten Liganden eintreten, da der *trans*-Einfluß durch das schwächer ausgeprägte Donorverhalten geringer wird.

Für die Erklärung des *trans*-Einflusses werden in der Literatur Modelle sowohl unter rein sterischen [19,29] wie auch unter rein elektronischen [43,44] Gesichtspunkten beschrieben. Nach rein sterischen Gesichtspunkten müßte man eine deutliche Winkelaufweitung durch die Addition der Lewissäure am terminalen Nitridoliganden erwarten. Das würde gleichzeitig dazu führen, daß der dazu *trans*-ständige Ligand durch die Abstoßung der übrigen Liganden in der Adduktverbindung einen größeren Abstand als im Nitridokomplex haben müßte. Es wird jedoch beobachtet, daß die Winkel gar nicht oder nur unbedeutend anwachsen und das sich gleichzeitig die Bindungslänge $\text{Re}-\text{L}_{\text{trans}}$ nennenswert verringert, was eine sterische Interpretation für den *trans*-Einfluß widerlegt. Zusätzliche Argumente gegen die Erklärung über sterische Effekte liefert die Verbindung $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]_2$, wo gleichzeitig mit der Brückenbildung durch Dimerisierung die Koordinationszahl von 5 auf 6 erhöht wird [45]. Für eine Erklärung des *trans*-Einfluß sind demnach elektronische Faktoren als entscheidend zu betrachten.

Die $\text{Re}-\text{N}-\text{B}$ -Winkel der im Verlauf dieser Arbeit hergestellten Rheniumverbindungen liegen im Bereich von $163,6^\circ$ bis $178,5^\circ$. Diese annähernd lineare Anordnung belegt eine sp -Hybridisierung des verbrückenden Stickstoffatoms.

D Experimenteller Teil

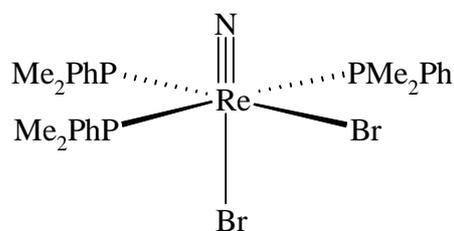
Die Lösungsmittel wurden in handelsüblichen Qualitäten bezogen. Die Reinigung und Trocknung erfolgte nach Arbeitsvorschriften aus dem Organikum [46]. Anschließend wurde unter Inertgasatmosphäre destilliert. Die Darstellungen luft- und feuchtigkeitsempfindlicher Verbindungen erfolgte unter N₂-Atmosphäre. Der Stickstoff wurde zuvor zur Trocknung über Phosphorpentoxid geleitet. Die Darstellung der Ausgangsverbindungen *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃], [ReN(Me₂PhP)(Et₂dte)₂] und [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] erfolgte nach Literaturvorschriften [3,5,12]. Die Trimethylsilylhalogenide (Bromid und Iodid) wurden bei FLUKA, Natrium-1-methyl-5-mercaptotetrazolat bei MERCK bezogen. Die Borverbindungen wurden bei den Firmen ABCR (BEt₃), FLUKA (Bortrichlorid und -tribromid, 1M-Methylenchloridlösung) und SIGMA-ALDRICH (B{C₆F₅})₃) käuflich erworben und ohne weitere Reinigung verwendet. B(Butyl)(SO₃Me)₂ wurde freundlicherweise von Herrn Dr. R. Papp (Universität Leipzig) zur Verfügung gestellt.

1 Darstellung, spektroskopische und kristallographische Daten der Nitridokomplexe und der Amminverbindung

1.1 *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃]

Der Bromokomplex wurde auf zwei verschiedenen Wegen erhalten.

a) 69 mg (0,1 mmol) *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] werden in 40 ml Methanol gelöst. 1,2 ml (20 mmol) einer 48%-igen wässrigen HBr-Lösung werden zugegeben und die Lösung wird eine Stunde am Rückfluß er-



hitzt. Danach wird am Vakuum einer Wasserstrahlpumpe auf etwa das halbe Volumen eingengt, wobei ein dunkelbraunes Pulver ausfällt. Dieses wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser und Diethylether gewaschen, in 10 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung mit 5 ml n-

Hexan gemischt. Durch Eindunsten der Lösung an der Luft erhält man nach 1-2 Tagen gelbe, plattenförmige Kristalle.

Ausbeute: 43 mg (55% d. Th.).

b) 69 mg (0,1 mmol) $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ werden in 10 ml Methylenchlorid gelöst und anschließend mit 0,03 ml (0,25 mmol) Me_3SiBr versetzt. Die Lösung wird 30 Minuten am Rückfluß erhitzt. Danach werden das gebildete Me_3SiCl und das überschüssige Me_3SiBr abdestilliert. Nach dem Abkühlen mischt man die Lösung mit n-Hexan und erhält durch Eindunsten an der Luft nach 1-2 Tagen gelbe Kristalle.

Ausbeute: 49 mg (63% d. Th.).

Elementaranalyse:

ber. (für $\text{ReC}_{24}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NP}_3$): C 37,2 H 4,3 Br 20,6 N 1,8%

gef.: C 37,5 H 4,2 Br 20,3 N 1,7%

IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3045 (sch, C-H), 2987 (m, C-H), 2972 (m, C-H), 2913 (sch, C-H), 2903 (m, C-H), 1570, 1480, 1433 (st, C=C), 1410, 1285, 1270, 1104, 1061 (sst, $\text{Re}\equiv\text{N}$), 941, 919, 906, 838, 753, 741, 711, 696, 678, 490, 426, 416, 340, 312.

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 774 (3%, M^+), 694 (94%, $[\text{ReNBr}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$), 637 (73%, $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$), 556 (100%, $[\text{ReNBr}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$), 499 (18%, $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})]^+$), 417 (8%, $[\text{ReNBr}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$).

Tab. 12: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃].

Verbindung	<i>cis,mer</i> -[ReNBr ₂ (Me ₂ PhP) ₃]
Summenformel	ReC ₂₄ H ₃₃ Br ₂ NP ₃
Molmasse (g/mol)	774,44
Kristallgröße (mm ³)	0,15 · 0,15 · 0,10
Kristallbeschreibung	gelbes Plättchen
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Gitterkonstanten	a = 16,687(2) Å b = 17,144(2) Å c = 19,214(2) Å α = β = γ = 90°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	5497(1)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	1,872
Formeleinheiten Z	8
Meßtemperatur (°C)	20
Strahlung	MoKα
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7,517
Absorptionskorrektur	DIFABS
T _{min} / T _{max}	0,533 / 1,000
F(000)	2992
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0270P) ²]
Meßbereich von h, k, l	-1 → 21, -1 → 21, -1 → 24
Zerfall (%)	2,5
Zahl gemessener Reflexe	7187
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5977
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	3265
Verfeinerte Parameter	280
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0445 / 0,0717
Goof	0,969
Restelektronendichte (e/Å ³)	0,738

Tab. 13: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *cis,mer*-[ReNBr₂-(Me₂PhP)₃].

	x	y	z	U _(eq)
Re	0,0331(1)	0,8301(1)	0,9213(1)	26(1)
N	0,0296(4)	0,9269(3)	0,9136(3)	33(2)
Br(1)	-0,0865(1)	0,7984(1)	1,0021(1)	46(1)
Br(2)	0,0569(1)	0,6687(1)	0,9233(1)	45(1)
P(1)	0,1492(1)	0,8153(1)	0,8459(1)	30(1)
C(11)	0,1862(5)	0,9066(5)	0,8093(5)	36(2)
C(12)	0,1625(6)	0,9330(6)	0,7441(5)	51(3)
C(13)	0,1906(7)	1,0036(6)	0,7191(6)	68(3)
C(14)	0,2432(7)	1,0469(7)	0,7557(7)	71(4)
C(15)	0,2681(8)	1,0221(6)	0,8197(7)	78(4)
C(16)	0,2407(6)	0,9507(6)	0,8461(5)	56(3)
C(17)	0,1348(5)	0,7539(5)	0,7693(4)	41(2)
C(18)	0,2391(5)	0,7710(5)	0,8819(4)	42(2)
P(2)	0,1120(1)	0,8411(1)	1,0299(1)	30(1)
C(21)	0,1980(5)	0,9063(5)	1,0285(4)	30(2)
C(22)	0,1836(5)	0,9852(5)	1,0135(5)	44(2)
C(23)	0,2497(6)	1,0355(5)	1,0109(5)	48(2)
C(24)	0,3260(6)	1,0117(5)	1,0196(5)	46(3)
C(25)	0,3393(6)	0,9331(6)	1,0323(5)	45(3)
C(26)	0,2764(5)	0,8826(5)	1,0367(4)	37(2)
C(27)	0,1508(5)	0,7513(5)	1,0663(4)	43(2)
C(28)	0,0563(5)	0,8834(5)	1,1028(4)	45(2)
P(3)	-0,0646(1)	0,8137(1)	0,8256(1)	35(1)
C(31)	-0,0450(5)	0,8668(5)	0,7452(4)	34(2)
C(32)	-0,0450(5)	0,8337(5)	0,6793(4)	41(2)
C(33)	-0,0354(6)	0,8776(5)	0,6192(4)	46(2)
C(34)	-0,0245(6)	0,9559(6)	0,6261(6)	59(3)
C(35)	-0,0240(7)	0,9908(6)	0,6904(5)	59(3)
C(36)	-0,0348(6)	0,9466(5)	0,7490(5)	51(3)
C(37)	-0,0892(7)	0,7148(5)	0,8006(5)	64(3)
C(38)	-0,1629(5)	0,8537(6)	0,8470(5)	67(3)

1.2 *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]⁺I₃⁻

103 mg (0,15 mmol) *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0,4 ml (3,1 mmol) Me₃SiI versetzt. Die rote Lösung wird 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend auf die Hälfte des Volumens reduziert. Über Nacht bilden sich bei -20°C rotbraune, plattenförmige Kristalle aus. Es wurde unter Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet.

Ausbeute: 119 mg (63,7% d. Th.).

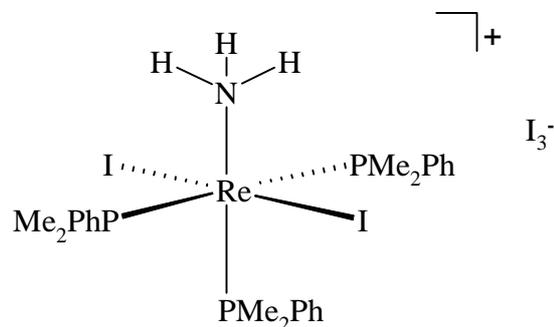
Elementaranalyse:

ber. (für ReC ₂₄ H ₃₆ I ₅ NP ₃):	C 23,0	H 2,9	N 1,1%
gef.:	C 23,1	H 2,8	N 1,1%

IR (ν_{max}/cm⁻¹): 3448 (br, sch, N-H), 3228 (sch, C-H), 3203 (sch, C-H), 3131 (sch, C-H), 2916 (sch, C-H), 1585, 1478, 1433 (m, C=C), 1415, 1306, 1293, 1278, 1164, 1099, 998, 934, 907, 867, 838, 752, 744, 730, 706, 692, 492, 487, 413, 325.

Molsuszeptibilität χ_{mol,korr} = 3,13 cm³/mol; magnetisches Moment: 2,74 B.M.

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 872 (22%, M⁺ des Kations), 855 (64%, [ReI₂(Me₂PhP)₃]⁺), 742 (20%, [Re(NH₃)I(Me₂PhP)₃]⁺), 734 (16%, [Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₂]⁺), 717 (100%, [ReI₂(Me₂PhP)₂]⁺), 603 (39%, [Re(NH₃)I(Me₂PhP)₂]⁺), 590 (13%, [ReI(Me₂PhP)₂]⁺).



Tab. 14: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *trans,mer*-
[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃.

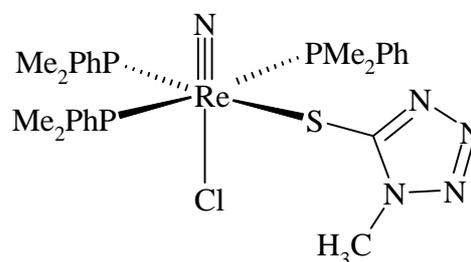
Verbindung	<i>trans,mer</i> -[Re(NH ₃)I ₂ (Me ₂ PhP) ₃]I ₃
Summenformel	ReC ₂₄ H ₃₆ I ₅ NP ₃
Molmasse (g/mol)	1252,15
Kristallgröße (mm ³)	0,35 · 0,30 · 0,10
Kristallbeschreibung	rotbraunes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10,769(1) Å b = 12,212(1) Å c = 14,753(1) Å α = 72,49(2)° β = 78,70(1)° γ = 73,29(1)°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	1759,4(2)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	2,364
Formeleinheiten Z	2
Meßtemperatur (°C)	20
Strahlung	MoK α
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	7,991
Absorptionskorrektur	Ψ scans
T _{min} / T _{max}	0,652 / 0,955
F(000)	1144
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ^2 (F _o ²) + (0,0467P) ² + 0,3745P]
Meßbereich von h, k, l	-1 → 13, -15 → 15, -18 → 18
Zerfall (%)	5,5
Zahl gemessener Reflexe	8892
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	7655
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	5562
Verfeinerte Parameter	307
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0439 / 0,0922
Goof	1,040
Restelektronendichte (e/Å ³)	1,364

Tab. 15: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *trans,mer*-
 $[\text{Re}(\text{NH}_3)\text{I}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]\text{I}_3$.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
Re	0,1910(1)	0,2629(1)	0,2452(1)	34(1)
I(1)	0,2414(1)	0,0379(1)	0,3423(1)	56(1)
I(2)	0,1408(1)	0,4964(1)	0,1701(1)	60(1)
N	0,1893(6)	0,3067(6)	0,3821(5)	49(2)
P(1)	-0,0469(2)	0,2799(2)	0,2924(2)	43(1)
C(11)	-0,1011(7)	0,3195(7)	0,4062(5)	42(2)
C(12)	-0,0934(9)	0,2337(8)	0,4928(6)	54(2)
C(13)	-0,1315(10)	0,2653(10)	0,5788(7)	66(3)
C(14)	-0,1731(11)	0,3807(11)	0,5794(7)	75(3)
C(15)	-0,1801(11)	0,4668(9)	0,4966(7)	71(3)
C(16)	-0,1420(9)	0,4366(8)	0,4090(7)	57(2)
C(17)	-0,1120(9)	0,1510(9)	0,3138(7)	63(3)
C(18)	-0,1570(8)	0,3914(9)	0,2135(6)	66(3)
P(2)	0,1946(2)	0,2121(2)	0,0977(1)	41(1)
C(21)	0,0703(8)	0,1399(8)	0,0947(5)	49(2)
C(22)	-0,0421(9)	0,2031(11)	0,0489(6)	65(3)
C(23)	-0,1383(10)	0,1463(13)	0,0504(7)	77(3)
C(24)	-0,1209(11)	0,0296(14)	0,0954(9)	85(4)
C(25)	-0,0113(11)	-0,0355(11)	0,1393(7)	76(3)
C(26)	0,0818(9)	0,0216(9)	0,1372(7)	58(2)
C(27)	0,3403(8)	0,1106(8)	0,0571(6)	53(2)
C(28)	0,1808(10)	0,3342(9)	-0,0082(6)	65(3)
P(3)	0,4274(2)	0,2549(2)	0,2144(2)	43(1)
C(31)	0,4812(7)	0,2880(7)	0,3109(6)	41(2)
C(32)	0,4831(9)	0,3996(8)	0,3090(7)	56(2)
C(33)	0,5180(10)	0,4237(11)	0,3843(8)	75(3)
C(34)	0,5504(10)	0,3379(13)	0,4626(7)	76(3)
C(35)	0,5477(10)	0,2234(12)	0,4688(7)	76(3)
C(36)	0,5124(9)	0,1988(9)	0,3941(7)	61(2)
C(37)	0,5456(9)	0,1159(9)	0,2058(9)	78(3)
C(38)	0,4857(9)	0,3581(10)	0,1072(6)	66(3)
I(3)	0,5936(1)	0,7699(1)	0,2526(1)	67(1)
I(4)	0,4035(1)	0,7342(1)	0,1524(1)	78(1)
I(5)	0,7730(1)	0,8130(1)	0,3519(1)	115(1)

1.3 *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]

69 mg (0,1 mmol) *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] werden in 40 ml Methanol gelöst. Man fügt eine Lösung von 21 mg (0,15 mmol) MetetrazSNa in 2,5 ml Methanol zu und erhitzt für 30 Min. am Rückfluß. Das Lösungsmittel wird am Vakuum abgezogen und der Rückstand in 10 ml Methylchlorid aufgenommen.



Durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser werden NaCl und überschüssiges MetetrazSNa entfernt, die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und mit 3 ml Isopropanol gemischt. Beim Eindunsten des Gemisches entstehen gelbe Kristalle. Es werden zwei verschiedene Modifikationen gebildet, die zur selben Raumgruppe gehören.

Ausbeute: 51 mg (66,2% d. Th.).

Elementaranalyse:

ber. (für ReC₂₆H₃₆ClN₅P₃S): C 40,7 H 4,8 Cl 4,8 N 9,1 S 4,8%

gef.: C 40,9 H 4,7 Cl 4,7 N 9,1 S 4,7%

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3057 (sch, C-H), 2996 (sch, C-H), 2915 (sch, C-H), 1648, 1485, 1433 (m, C=C), 1376, 1295, 1278, 1264, 1158, 1103, 1054 (m, Re≡N), 949, 911, 846, 744, 711, 696, 679, 488, 431.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7,62 (15H, Multipllett, Phenyl); 3,99 (3H, Dublett, Methyl am Tetrazolatring), 1,89 (18H, Multipllett, Methyl am Phosphoratom).

³¹P-NMR (CDCl₃, ppm): -14,9, -15,2 und -19,5 (3 Isomere, Dubletts verursacht durch Kopplung von P(1) und P(2) mit P(3)); -24,3 (Multipllett, Überlagerung dreier Tripletts, die aus der Kopplung von P(3) mit P(1) und P(2) entstehen); ¹J(³¹P³¹P) = 15,1 Hz.

FAB⁺-MS(m/z, % B, Zuordnung): 788 (4%, M⁺), 730 (10%, [ReN(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]⁺), 650 (100%, [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺), 592 (55%, [ReN(Me₂PhP)₂(MetetrazS)]⁺), 547 (12%, [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺), 512 (80%, [ReNCl(Me₂PhP)₂]⁺).

Tab. 16: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung der beiden Modifikationen von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)].

Verbindung	<i>mer</i> -[ReNCl(Me ₂ PhP) ₃ (MetetrazS)]	
	1. Modifikation	2. Modifikation
Summenformel	ReC ₂₆ H ₃₆ ClN ₅ P ₃ S	
Molmasse (g/mol)	765,22	
Kristallgröße (mm ³)	0,50 · 0,15 · 0,10	0,60 · 0,40 · 0,35
Kristallbeschreibung	gelbes Plättchen	gelber Block
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Gitterkonstanten	a = 8,454(1) Å	a = 11,563(1) Å
	b = 13,833(3) Å	b = 12,394(3) Å
	c = 26,509(3) Å	c = 21,057(7) Å
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	3100,2(7)	3018(1)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	1,639	1,684
Formeleinheiten Z	4	
Meßtemperatur (°C)	20	-65
Strahlung	MoK α	
Meßmethode	ω scans	
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4,253	4,369
Absorptionskorrektur	Ψ scans	
T _{min} / T _{max}	0,697 / 0,997	0,755 / 0,971
F(000)	1520	
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,0560P)^2 + 2,0693P$]	w = 1/[$\sigma^2(F_o^2) + (0,0388P)^2 + 1,3679P$]
Meßbereich von h, k, l	-10 → 10, 0 → 16, -1 → 31	-1 → 14, -1 → 15, -1 → 26
Zerfall (%)	3,3	0,5
Zahl gemessener Reflexe	6051	4587
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5434	4381
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	4972	4243
Verfeinerte Parameter	334	
Flack-Parameter	-0,014(9)	-0,012(5)
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0371 / 0,0874	0,0228 / 0,0571
Goof	1,071	1,085
Restelektronendichte (e/Å ³)	1,466	2,247

Tab. 17: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *mer*-[ReNCl-(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] (1. Modifikation).

	x	y	z	U _(eq)
Re	0,2096(1)	0,9043(1)	0,8644(1)	31(1)
N(1)	0,3398(8)	0,9118(6)	0,8165(3)	47(2)
Cl	0,0207(2)	0,8946(2)	0,9412(1)	46(1)
S(1)	-0,0585(3)	0,9322(2)	0,8253(1)	44(1)
C(2)	-0,0407(10)	0,9305(6)	0,7597(3)	44(2)
N(3)	-0,1631(8)	0,9079(6)	0,7298(3)	49(2)
N(4)	-0,1134(11)	0,9104(7)	0,6816(3)	60(2)
N(5)	0,0333(13)	0,9349(7)	0,6827(3)	73(3)
N(6)	0,0842(11)	0,9479(7)	0,7311(3)	66(3)
C(7)	-0,3237(11)	0,8873(12)	0,7422(5)	87(4)
P(1)	0,2133(3)	1,0804(1)	0,8783(1)	38(1)
C(11)	0,4059(10)	1,1388(6)	0,8848(4)	46(2)
C(12)	0,5203(13)	1,1178(9)	0,8492(5)	69(3)
C(13)	0,6628(15)	1,1656(10)	0,8497(6)	90(4)
C(14)	0,6915(16)	1,2339(9)	0,8866(7)	100(5)
C(15)	0,5802(17)	1,2546(8)	0,9221(6)	89(5)
C(16)	0,4427(14)	1,2063(7)	0,9218(5)	70(3)
C(17)	0,1371(13)	1,1477(7)	0,8247(4)	62(3)
C(18)	0,0943(14)	1,1250(7)	0,9300(4)	65(3)
P(2)	0,1563(3)	0,7325(2)	0,8464(1)	38(1)
C(21)	0,3278(10)	0,6518(6)	0,8444(4)	44(2)
C(22)	0,3484(13)	0,5776(7)	0,8784(4)	62(3)
C(23)	0,4788(18)	0,5194(10)	0,8759(6)	96(5)
C(24)	0,5914(19)	0,5342(12)	0,8400(7)	101(5)
C(25)	0,5717(15)	0,6051(13)	0,8066(5)	90(4)
C(26)	0,4393(13)	0,6648(9)	0,8083(5)	68(3)
C(27)	0,0759(14)	0,7114(8)	0,7838(4)	68(3)
C(28)	0,0116(12)	0,6731(7)	0,8860(5)	61(3)
P(3)	0,4086(3)	0,8671(2)	0,9272(1)	35(1)
C(31)	0,4695(10)	0,9598(6)	0,9733(3)	39(2)
C(32)	0,6194(12)	0,9982(7)	0,9730(4)	56(2)
C(33)	0,6631(14)	1,0613(7)	1,0108(5)	67(3)
C(34)	0,5610(17)	1,0860(8)	1,0489(4)	71(3)
C(35)	0,4113(17)	1,0475(8)	1,0489(4)	65(3)
C(36)	0,3669(13)	0,9847(7)	1,0117(3)	50(2)
C(37)	0,5937(11)	0,8288(8)	0,8999(4)	63(3)
C(38)	0,3573(13)	0,7682(7)	0,9698(3)	51(2)

Tab. 18: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *mer*-[ReNCl-(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] (2. Modifikation).

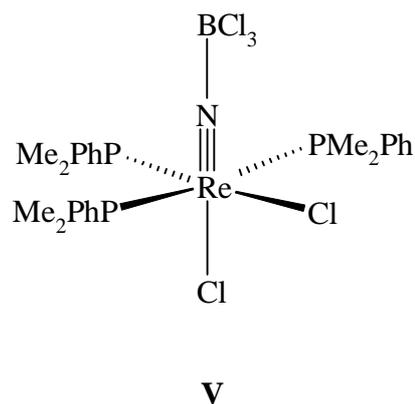
	x	y	z	U _(eq)
Re	0,3456(1)	0,2637(1)	0,3567(1)	18(1)
N(1)	0,2336(3)	0,2707(3)	0,4062(1)	25(1)
Cl	0,5165(1)	0,2376(1)	0,2770(1)	30(1)
S(1)	0,4530(1)	0,4389(1)	0,3681(1)	31(1)
C(2)	0,3715(4)	0,5247(4)	0,4132(2)	31(1)
N(3)	0,3994(4)	0,6311(3)	0,4203(2)	36(1)
N(4)	0,3176(4)	0,6801(4)	0,4577(2)	46(1)
N(5)	0,2455(4)	0,6058(4)	0,4723(2)	57(1)
N(6)	0,2675(4)	0,5110(3)	0,4442(2)	45(1)
C(7)	0,4939(5)	0,6911(4)	0,3959(2)	50(1)
P(1)	0,4707(1)	0,2013(1)	0,4437(1)	22(1)
C(11)	0,4190(4)	0,0860(4)	0,4895(2)	25(1)
C(12)	0,3052(4)	0,0887(4)	0,5121(2)	30(1)
C(13)	0,2653(5)	0,0071(4)	0,5509(2)	37(1)
C(14)	0,3333(5)	-0,0789(4)	0,5664(2)	43(1)
C(15)	0,4459(5)	-0,0820(4)	0,5439(2)	47(1)
C(16)	0,4889(4)	-0,0001(4)	0,5057(2)	37(1)
C(17)	0,4815(4)	0,3013(4)	0,5066(2)	32(1)
C(18)	0,6201(3)	0,1721(4)	0,4247(2)	35(1)
P(2)	0,2369(1)	0,3539(1)	0,2706(1)	24(1)
C(21)	0,0843(4)	0,3188(3)	0,2690(2)	25(1)
C(22)	0,0301(4)	0,2722(4)	0,2163(2)	30(1)
C(23)	-0,0861(4)	0,2470(4)	0,2178(2)	38(1)
C(24)	-0,1508(4)	0,2700(4)	0,2712(2)	44(1)
C(25)	-0,0991(4)	0,3168(5)	0,3230(2)	44(1)
C(26)	0,0172(4)	0,3413(4)	0,3218(2)	36(1)
C(27)	0,2874(4)	0,3377(4)	0,1894(2)	35(1)
C(28)	0,2276(5)	0,5003(4)	0,2761(3)	44(1)
P(3)	0,3035(1)	0,0813(1)	0,3215(1)	22(1)
C(31)	0,1843(4)	0,0168(3)	0,3616(2)	26(1)
C(32)	0,0722(4)	0,0561(3)	0,3519(2)	31(1)
C(33)	-0,0212(5)	0,0091(4)	0,3820(2)	38(1)
C(34)	-0,0065(5)	-0,0784(4)	0,4213(2)	44(1)
C(35)	0,1028(5)	-0,1188(4)	0,4313(2)	44(1)
C(36)	0,1973(4)	-0,0725(4)	0,4020(2)	33(1)
C(37)	0,4236(4)	-0,0130(4)	0,3285(2)	34(1)
C(38)	0,2658(5)	0,0616(4)	0,2382(2)	35(1)

2 Darstellung, spektroskopische und kristallographische Daten der Nitridobrückenverbindungen

2.1 *cis,mer*-[Re(NBCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃]

77 mg (0,1 mmol) *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Man tropft 0,15 ml (0,15 mmol) einer 1M Lösung von Bortrichlorid in Methylenchlorid zu. Es wird ein Farbumschlag nach rot und violett beobachtet. Die Lösung wird 30 Min. gerührt und anschließend mit 25 ml n-Hexan überschichtet. Über Nacht bilden sich an der Phasengrenze violette Kristalle. Sie werden abgesaugt, mit Methanol und Ether gewaschen und getrocknet. Die Substanz zeigt an Luft keine Zersetzung.

Ausbeute: 43 mg (53,6% d. Th.).



Elementaranalyse:

ber. (für ReC ₂₄ H ₃₃ BCl ₄ NP ₃):	C 35,9	H 4,1	Cl 17,7	N 1,7%
gef.:	C 35,8	H 4,0	Cl 17,9	N 1,8%

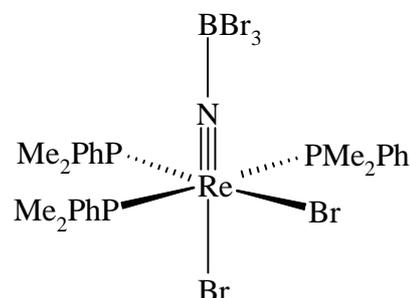
IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 1180 (st, Re \equiv N).

FD-MS (m/z, % B, Zuordnung): 802 (4%, M⁺), 685 (92%, [ReNCl₂(Me₂PhP)₃]⁺), 650 (17%, [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺), 547 (100%, [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺).

Gitterkonstanten: a = 10,131(6) Å, b = 21,78(2) Å, c = 17,277(8) Å, β = 100,30(5)°.

2.2 *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃]

a) 73 mg (0,1 mmol) *cis,mer*-[ReN(NCS)₂(Me₂PhP)₃] werden in 5 ml Methylenchlorid gelöst und mit 0,5 ml (0,5 mmol) einer 1M Bortribromidlösung in Methylenchlorid versetzt. Die ursprünglich gelbe Lösung nimmt dabei sofort eine violette Färbung an. Die Lösung wird mit 5 ml n-Hexan gemischt. Beim langsamen Eindunsten an der Luft entstehen kleine violette Kristallnadeln. Diese



werden abfiltriert, mit n-Hexan und Diethylether gewaschen und getrocknet. Anschließend wird die Substanz in 3 ml Methylenchlorid gelöst und mit 20 ml n-Hexan überschichtet. Es bilden sich violette Kristallblöcke von *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂.

Ausbeute: 49 mg (48% d. Th.).

b) 53 mg (0,1 mmol) Fe(CpBBR₂)₂ werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und zur Lösung 144 mg (0,2 mmol) *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] gegeben. Die Lösung erfährt eine Farbänderung nach rotbraun. Nach 30 Min. Rühren wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert. Nach Überschichten mit n-Hexan bilden sich nach mehreren Tagen einzelne dunkelblaue Plättchen (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂] und einige violette Blöcke *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂.

Ausbeute: <5% d. Th.

Elementaranalyse:

ber. (für ReC _{24,5} H ₃₄ BBr ₅ ClNP ₃):	C 27,5	H 3,2	Cl + Br 40,4	N 1,3%
gef.:	C 27,7	H 3,5	Cl + Br 41,9	N 1,5%

IR (ν_{max}/cm⁻¹): 1165 (st, Re≡N)

FD-MS (m/z, % B, Zuordnung): 775 (10%, [ReNBr₂(Me₂PhP)₃]⁺), 694 (100%, [ReNBr(Me₂PhP)₃]⁺), 637 (63%, [ReNBr₂(Me₂PhP)₂]⁺), 556 (81%, [ReNBr(Me₂PhP)₂]⁺).

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 694 (34%, [ReNBr(Me₂PhP)₃]⁺), 637 (39%, [ReNBr₂(Me₂PhP)₂]⁺), 556 (100%, [ReNBr(Me₂PhP)₂]⁺).

Tab. 19: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *cis,mer*-
 $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$.

Verbindung	<i>cis,mer</i> - $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
Summenformel	$\text{ReC}_{24,5}\text{H}_{34}\text{BBr}_5\text{ClNP}_3$
Molmasse (g/mol)	1067,45
Kristallgröße (mm ³)	0,45 · 0,40 · 0,35
Kristallbeschreibung	violetter Block
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 10,185(2) Å b = 21,715(2) Å c = 17,588(4) Å β = 102,33(2)°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	3800,2(1)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	1,866
Formeleinheiten Z	4
Meßtemperatur (°C)	-65
Strahlung	MoKα
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	8,667
Absorptionskorrektur	Ψ scans
T _{min} / T _{max}	0,618 / 0,962
F(000)	2020
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0554P) ² + 13,3846P]
Meßbereich von h, k, l	-1 → 13, 0 → 27, -22 → 22
Zerfall (%)	3,0
Zahl gemessener Reflexe	9676
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	8278
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	6470
Verfeinerte Parameter	324
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0378 / 0,0962
Goof	1,035
Restelektronendichte (e/Å ³)	1,372

Tab. 20: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *cis,mer*-
 $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3] \cdot 0,5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Re	0,7509(1)	0,8092(1)	0,8615(1)	18(1)
Br(1)	0,7810(1)	0,7607(1)	0,9975(1)	33(1)
Br(2)	0,5338(1)	0,8616(1)	0,8850(1)	28(1)
N	0,8911(5)	0,7793(3)	0,8366(3)	26(1)
B	1,0198(8)	0,7531(4)	0,8210(5)	37(2)
Br(3)	1,1087(1)	0,7034(1)	0,9127(1)	61(1)
Br(4)	0,9810(1)	0,7003(1)	0,7262(1)	56(1)
Br(5)	1,1383(1)	0,8244(1)	0,8040(1)	61(1)
P(1)	0,6839(2)	0,8631(1)	0,7365(1)	25(1)
C(11)	0,7098(7)	0,9458(3)	0,7347(4)	29(1)
C(12)	0,8130(8)	0,9721(4)	0,7040(4)	39(2)
C(13)	0,8312(9)	1,0349(4)	0,7043(5)	47(2)
C(14)	0,7494(9)	1,0739(4)	0,7343(5)	50(2)
C(15)	0,6443(9)	1,0487(4)	0,7645(5)	46(2)
C(16)	0,6249(8)	0,9854(3)	0,7643(4)	36(2)
C(17)	0,7748(9)	0,8330(4)	0,6661(4)	44(2)
C(18)	0,5090(8)	0,8577(4)	0,6843(4)	43(2)
P(2)	0,6061(2)	0,7171(1)	0,8253(1)	25(1)
C(21)	0,5110(6)	0,7069(3)	0,7268(4)	27(1)
C(22)	0,5773(7)	0,6877(3)	0,6692(4)	33(2)
C(23)	0,5072(8)	0,6819(4)	0,5921(4)	42(2)
C(24)	0,3709(8)	0,6962(4)	0,5727(5)	49(2)
C(25)	0,3055(8)	0,7144(4)	0,6298(5)	44(2)
C(26)	0,3740(7)	0,7194(3)	0,7055(4)	34(2)
C(27)	0,7100(8)	0,6485(3)	0,8427(5)	39(2)
C(28)	0,4831(8)	0,7051(4)	0,8854(4)	41(2)
P(3)	0,8813(2)	0,8944(1)	0,9376(1)	23(1)
C(31)	0,8015(6)	0,9343(3)	1,0065(4)	27(1)
C(32)	0,7233(7)	0,9865(3)	0,9831(4)	33(2)
C(33)	0,6706(8)	1,0196(4)	1,0367(5)	44(2)
C(34)	0,6927(9)	1,0012(4)	1,1131(5)	48(2)
C(35)	0,7686(9)	0,9493(4)	1,1366(4)	47(2)
C(36)	0,8230(8)	0,9159(3)	1,0835(4)	36(2)
C(37)	0,9492(7)	0,9563(3)	0,8892(4)	35(2)
C(38)	1,0364(7)	0,8639(3)	0,9967(4)	37(2)
C(40)	0,1439(10)	0,5922(5)	0,1025(6)	71(11)
Cl(41)	0,1929(10)	0,5397(5)	0,1633(6)	111(5)
Cl(42)	0,0044(10)	0,5817(5)	0,0400(6)	167(8)
C(50)	0,4658(10)	0,5304(5)	-0,0164(6)	92(15)
Cl(51)	0,4215(10)	0,4497(5)	0,0080(6)	233(7)

2.3 (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂]

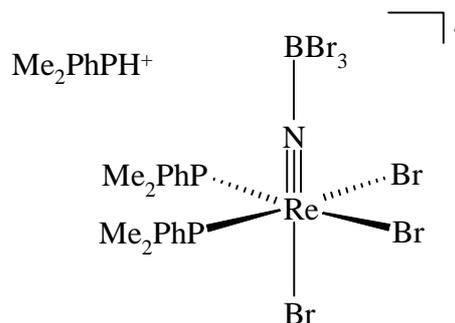
53 mg (0,1 mmol) Fe(CpBBr₂)₂ werden in 10 ml trockenem Methylenchlorid gelöst. Zur Lösung gibt man 144 mg (0,2 mmol) festes *cis,mer*-[ReNBBr₂(Me₂PhP)₃]. Die Lösung erfährt eine Farbänderung nach rotbraun. Nach 30 Min. Rühren wird das Volumen der Lösung auf die Hälfte reduziert. Nach Überschichten mit n-Hexan bilden sich nach mehreren

Tagen, neben einigen violetten Blöcken *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃] · 0,5 CH₂Cl₂, einzelne dunkelblaue Plättchen von (Me₂PhPH)[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂].

Ausbeute: < 5% d.Th.

IR (ν_{max}/cm⁻¹): 2658 (br, schw, H-Brücke), 1164 (st, Re≡N).

Wegen der geringen Substanzmengen konnten keine weiteren Analysen angefertigt werden.



Tab. 21: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von (Me₂PhPH)-
[*fac*-Re(NBBr₃)Br₃(Me₂PhP)₂].

Verbindung	(Me ₂ PhPH)[<i>fac</i> -Re(NBBr ₃)Br ₃ (Me ₂ PhP) ₂]
Summenformel	ReC ₂₄ H ₃₄ BBr ₆ NP ₃
Molmasse (g/mol)	1105,90
Kristallgröße (mm ³)	0,35 · 0,10 · 0,10
Kristallbeschreibung	dunkelblaues Plättchen
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 10,219(1) Å b = 10,299(1) Å c = 16,286(1) Å α = 92,96(1)° β = 99,72(1)° γ = 93,81(1)°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	1682,2(3)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	2,183
Formeleinheiten Z	2
Meßtemperatur (°C)	-65
Strahlung	CuK α
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	16,886
Absorptionskorrektur	Ψ scans
T _{min} / T _{max}	0,336 / 0,970
F(000)	1040
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ^2 (F _o ²)+(0,0999P) ² + 18,8609P]
Meßbereich von h, k, l	-1 → 12, -12 → 12, -19 → 19
Zerfall (%)	1,5
Zahl gemessener Reflexe	6525
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	5471
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	4946
Verfeinerte Parameter	329
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0653 / 0,0962
Goof	1,048
Restelektronendichte (e/Å ³)	3,542

Tab. 22: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Re	0,6537(1)	0,6836(1)	0,7416(1)	38(1)
Br(1)	0,6060(1)	0,7488(1)	0,5892(1)	56(1)
Br(2)	0,8899(1)	0,8060(1)	0,7532(1)	57(1)
Br(3)	0,5715(1)	0,9066(1)	0,7814(1)	54(1)
P(1)	0,7335(3)	0,6566(3)	0,8891(2)	45(1)
C(11)	0,7185(14)	0,7951(12)	0,9609(8)	52(3)
C(12)	0,6174(19)	0,7936(15)	1,0085(10)	76(5)
C(13)	0,605(2)	0,9034(19)	1,0587(11)	94(6)
C(14)	0,690(2)	1,0095(16)	1,0655(10)	82(5)
C(15)	0,7927(18)	1,0130(15)	1,0195(10)	75(4)
C(16)	0,8042(15)	0,9038(12)	0,9658(8)	57(3)
C(17)	0,9067(17)	0,6211(15)	0,9230(9)	70(4)
C(18)	0,6429(18)	0,5223(14)	0,9291(8)	69(4)
P(2)	0,7501(3)	0,4968(3)	0,6827(2)	43(1)
C(21)	0,8329(13)	0,3839(11)	0,7529(7)	46(3)
C(22)	0,9717(13)	0,3923(13)	0,7763(8)	52(3)
C(23)	1,0316(13)	0,3046(14)	0,8280(9)	58(3)
C(24)	0,9554(17)	0,2084(14)	0,8562(10)	68(4)
C(25)	0,8195(16)	0,1971(15)	0,8345(9)	68(4)
C(26)	0,7578(15)	0,2835(13)	0,7831(8)	57(3)
C(27)	0,6210(15)	0,3969(13)	0,6124(9)	61(3)
C(28)	0,8713(16)	0,5372(14)	0,6167(9)	67(4)
N	0,5103(9)	0,5958(7)	0,7442(6)	36(2)
B	0,3691(16)	0,5299(13)	0,7433(10)	53(4)
Br(4)	0,3817(2)	0,3416(1)	0,7708(1)	66(1)
Br(5)	0,2898(2)	0,6252(1)	0,8311(1)	67(1)
Br(6)	0,2630(2)	0,5413(2)	0,6297(1)	70(1)
P(3)	0,2909(4)	0,9248(3)	0,6181(2)	54(1)
C(31)	0,1641(13)	0,8856(11)	0,5280(8)	50(3)
C(32)	0,1871(17)	0,9170(15)	0,4498(10)	69(4)
C(33)	0,0883(17)	0,8748(17)	0,3800(10)	73(4)
C(34)	-0,0270(18)	0,8064(15)	0,3895(10)	71(4)
C(35)	-0,0495(17)	0,7807(14)	0,4670(10)	70(4)
C(36)	0,0463(15)	0,8201(13)	0,5380(10)	63(4)
C(37)	0,3916(18)	1,0695(14)	0,6054(10)	73(4)
C(38)	0,2201(16)	0,9441(18)	0,7095(9)	72(4)

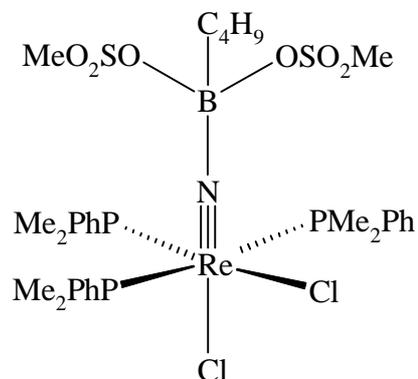
2.4 *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃]

127 mg (0,2 mmol) *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] werden in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und mit 60 mg (0,2 mmol) B(Butyl)(SO₃Me)₂ versetzt. Dabei nimmt die zunächst gelbe Lösung eine intensiv rote Färbung an. Man läßt etwa 30 Minuten rühren und überschichtet dann mit 20 ml trockenem Diethylether. Bei -20°C bilden sich nach einigen Tagen braune blockförmige Kristalle an der Gefäßwand. Die Kristalle werden abgesaugt, mit Diethylether und n-Hexan gewaschen und am Vakuum getrocknet. Die Substanz ist luftempfindlich und die Kristalle verwittern innerhalb kurzer Zeit.

Ausbeute: 51 mg (27% d. Th.).

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3055 (C-H), 3025 (C-H), 2990 (C-H), 2957 (C-H), 2922 (C-H), 2890 (C-H), 2874 (C-H), 2848 (C-H), 1436, 1415, 1337, 1329, 1322, 1194, 1170 oder 1160 (st, Re≡N), 1109, 1058, 1033, 1001, 978, 952, 919, 879, 849, 784, 750, 714, 699, 692, 681, 612, 561, 536, 525, 490, 421.

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 650 (32%, [ReNCl(Me₂PhP)₃]⁺), 547 (61%, [ReNCl₂(Me₂PhP)₂]⁺), 512 (100%, [ReNCl(Me₂PhP)₂]⁺), 409 (17%, [ReNCl₂(Me₂PhP)]⁺).



Tab. 23: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von *cis,mer*-[Re{N-B(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃].

Verbindung	<i>cis,mer</i> -[Re{NB(Butyl)(SO ₃ Me) ₂ }Cl ₂ (Me ₂ PhP) ₃]
Summenformel	ReC ₃₀ H ₄₈ BCl ₂ NO ₆ P ₃ S ₂
Molmasse (g/mol)	943,63
Kristallgröße (mm ³)	0,30 · 0,20 · 0,20
Kristallbeschreibung	brauner Block
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 9,397(5) Å b = 32,103(9) Å c = 13,529(6) Å β = 108,92(4)°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	3861(3)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	1,623
Formeleinheiten Z	4
Meßtemperatur (°C)	-65
Strahlung	MoKα
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	3,558
Absorptionskorrektur	Ψ scans
T _{min} / T _{max}	0,488 / 0,836
F(000)	1896
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ ² (F _o ²)+(0,0272P) ² + 14,7349P]
Meßbereich von h, k, l	-1 → 12, 0 → 43, -18 → 17
Zerfall (%)	0
Zahl gemessener Reflexe	11979
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	10224
Unabhängige Reflexe mit I > 2σ(I)	6233
Verfeinerte Parameter	415
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0503 / 0,0889
Goof	1,005
Restelektronendichte (e/Å ³)	1,935

Tab. 24: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für *cis,mer*-[Re{N-B(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃].

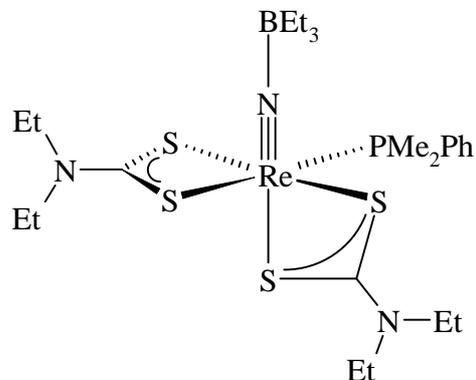
	x	y	z	U _(eq)
Re	0,5381(1)	0,8450(1)	0,1474(1)	21(1)
Cl(1)	0,2653(2)	0,8456(1)	0,1049(1)	34(1)
Cl(2)	0,4968(2)	0,7892(1)	0,0183(1)	32(1)
P(1)	0,8011(2)	0,8334(1)	0,1574(1)	27(1)
C(11)	0,8985(8)	0,7889(2)	0,2306(5)	29(2)
C(12)	1,0048(8)	0,7919(3)	0,3302(6)	37(2)
C(13)	1,0720(9)	0,7563(3)	0,3829(7)	48(2)
C(14)	1,0335(10)	0,7181(3)	0,3403(7)	53(2)
C(15)	0,9319(10)	0,7140(3)	0,2405(7)	44(2)
C(16)	0,8650(9)	0,7493(2)	0,1872(6)	36(2)
C(17)	0,8390(9)	0,8266(2)	0,0347(5)	36(2)
C(18)	0,9220(9)	0,8769(2)	0,2137(6)	40(2)
P(2)	0,4748(2)	0,8925(1)	-0,0055(1)	30(1)
C(21)	0,6195(9)	0,9125(2)	-0,0572(6)	35(2)
C(22)	0,6379(10)	0,8967(3)	-0,1465(6)	45(2)
C(23)	0,7474(13)	0,9120(3)	-0,1834(8)	68(3)
C(24)	0,8435(13)	0,9431(4)	-0,1297(9)	80(4)
C(25)	0,8239(12)	0,9596(3)	-0,0410(8)	68(3)
C(26)	0,7114(11)	0,9447(3)	-0,0039(7)	51(2)
C(27)	0,3879(10)	0,9392(2)	0,0229(6)	42(2)
C(28)	0,3329(10)	0,8721(3)	-0,1193(6)	47(2)
P(3)	0,5210(2)	0,7917(1)	0,2770(1)	25(1)
C(31)	0,4344(8)	0,7434(2)	0,2185(5)	28(2)
C(32)	0,2802(9)	0,7371(2)	0,1891(6)	35(2)
C(33)	0,2174(9)	0,7008(2)	0,1387(6)	39(2)
C(34)	0,3058(10)	0,6712(3)	0,1147(6)	42(2)
C(35)	0,4580(10)	0,6767(2)	0,1431(6)	42(2)
C(36)	0,5220(9)	0,7123(2)	0,1952(6)	38(2)
C(37)	0,6883(8)	0,7759(2)	0,3804(6)	35(2)
C(38)	0,4076(9)	0,8114(2)	0,3522(6)	33(2)
N	0,5897(6)	0,8833(2)	0,2392(4)	26(1)
B	0,6416(10)	0,9187(3)	0,3242(6)	28(2)
O(1)	0,6800(6)	0,9528(2)	0,2581(4)	35(1)
S(1)	0,7530(3)	0,9951(1)	0,2929(2)	45(1)
O(2)	0,8505(8)	0,9934(2)	0,3979(5)	70(2)
O(3)	0,8114(8)	1,0092(2)	0,2133(5)	67(2)
C(1)	0,6032(13)	1,0275(3)	0,2899(9)	75(3)

Fortsetzung Tab. 24.

	x	y	z	$U_{(eq)}$
O(4)	0,7881(6)	0,9036(2)	0,3975(4)	35(1)
S(2)	0,8404(2)	0,8889(1)	0,5108(2)	35(1)
O(5)	0,7227(7)	0,8695(2)	0,5390(5)	59(2)
O(6)	0,9707(8)	0,8642(2)	0,5223(5)	73(2)
C(2)	0,8945(12)	0,9336(3)	0,5835(6)	59(3)
C(3)	0,5163(9)	0,9306(2)	0,3732(6)	37(2)
C(4)	0,3619(9)	0,9415(3)	0,2971(6)	41(2)
C(5)	0,2534(12)	0,9586(3)	0,3479(9)	69(3)
C(6)	0,2255(13)	0,9303(4)	0,4280(9)	81(4)

2.5 [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂]

128 mg (0,2 mmol) [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] werden in 5 ml trockenem Methylenchlorid gelöst und es werden 0,05 ml (0,3 mmol) BEt₃ mit einer Spritze zugesetzt. Dabei findet ein Farbwechsel der Lösung von gelb nach orangerot statt. Nach 30 Min. Rühren wird die Lösung mit 20 ml trockenem n-Hexan überschichtet und auf -20°C gekühlt. Innerhalb von 1-2 Tagen erhält man große, rote Kristalle von [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂]. Das Produkt wird abgesaugt und am Vakuum getrocknet. Sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ist es an Luft instabil und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit.



Das Produkt wird abgesaugt und am Vakuum getrocknet. Sowohl im festen Zustand als auch in Lösung ist es an Luft instabil und zersetzt sich innerhalb kurzer Zeit.

Ausbeute: 139 mg (95% d.Th.).

Elementaranalyse:

ber. (für ReC ₂₄ H ₄₆ BN ₃ PS ₄):	C 34,1	H 4,9	S 20,2	N 6,6%
gef.:	C 34,3	H 5,3	S 20,5	N 6,4%

IR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 2975 (sch, C-H), 2934 (m, C-H), 2896 (m, C-H), 2858 (m, C-H), 2803 (sch, C-H), 1524, 1490, 1457, 1435, 1430, 1379, 1357, 1297, 1276, 1212, 1207, 1146 (m, Re≡N), 1101, 1094, 1077, 1069, 1047, 1001, 993, 939, 907, 845, 836, 799, 779, 745, 715, 695, 681, 668, 488, 432, 427.

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 635 (16%, [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂]⁺), 497 (100%, [ReN(Et₂dtc)₂]⁺), 486 (3%, [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)]⁺).

Tab. 25: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂].

Verbindung	[Re(NBEt ₃)(Me ₂ PhP)(Et ₂ dtc) ₂]
Summenformel	ReC ₂₄ H ₄₆ BN ₃ PS ₄
Molmasse (g/mol)	732,86
Kristallgröße (mm ³)	0,35 · 0,20 · 0,05
Kristallbeschreibung	orangerote Platte
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 8,325(1) Å b = 10,848(2) Å c = 19,083(3) Å α = 104,72(2)° β = 99,39(1)° γ = 93,88(1)°
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	1633,7(4)
ber. Dichte D _c (g/cm ³)	1,490
Formeleinheiten Z	2
Meßtemperatur (°C)	-65
Strahlung	MoK α
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	4,041
Absorptionskorrektur	Ψ scans
T _{min} / T _{max}	0,637 / 0,963
F(000)	740
Wichtungsschema (mit P = (F _o ² + 2F _c ²)/3)	w = 1/[σ^2 (F _o ²)+(0,0327P) ²]
Meßbereich von h, k, l	-10 → 10, -1 → 13, -24 → 23
Zerfall (%)	2,0
Zahl gemessener Reflexe	8260
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	7117
Unabhängige Reflexe mit I > 2 σ (I)	5820
Verfeinerte Parameter	307
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0323 / 0,0635
Goof	1,012
Restelektronendichte (e/Å ³)	0,899

Tab. 26: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Re}(\text{NBEt}_3)(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dte})_2]$.

	x	y	z	$U_{\text{(eq)}}$
Re	0,7866(1)	0,8262(1)	0,7111(1)	31(1)
N(10)	0,8925(4)	0,9687(4)	0,7177(2)	39(1)
B	0,9752(10)	1,1072(6)	0,7285(4)	62(2)
C(21)	0,8169(13)	1,1896(7)	0,7136(4)	121(4)
C(22)	0,7064(13)	1,2063(9)	0,7660(5)	142(4)
C(23)	1,0774(18)	1,1013(9)	0,6646(6)	216(8)
C(24)	1,0691(16)	1,0306(8)	0,6014(5)	165(5)
C(25)	1,0853(11)	1,1537(6)	0,8094(4)	106(3)
C(26)	1,1696(16)	1,2903(7)	0,8270(6)	193(6)
S(1)	0,5217(1)	0,8481(1)	0,6423(1)	45(1)
S(2)	0,7671(1)	0,7006(1)	0,5866(1)	39(1)
C(1)	0,5734(5)	0,7480(4)	0,5662(2)	37(1)
N(1)	0,4762(4)	0,7068(4)	0,5008(2)	42(1)
C(3)	0,3155(6)	0,7527(6)	0,4877(3)	57(1)
C(4)	0,1797(7)	0,6691(6)	0,5027(3)	73(2)
C(5)	0,5263(6)	0,6169(5)	0,4388(2)	52(1)
C(6)	0,6173(8)	0,6863(6)	0,3946(3)	75(2)
S(3)	0,6957(1)	0,8923(1)	0,8298(1)	38(1)
S(4)	0,6452(2)	0,6287(1)	0,7447(1)	44(1)
C(2)	0,6234(5)	0,7385(5)	0,8243(2)	38(1)
N(2)	0,5502(5)	0,7069(4)	0,8755(2)	47(1)
C(7)	0,5219(6)	0,8052(6)	0,9391(3)	60(2)
C(8)	0,6445(10)	0,8213(7)	1,0066(3)	98(3)
C(9)	0,4903(7)	0,5725(6)	0,8689(3)	63(2)
C(10)	0,6129(8)	0,5035(6)	0,9051(4)	80(2)
P	1,0204(1)	0,7339(1)	0,7576(1)	34(1)
C(11)	1,0522(5)	0,7320(5)	0,8538(2)	37(1)
C(12)	1,0493(6)	0,6187(6)	0,8747(3)	53(1)
C(13)	1,0797(7)	0,6202(7)	0,9488(3)	74(2)
C(14)	1,1092(7)	0,7350(9)	1,0015(3)	78(2)
C(15)	1,1102(6)	0,8471(7)	0,9825(3)	65(2)
C(16)	1,0806(6)	0,8470(5)	0,9082(2)	50(1)
C(17)	1,2134(5)	0,8129(6)	0,7515(3)	53(1)
C(18)	1,0336(7)	0,5697(5)	0,7058(3)	56(1)

2.6 $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$

75 mg (0,1 mmol) $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ werden in 3 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren wird eine Lösung aus 51 mg (0,12 mmol) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ in 1 ml Methylenchlorid zugetropft. Dabei kommt es zu einem Farbwechsel von gelb nach rot. Nach 15 Min. Reaktionszeit werden 5 ml n-Hexan zugegeben und man läßt die Lösung langsam eindunsten. Nach 2-3 Tagen erhält man rote, quaderförmige Kristalle von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$. Sie werden abgesaugt und mit n-Hexan und Diethylether gewaschen. Die Kristalle sind über mehrere Tage luftstabil.

Ausbeute: 100 mg (72% d. Th.).

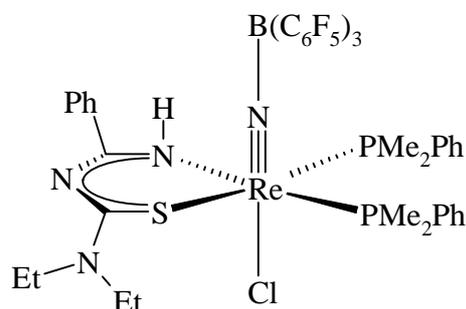
Elementaranalyse:

ber. (für $\text{ReC}_{46}\text{H}_{38}\text{BClF}_{15}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}$):	C 43,9	H 3,0	Cl 2,8	F 22,6	N 4,5	S 2,5%
gef.:	C 44,2	H 3,1	Cl 2,8	F 23,0	N 4,4	S 2,6%

IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3339 (m, N-H), 3058 (sch, C-H), 2978 (m, C-H), 2965 (m, C-H), 2932 (m, C-H), 2922 (m, C-H), 2873 (sch, C-H), 1645 (s, C=N), 1588, 1517, 1503, 1467, 1437, 1428, 1380, 1355, 1302, 1284, 1249, 1210, 1139 (m, $\text{Re}\equiv\text{N}$), 1117, 1094, 1089, 983, 978, 950, 944, 915, 792, 774, 745, 714, 695, 689, 680, 669, 579, 491, 423, 412.

^{11}B -NMR (CDCl_3 , ppm): -3,32 (Singulett).

FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 746 (3%, $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$), 711 (100%, $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$), 608 (88%, $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{HEt}_2\text{tcb})]^+$), 512 (14%, $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$).



Tab. 27: Kristallographische Daten und Parameter der Strukturrechnung von $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5 \text{ Hexan}$.

Verbindung	$[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5 \text{ Hexan}$
Summenformel	$\text{ReC}_{55}\text{H}_{59}\text{BClF}_{15}\text{N}_4\text{P}_2\text{S}$
Molmasse (g/mol)	1387,52
Kristallgröße (mm ³)	0,45 · 0,40 · 0,35
Kristallbeschreibung	roter Block
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	$a = 12,236(2) \text{ \AA}$ $b = 15,364(1) \text{ \AA}$ $c = 17,051(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 85,05(1)^\circ$ $\beta = 69,28(1)^\circ$ $\gamma = 76,16(1)^\circ$
Volumen der Elementarzelle (Å ³)	2911,1(6)
ber. Dichte D_c (g/cm ³)	1,583
Formeleinheiten Z	2
Meßtemperatur (°C)	-65
Strahlung	CuK α
Meßmethode	ω scans
Linearer Absorptionskoeffizient (mm ⁻¹)	6,139
Absorptionskorrektur	DIFABS
T_{\min} / T_{\max}	0,071 / 1,000
F(000)	1390
Wichtungsschema (mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$)	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0537P)^2 + 8,1173P]$
Meßbereich von h, k, l	-1 → 14, -17 → 18, -19 → 20
Zerfall (%)	0
Zahl gemessener Reflexe	11163
Zahl symmetrieunabhängiger Reflexe	9748
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9093
Verfeinerte Parameter	713
R1 (F) / wR2 (F ²)	0,0394 / 0,1055
Goof	1,012
Restelektronendichte (e/Å ³)	2,893

Tab. 28: Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})] \cdot 1,5 \text{ Hexan}$.

	x	y	z	$U_{(\text{eq})}$
Re	0,2164(1)	0,1215(1)	0,1755(1)	23(1)
Cl(1)	0,2568(1)	-0,0057(1)	0,0736(1)	36(1)
N(1)	0,1266(4)	0,1871(3)	0,0966(3)	31(1)
C(2)	0,1604(4)	0,2327(3)	0,0265(3)	31(1)
N(3)	0,2534(4)	0,2708(3)	-0,0029(3)	37(1)
C(4)	0,3405(5)	0,2621(4)	0,0279(3)	37(1)
S(5)	0,3897(1)	0,1712(1)	0,0859(1)	33(1)
C(21)	0,0812(5)	0,2486(4)	-0,0257(3)	36(1)
C(22)	0,0095(5)	0,1911(4)	-0,0243(3)	39(1)
C(23)	-0,0646(5)	0,2084(5)	-0,0716(4)	51(2)
C(24)	-0,0676(6)	0,2838(5)	-0,1216(4)	60(2)
C(25)	0,0026(6)	0,3427(5)	-0,1234(4)	66(2)
C(26)	0,0769(6)	0,3262(4)	-0,0758(4)	51(2)
N(41)	0,4024(4)	0,3270(4)	0,0072(3)	48(1)
C(42)	0,4998(6)	0,3300(5)	0,0378(4)	54(2)
C(43)	0,6188(7)	0,2874(6)	-0,0228(5)	72(2)
C(44)	0,3729(6)	0,4031(5)	-0,0463(4)	63(2)
C(45)	0,2822(7)	0,4815(5)	0,0030(5)	73(2)
N(10)	0,1664(3)	0,1983(2)	0,2538(2)	19(1)
B(10)	0,1030(5)	0,2868(4)	0,3090(4)	30(1)
C(11)	0,0768(4)	0,2708(3)	0,4097(3)	28(1)
C(12)	0,1159(4)	0,1937(3)	0,4497(3)	32(1)
F(12)	0,1778(3)	0,1179(2)	0,4051(2)	40(1)
C(13)	0,0962(5)	0,1873(4)	0,5343(3)	41(1)
F(13)	0,1388(3)	0,1098(2)	0,5679(2)	58(1)
C(14)	0,0331(5)	0,2616(4)	0,5850(3)	44(1)
F(14)	0,0119(4)	0,2565(3)	0,6676(2)	67(1)
C(15)	-0,0079(5)	0,3402(4)	0,5489(3)	41(1)
F(15)	-0,0704(4)	0,4126(2)	0,5967(2)	62(1)
C(16)	0,0157(4)	0,3435(3)	0,4638(3)	35(1)
F(16)	-0,0254(3)	0,4228(2)	0,4323(2)	43(1)
C(31)	0,1977(4)	0,3545(3)	0,2817(3)	25(1)
C(32)	0,3141(4)	0,3215(3)	0,2824(3)	31(1)
F(32)	0,3451(3)	0,2356(2)	0,3062(2)	41(1)
C(33)	0,3991(4)	0,3709(4)	0,2639(3)	35(1)
F(33)	0,5097(3)	0,3331(2)	0,2662(3)	58(1)
C(34)	0,2579(4)	0,4973(3)	0,2433(3)	33(1)
F(34)	0,2298(3)	0,5847(2)	0,2238(2)	45(1)
C(35)	0,3714(4)	0,4602(4)	0,2430(3)	38(1)
F(35)	0,4532(3)	0,5104(2)	0,2239(3)	58(1)
C(36)	0,1739(4)	0,4455(3)	0,2631(3)	28(1)

Fortsetzung Tab. 28.

	x	y	z	U _(eq)
F(36)	0,0641(2)	0,4903(2)	0,2642(2)	36(1)
C(51)	-0,0182(4)	0,3287(3)	0,2854(3)	27(1)
C(52)	-0,0075(4)	0,3655(3)	0,2059(3)	31(1)
F(52)	0,1020(2)	0,3666(2)	0,1501(2)	35(1)
C(53)	-0,1030(5)	0,4070(4)	0,1811(4)	42(1)
F(53)	-0,0843(3)	0,4430(3)	0,1039(2)	59(1)
C(54)	-0,2172(5)	0,4121(4)	0,2364(4)	49(2)
F(54)	-0,3115(3)	0,4531(3)	0,2132(3)	74(1)
C(55)	-0,2346(4)	0,3756(4)	0,3146(4)	45(1)
F(55)	-0,3461(3)	0,3801(3)	0,3694(3)	63(1)
C(56)	-0,1363(4)	0,3351(4)	0,3375(3)	35(1)
F(56)	-0,1625(3)	0,3000(2)	0,4161(2)	44(1)
P(60)	0,0459(1)	0,0485(1)	0,2439(1)	28(1)
C(61)	-0,0715(4)	0,0775(4)	0,1969(3)	35(1)
C(62)	-0,1460(5)	0,1623(4)	0,2075(4)	46(1)
C(63)	-0,2368(5)	0,1841(5)	0,1729(4)	56(2)
C(64)	-0,2527(5)	0,1222(5)	0,1270(4)	51(2)
C(65)	-0,1776(6)	0,0385(4)	0,1135(5)	57(2)
C(66)	-0,0878(6)	0,0161(4)	0,1487(4)	51(2)
C(67)	0,0708(5)	-0,0726(3)	0,2524(4)	37(1)
C(68)	-0,0368(5)	0,0818(4)	0,3529(3)	40(1)
P(70)	0,3723(1)	0,0064(1)	0,2142(1)	28(1)
C(71)	0,3373(4)	-0,0946(3)	0,2721(3)	34(1)
C(72)	0,2850(5)	-0,0935(4)	0,3582(4)	44(1)
C(73)	0,2586(6)	-0,1697(5)	0,4033(5)	60(2)
C(74)	0,2846(7)	-0,2492(5)	0,3615(5)	66(2)
C(75)	0,3362(7)	-0,2519(5)	0,2762(6)	67(2)
C(76)	0,3625(6)	-0,1750(4)	0,2303(4)	49(1)
C(77)	0,5019(5)	-0,0372(4)	0,1230(4)	42(1)
C(78)	0,4447(5)	0,0480(4)	0,2750(4)	39(1)
C(80)	0,5931(9)	0,1734(7)	0,4206(7)	99(3)
C(81)	0,6050(9)	0,0773(7)	0,4367(7)	93(3)
C(82)	0,4974(8)	0,0492(6)	0,4920(6)	81(2)
C(84A)	0,684(3)	0,7914(19)	0,2586(19)	111(9)
C(85A)	0,684(3)	0,684(2)	0,2954(18)	124(10)
C(86A)	0,693(2)	0,6926(17)	0,3831(15)	82(6)
C(87A)	0,666(4)	0,605(2)	0,424(2)	118(10)
C(88A)	0,699(2)	0,5961(17)	0,5063(16)	85(7)
C(89A)	0,6562(16)	0,5046(13)	0,5395(12)	75(5)
C(84B)	0,7276(15)	0,8323(12)	0,2608(11)	77(5)
C(85B)	0,657(3)	0,757(2)	0,2939(19)	124(9)
C(86B)	0,716(5)	0,717(4)	0,343(4)	240(2)
C(87B)	0,653(3)	0,645(3)	0,397(3)	163(14)
C(88B)	0,720(3)	0,591(2)	0,440(3)	153(13)
C(89B)	0,673(4)	0,563(3)	0,514(3)	170(16)

3 Analytik

3.1 Elementaranalysen

Die Bestimmung der Gehalte an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte mikroanalytisch durch Verbrennen in einem Elementar Analyzer, Modell 1104 (Carlo Erba). Um den Schwefelgehalt festzulegen, wurde nach Wagner [47] mit Bariumperchlorat gegen Thorin/Methylenblau titriert. Zur Ermittlung des Chlor-, Brom- und Iodgehalts wurde nach Schöniger [48] aufgeschlossen. Chlor und Brom wurden mit $[\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2]$ gegen Diphenylcarbazon titriert [49]. Iod bestimmt man durch Titration mit Natriumthiosulfat-Lösung gegen Stärke [50]. Der Fluorgehalt wurde durch Titration mit Cer(III)chlorid-Lösung gegen Murexid [51] ermittelt.

3.2 Schwingungsspektren

Die Schwingungsspektren wurden mit den FT-IR-Spektrometern Spectrum 1000 (Perkin-Elmer, Meßbereich $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) und FT205 (Nicolet, Meßbereich $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) aufgenommen. Die Substanzen wurden dazu mit KBr verrieben und vom Gemisch Preßlinge angefertigt.

3.3 Massenspektren

FAB- und FD-Massenspektren wurden mit den Massenspektrometern MAT 711A, modifiziert von AMD-INTECTRA, und TSQ (FINNIGAN) aufgenommen. Als Matrix für die FAB-Massenspektren diente Nitrobenzylalkohol (NBA). Für die FD-Massenspektren wurde eine Lösung der Substanz in Methylenchlorid eingesetzt.

3.4 NMR-Spektren

^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden an einem DRX-250 Spektrometer (Bruker) aufgenommen. Für die ^1H -, ^{13}C - NMR-Spektren diente Tetramethylsilan (TMS) als Primärstandard, für die ^{31}P -NMR-Spektren wurde Phosphorsäure als innerer Standard verwendet.

Die ^{11}B -NMR-Spektren wurden mit einem AVANCE DPX 400 Spektrometer (Bruker) angefertigt. Als externer Standard wurde $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ benutzt.

3.5 Magnetische Messung

Die Messung magnetischer Momente erfolgte mit einem SQUID-Magnetometer der Firma QUANTUM-DESIGN. Apparatur und Meßprinzip sind in der Literatur beschrieben [52]. Im Temperaturbereich von -233 bis $+27^\circ\text{C}$ wurde in Intervallen von jeweils 20°C die magnetische Suszeptibilität gemessen. Es wurde eine diamagnetische Korrektur durch Inkrementabschätzung durchgeführt [53].

3.6 Röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Die Einkristalle wurden entweder durch Eindunsten eines Lösungsmittelgemisches oder durch Überschichten der Reaktionslösung mit anschließender Diffusion gewonnen.

Die Registrierung der Intensitäten aller beschriebenen Verbindungen erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Dazu wurden die Kristalle mit Voltaleff-Fett oder Sekundenkleber auf einem Glasfaden montiert. Anhand von 25 genau vermessenen Reflexen, ließen sich mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzellen bestimmen. Die Messung der Reflexe erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ - oder $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im Beugungswinkelbereich 3 - 27° bzw. 5 - 65° . Symmetrieäquivalente Reflexe wurden gemittelt. Die Anzahl unabhängiger Reflexe wie auch die Anzahl der Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ gehen aus den Tabellen der kristallographischen Daten der einzelnen Messungen hervor.

Mit dem Programm CHECK konnte durch Analyse der systematischen Auslöschungen die Raumgruppe bestimmt werden. Die Strukturen wurden mit der Schweratommethode (Patterson-Synthese mit nachfolgender Phasenerweiterung) mit dem Programm SHELXS97 gelöst. Schrittweise Differenzfouriersynthesen mit dem Programm SHELXL97 ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop und später anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden, wenn möglich, aus der Differenzfourierkarte entnommen oder auf idealisierten Positionen berechnet. In den meisten Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur mit Psi-scans [54] durchgeführt, ansonsten kam eine Absorptionskorrektur nach der DIFABS-Methode [55] zur Anwendung.

Genauere Angaben zur Aufnahme der Einkristalldaten wie auch zu den Strukturrechnungen sind den Tabellen im Experimentellen Teil zu entnehmen.

3.7 Definition von R-Werten und U_{eq}

Der Gütefaktor oder kurz R-Wert R1 (Residual- oder Reliability-Faktor) für eine Verfeinerung gegen F-Werte gibt an, wie gut die Übereinstimmung der gemessenen Intensitätsdaten F_o mit den aufgrund eines vorliegenden Strukturmodells berechneten entsprechenden F_c -Werten ist.

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_o(hkl)| - |F_c(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_o(hkl)|}$$

wR2 ist der gewichtete R-Wert, ein Gütefaktor für die Verfeinerung gegen F^2 -Werte. Im Normalfall ist dieser Wert ca. zwei bis dreimal so groß wie R1. Die exakte Gewichtung w ist in den jeweiligen Tabellen mit den kristallographischen Daten angegeben.

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w_{hkl} \left(F_o^2(hkl) - F_c^2(hkl) \right)^2}{\sum_{hkl} w_{hkl} \left(F_o^2(hkl) \right)^2}}$$

$U_{(eq)}$ ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors (anisotroper Temperaturfaktor) definiert.

$$U_{(eq)} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j$$

3.8 Hinterlegungsdaten

In Ergänzung zu den in dieser Arbeit enthaltenen Tabellen sind folgende Daten verfügbar:

- Ortsparameter aller Atome
- Temperaturparameter der anisotrop verfeinerten Atome
- Interatomare Abstände und Winkel für alle Atome
- Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Die Tabellen sind bei

Prof. Dr. Ulrich Abram
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie
Fabeckstraße 34-36
D-14195 Berlin

hinterlegt und können dort angefordert werden.

Die Daten der vorgestellten und bereits publizierten Verbindungen wurden beim

Cambridge Crystallographic Data Centre
12 Union Road
Cambridge
CB2 1EZ
UK

hinterlegt. Das Material kann dort unter Angabe der in der Publikation angegebenen Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

4 Verwendete Programme

SHELXS97	Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997.
SHELXL97	Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997.
HELENA, PLATON	Programme zur Berechnung an Kristallstrukturen, A.L. Spek, Universität Utrecht, Holland, 1993.
CHECK	Programm zur Raumgruppenbestimmung, Teil des Programmpakets SLSQ, M. Kretschmar, Universität Tübingen, 1998.
SCHAKAL	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, E. Keller, Universität Freiburg, 1992.
C-DESIGN	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, FoBaSoft, 1992.
ISIS-DRAW	Graphik-Programm zur Erstellung chemischer Formelzeichnungen, Version 2.1.4, MDL Information Systems Inc, 1999.
ZORTEP	Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, L. Zsolnai, Universität Heidelberg, 1998.

5 Publikationen

- 1) U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter,

Polyhedron, **1999**, *18*, 831.

Reactions of $[\text{ReNCl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ with Lewis Acids.

Synthesis, Characterization and Structures of $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$, $[\text{Re}(\text{NGaCl}_3)\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{H}_2\text{Et}_2\text{tcb})][\text{GaCl}_4]$ and $[\text{Re}\{\text{NB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{Cl}(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{HEt}_2\text{tcb})]$ ($\text{H}_2\text{Et}_2\text{tcb} = \text{N,N}$ -diethylthiocarbamoylbenzamidine).

- 2) B. Schmidt-Brücken, U. Abram,

Z. Anorg. Allg. Chemie, **2000**, im Druck.

Rheniumkomplexe mit heterocyclischen Thiolen - Synthesen und Strukturen.

E Zusammenfassung

Die vorgelegte Arbeit umfaßt die Darstellung neuer Re(V)-Nitridoverbindungen sowie die Untersuchung des Reaktionsverhaltens der vorgestellten sowie bereits bekannter Re(V)-Nitridokomplexe mit Elektrophilen. Dazu wurden Borverbindungen der Typen BX_3 ($X = Cl, Br$) und BR_3 ($R = C_6F_5, Et$), sowie $[Fe(CpBBR_2)_2]$ eingesetzt.

Abb. 14 zeigt einen Überblick der durchgeführten Synthesen zur Darstellung neuer Nitridoverbindungen und die erhaltenen Produkte.

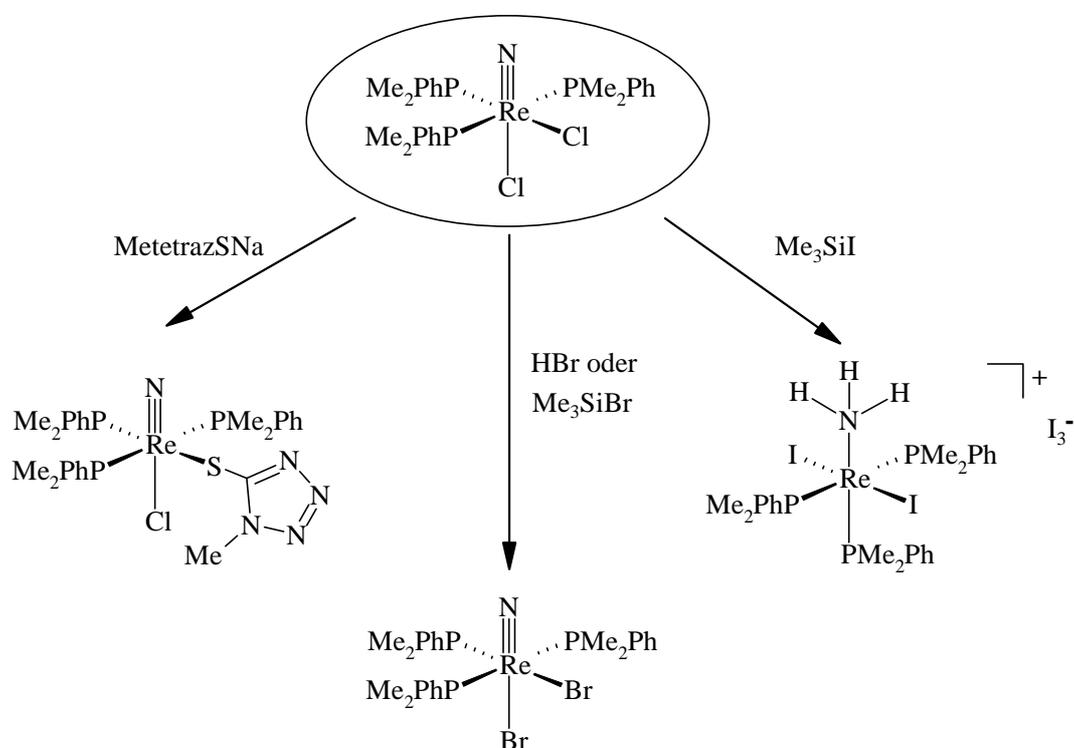


Abb. 14: Überblick über die Synthesen zur Darstellung neuer Nitridokomplexe und die erhaltenen Produkte.

Durch Umsetzung von $cis,mer-[ReNCl_2(Me_2PhP)_3]$ mit wässrigem HBr bzw. Me_3SiBr in Methanol bzw. Methylchlorid gelangt man in guten Ausbeuten zu $cis,mer-[ReNBr_2(Me_2PhP)_3]$. Beim Versuch, auf analoge Weise mit Me_3SiI Chlor gegen Iod zu substituieren, beobachtet man dagegen neben dem erwünschten Austausch eine dreifache Protonierung des Nitridostickstoffatoms zum Ammin-Liganden bei gleichzeitiger Reduktion des Rheniums von

der Oxidationsstufe +V nach +III. Als Produkt erhält man *trans,mer*-[Re(NH₃)I₂(Me₂PhP)₃]I₃. Die Protonen stammen aus der Zersetzung des Lösungsmittels.

Bei der Reaktion von 5-Mercapto-1-methyltetrazolat mit *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] entsteht unabhängig vom verwendeten Überschuß an MetetrazSNa stets das monosubstituierte Produkt *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)]. Dieses kristallisiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen. Wie in allen strukturell charakterisierten Komplexen des heteroaromatischen Liganden koordiniert er einzähnig über das Schwefelatom an das Metall. Überraschend ist, daß der Chloro-Ligand in *cis*-Position zum Nitridoliganden ausgetauscht wird, obwohl die Substitution in *trans*-Stellung zum mehrfach gebundenen Stickstoffatom begünstigt sein sollte.

In den Kristallstrukturen von *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] und *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] findet man kurze Re≡N-Bindungslängen (1,667(6)-1,685(7) Å). In den vorgestellten Nitridoverbindungen sind durch den starken *trans*-Einfluß des terminalen Nitridoliganden die Bindungen zu den Liganden in *trans*-Position zum mehrfach gebundenen Stickstoffatom deutlich verlängert.

Bei den Umsetzungen der Nitridokomplexe mit verschiedenen elektrophilen Borverbindungen zeigt sich der nukleophile Charakter des terminalen Nitridoliganden. Teilweise wird bei der Bildung der Säure-Base-Addukte eine gleichzeitig eintretende Veränderung in der Koordinationssphäre des Rheniums beobachtet. Einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen und die erhaltenen Produkte enthält Abb. 15.

Die Umsetzung von *mer*-[ReNCl(Me₂PhP)₃(MetetrazS)] mit BCl₃ führt zu *cis,mer*-[Re(N-BCl₃)Cl₂(Me₂PhP)₃], das auch schon aus den Umsetzungen von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] [34] und [ReNCl(Me₂PhP)₂(morph tcb)] (morph = Morpholiny, [12]) mit dem Borhalogenid bekannt ist. Es kommt dabei neben der Bildung der Nitridobrücke gleichzeitig zur Substitution des Thiolat-Liganden gegen ein Chloratom.

Die Reaktionen von *cis,mer*-[ReN(NCS)₂(Me₂PhP)₃] mit BBr₃ und *cis,mer*-[ReNBr₂(Me₂PhP)₃] mit [Fe(CpBBr₂)₂] führen beide zu *cis,mer*-[Re(NBBr₃)Br₂(Me₂PhP)₃]. In der zuletzt genannten Umsetzung entsteht das Addukt nur in sehr geringen Ausbeuten. Bei der Reaktion des Bis(isothiocyanato)-Komplexes mit dem Borhalogenid werden, zusätzlich zur Addition am Nitridoliganden, die beiden Pseudohalogeno-Liganden am Rheniumatom gegen Bromatome ausgetauscht.

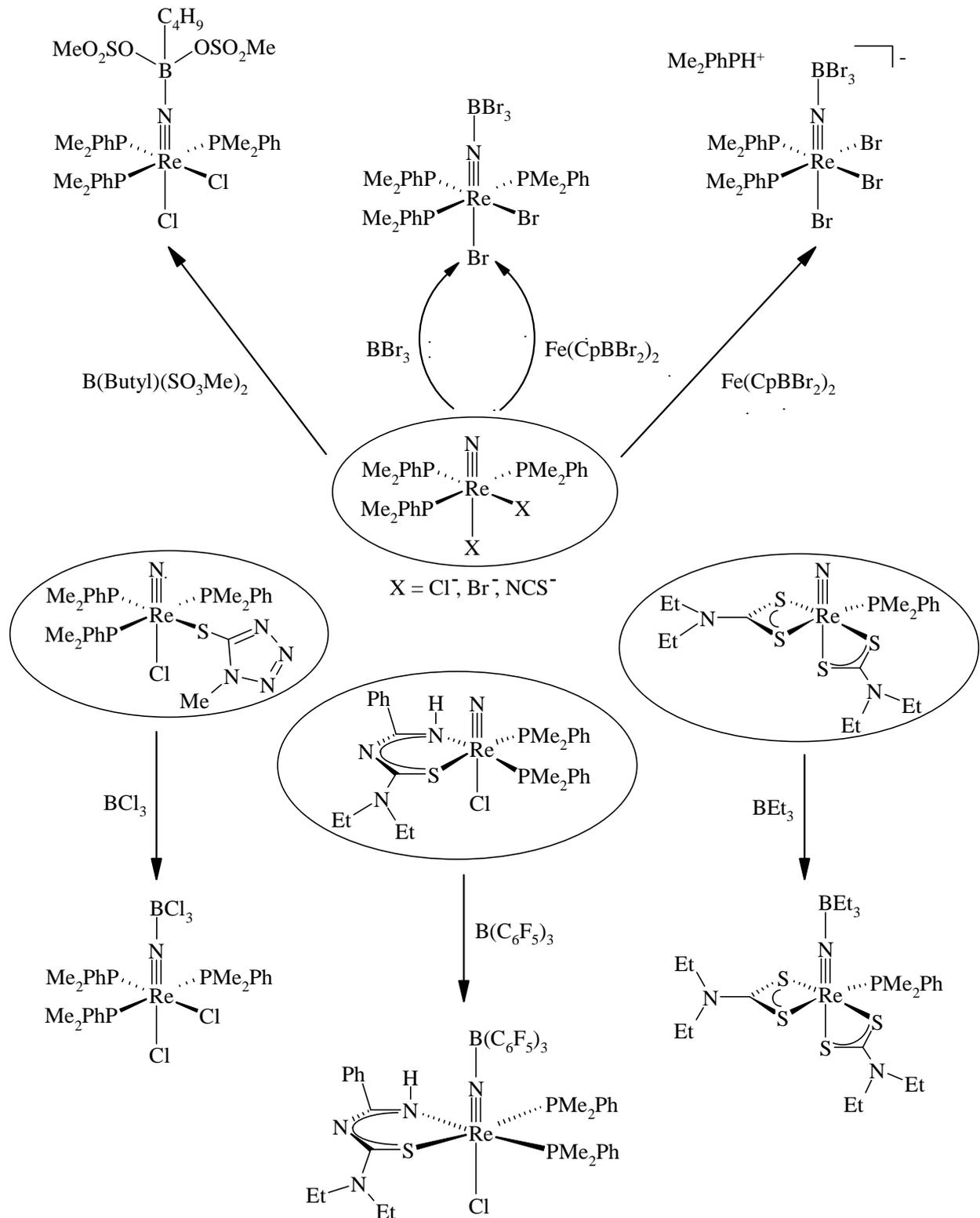


Abb. 15: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen von Nitridokomplexen mit Elektrophilen und die entstehenden Produkte.

Aus der Umsetzung von *cis,mer*- $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ mit $[\text{Fe}(\text{CpBBr}_2)_2]$ läßt sich als zweites Produkt $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ isolieren. Außer der Ausbildung der Nitri-

dobrücke wird die ungewöhnliche Substitution eines Phosphan-Liganden gegen ein Bromatom beobachtet. Als Kation wird ein durch Protonierung des abgespaltenen Phosphanliganden gebildetes Dimethylphenylphosphonium-Ion gefunden. Im Kristallgitter der Verbindung kommt es zur Ausbildung einer asymmetrischen Wasserstoffbrücke zwischen dem Phosphoratom des Kations und einem Bromliganden am Rheniumatom.

Aus den Reaktionen von *cis,mer*-[ReNCl₂(Me₂PhP)₃] mit B(Butyl)(SO₃Me)₂, [ReN(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] mit BEt₃ und [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] mit B(C₆F₅)₃ resultieren die 1:1-Addukte *cis,mer*-[Re{NB(Butyl)(SO₃Me)₂}Cl₂(Me₂PhP)₃], [Re(NBEt₃)(Me₂PhP)(Et₂dtc)₂] und [Re{N-B(C₆F₅)₃}Cl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)]. Für die Umsetzung von [ReNCl(Me₂PhP)₂(HEt₂tcb)] mit Lewis-Säuren ist der Erhalt der Koordinationssphäre ungewöhnlich, denn häufig werden starke Veränderungen beobachtet. Diese reichen von der Protonierung des Chelatliganden bis hin zum Verlust des Halogen- und des Thiocarbamoylbenzamidinat-Liganden [12,35].

Aus den Kristallstrukturdaten der vorgestellten Verbindungen läßt sich eine Abschwächung des *trans*-Einfluß des Nitridoliganden durch die Ausbildung der Nitridobrücke belegen. Die Bindungslängen zu den in *trans*-Position stehenden Liganden sind alle merklich kleiner als in den jeweiligen Nitridokomplexen. Gleichzeitig findet man eine vergleichsweise geringe Verlängerung der Re≡N-Bindung. Eine deutliche Vergrößerung der N–Re–L_{cis}-Winkel, wie sie aus der zunehmenden sterischen Belastung bei der Brückenbildung erwartet wird, ist nicht zu beobachten.

F Literaturverzeichnis

- [1] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, 1119.
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.*, **1992**, 104, 978.
- [3] J. Chatt, J.D. Garforth, N. P. Johnson, G. A. Rowe, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 1012.
- [4] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1632.
- [5] J. Chatt, C.D. Falk, G.J. Leigh, R.J. Paske, *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2288.
- [6] N.P. Johnson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35, 3141.
- [7] W. Jabs, S. Herzog, *Z. Chem.*, **1972**, 12, 268.
- [8] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 231.
- [9] W. Liese, K. Dehnicke, R.D. Rogers, R. Shakir, J.L. Atwood, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1981**, 1062.
- [10] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.*, **1981**, 20.
- [11] G. Rouschias, *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 531.
- [12] S. Ritter, Dissertation, Universität Tübingen, **1994**.
- [13] R. Hübener, U. Abram, J. Strähle, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 216, 223.
- [14] P.J. Blower, J.R. Dilworth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 2305.
- [15] R.J. Doedens, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 204.
- [16] É. Bonfada, U. Abram, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 757.
- [17] U. Abram, E. Schulz Lang, J.R. Dilworth, *Acta Cryst. C*, **1997**, 53, 289.
- [18] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, *Acta Cryst. B*, **1982**, 38, 3081.
- [19] D. Bright, J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, **1969**, 8, 709.
- [20] A.F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, 406.
- [21] R. Cea-Olivares, O.J. Sandoval, G. Espinoza-Perez, C. Silvestru, *Polyhedron*, **1994**, 13, 2809.
- [22] U. Abram, J. Mack, K. Ortner, M. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1011.
- [23] U. Abram, J.R. Dilworth, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 609.
- [24] F.A. Banburry, M.G. Davidson, A. Martin, P.R. Raithby, R. Snaith, K.L. Verhoorevort, D.S. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 1152.
- [25] K.-P. Frank, J. Strähle, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B*, **1980**, 35, 300.
- [26] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, **1980**, 35, 776.

-
- [27] D.V. Griffiths, S.J. Parrott, M. Togrou, J.R. Dilworth, Y. Zheng, S. Ritter, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1409.
- [28] E. Gauch, Dissertation, Universität Tübingen, **1999**.
- [29] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, **1979**, 34, 693.
- [30] A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 1181.
- [31] B. Schmid, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 1429.
- [32] A. Haug, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, 624, 931.
- [33] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, 1, 213.
- [34] R. Dantona, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, **1984**, 39, 733.
- [35] U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter, *Polyhedron*, **1999**, 18, 831.
- [36] J.R. Galsworthy, M.L.H. Green, M. Müller, K. Prout, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 1309.
- [37] L.H. Doerrer, A.J. Graham, M.L.H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 3941.
- [38] J. Chatt, B.T. Heaton, *Chem. Commun.*, **1968**, 274.
- [39] J. Chatt, B.T. Heaton, *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 705.
- [40] W. Kafitz, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1982**, 490, 175.
- [41] K.F. Purcell, R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 88, 919.
- [42] K.F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 247.
- [43] J. Chatt, L.A. Düncouson, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4456.
- [44] L.F. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1956**, 2, 137.
- [45] U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1999**, 625, 839.
- [46] Autorenkollektiv, *Organikum, Organisch Chemisches Grundpraktikum*, 18. berichtigte Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [47] S. Wagner, *Mikrochim. Acta*, **1961**, 19.
- [48] W. Schöniger, *Mikrochim. Acta*, **1959**, 123.
- [49] A. Discherl, F. Erne, *Mikrochim Acta*, **1961**, 866.
- [50] T. Leipert, *Mikrochem. Pregl-Festschrift*, **1929**, 266.
- [51] G. Brunisholz, J. Michod, *Helv. Chim. Acta*, **1957**, 37, 598.
- [52] M.G. Brodbeck, *Dissertation*, Universität Tübingen, **1990**.
- [53] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie, Grundlagen und Anwendung*, 1. Auflage, VCH, Weinheim, **1972**.
- [54] CAD4 Software, Enraf-Nonius, Delft.
- [55] N. Walker, D. Stuart, *Acta Cryst. A*, **1983**, 39, 158.

Meine akademischen Lehrer waren

U. Abram, K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, W. Jäger, G. Jung, S. Kemmler-Sack, W. Koch, D. Krug, N. Kuhn, E. Lindner, H. Mayer, U. Nagel, W. Nakel, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, B. Rieger, V. Schurig, F.F. Seelig, E. Schweda, H.-U. Siehl, Ha. Stegmann, J. Strähle, W. Voelter, H.-D. Wiemhöfer, K.-P. Zeller, C. Ziegler.

Lebenslauf

Burkhard Schmidt-Brücken

- Geburtsdatum: 01.09.1968
- Geburtsort: Heilbronn a. N.
- Schulbildung: 1975-1979 Grundschule in Frommern (Zollernalbkreis)
1979 Gymnasium in Balingen (Zollernalbkreis)
1979-1988 Gymnasium in Herrenberg
1988 Abitur am Andreae-Gymnasium Herrenberg
- 1988-1990 Zivildienst
- April 1990 Beginn des Chemiestudiums an der Eberhard-Karls-Universität
Tübingen
- August 1992 Vordiplom
- Februar 1996 mündliche Diplomprüfung
- März 1996 - Sep. 1996 Diplomarbeit:
Darstellung, spektroskopische Untersuchung und Strukturbestimmung von Rheniumkomplexen mit schwefel- und stickstoffhaltigen Fünf- und Sechsringheterocyclen
- September 1996 Diplom
- Okt. 1996 - März 2000 Dissertation:
Rheniumnitridokomplexe - Darstellung und Reaktionen mit elektrophilen Borverbindungen
- Beide Arbeiten wurden unter der Betreuung von Prof. Dr. U. Abram erstellt. Die Diplomarbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, die Dissertation am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen und am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf e.V. durchgeführt.
- Okt. 1996 - März. 1997 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen.

- April 1997 Wechsel an das Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf e.V.
- Seit April 1997 Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf e.V.
Assistent im Grundpraktikum „Instrumentelle Analytik“ der TU Dresden.
- 1996 und 1998 Forschungsaufenthalte am Paul Scherrer Institut in Villigen, CH, sowie der University of Essex und der University of Oxford, GB.