

**Synthese und Struktur von $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$
und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{VOCl}_2$** **A. Haug und J. Strähle***

Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 16. April 1998.

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Reaktion von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit TaCl_5 ergibt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel verschiedene Produkte. In CH_2Cl_2 wird der Nitridoligand vom Lösungsmittel protoniert. Es entsteht $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3] \cdot [\text{TaCl}_6]$ als luftstabile, rotbraune Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/n$ und $a = 1213,8(3)$; $b = 1358,0(2)$; $c = 2165,9(4)$ pm; $\beta = 92,88(1)^\circ$, $Z = 4$. Das Re-Atom des Kations ist oktaedrisch koordiniert mit den Phosphanliganden in *meridionaler* Anordnung. Der Imidoligand befindet sich in *trans*-Stellung zu einem Cl-Atom mit einem Abstand $\text{Re}-\text{N} = 170,4(4)$ pm. In Toluol wird hingegen der zweikernige

Nitridokomplex $[\text{Re}(\text{NTaCl}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ erhalten. Die Umsetzung von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in Toluol ergibt den Dreikernkomplex $[\text{Re}_2\text{N}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_5] \cdot \text{VCl}_3$, der beim Kristallisieren unter Luftzutritt luftstabile, rotbraune Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{VOCl}_2$ mit der Raumgruppe $P2_1$ und $a = 1519,2(5)$; $b = 1257,1(1)$; $c = 1564,3(6)$ pm; $\beta = 102,86(2)^\circ$, $Z = 2$ bildet. Im Dreikernkomplex liegt eine weitgehend lineare Anordnung $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{V}-\text{N}\equiv\text{Re}$ mit Abständen $\text{Re}-\text{N}$ von 171(2) pm und $\text{V}-\text{N}$ von 209(2) pm vor.

**Synthesis and Structure of $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$
and $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{VOCl}_2$**

Abstract. The products of the reaction of $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ with TaCl_5 are dependent on the solvent. In CH_2Cl_2 the solvent protonates the nitrido ligand to yield $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ as air-stable, reddish brown needles with the space group $P2_1/n$ and $a = 1213.8(3)$, $b = 1358.0(2)$, $c = 2165.9(4)$ pm, $\beta = 92.88(1)^\circ$, $Z = 4$. The Re atom of the cation exhibits an octahedral coordination with the phosphine ligands in *meridional* arrangement. The imido ligand is in *trans*-position to a Cl atom with a distance $\text{Re}-\text{N} = 170.4(4)$ pm. When the reaction is carried out in toluene the dinuclear nitrido complex $[\text{Re}(\text{NTaCl}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ is obtained instead. The reaction of $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ with $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in toluene affords the threenuclear complex

$[\text{Re}_2\text{N}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{VCl}_3$, which upon crystallization at air gives air-stable, reddish-brown crystals of $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}]_2\text{VOCl}_2$. They crystallize in the monoclinic space group $P2_1$ with $a = 1519.2(5)$, $b = 1257.1(1)$, $c = 1564.3(6)$ pm, $\beta = 102.86(2)^\circ$, and $Z = 2$. The threenuclear complex shows an almost linear arrangement $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{V}-\text{N}\equiv\text{Re}$ with distances $\text{Re}-\text{N}$ 171(2) pm and $\text{V}-\text{N}$ of 209(2) pm.

Keywords: Rhenium(V) imido complex; Rhenium(V) nitrido complex; Nitrido bridge between Re and V; Crystal structures; Magnetic properties

* Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. J. Strähle
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18
D-72076 Tübingen
Fax: (49) 70 71 29 24 36
E-mail: joachim.straehle@uni-tuebingen.de

Einleitung

Komplexe mit terminalen Nitridoliganden weisen nukleophile Eigenschaften auf, die zum Aufbau von Nitridobrücken zu elektrophilen Zentren genutzt werden können [1, 2]. Besonders ausgeprägt sind die nukleophilen Eigenschaften beim Rhenium(V)-Nitridokomplex $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [3, 4], dessen Reaktivi-

tät gegenüber Lewis-Säuren schon mehrfach untersucht wurde [5–10]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Reaktionen von $\text{ReNCl}_2 \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit TaCl_5 und $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von
 $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ (**1**),
 $\text{Re}(\text{NTaCl}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (**2**),
 $[\text{Re}_2\text{N}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{VCl}_3$ (**3**)
 und $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{VOCl}_2$ (**4**)

Die Reaktion von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit TaCl_5 nimmt in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel einen unterschiedlichen Verlauf. In CH_2Cl_2 oder CHCl_3 wird der Nitridoligand protoniert und es bildet sich $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ (**1**) als luftstabile rotbraune Verbindung. Zum Beweis, daß das dabei addierte Molekül HCl nicht aus einer möglichen Hydrolyse von TaCl_5 resultiert, sondern durch Zersetzung des Lösungsmittels erzeugt wird, haben wir die Reaktion in CDCl_3 durchgeführt und $[\text{Re}(\text{ND})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ erhalten. In reinem Toluol entsteht hingegen der Zweikernkomplex $[\text{Re}(\text{NTaCl}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]$ (**2**) mit einer Nitridobrücke zwischen Rhenium und Tantal.

Im IR-Spektrum von **1** liegt die NH -Valenzschwingung bei 3130 cm^{-1} . Im deuterierten Komplex findet man stattdessen $\nu(\text{ND})$ im erwarteten Bereich bei 2356 cm^{-1} als mittelstarke Absorption. Die Re-N -Valenzschwingung, die im Edukt $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ bei 1061 cm^{-1} auftritt [3], wird durch die Protonierung um etwa 60 Wellenzahlen zu kleineren Werten verschoben. Man findet eine aufgespaltene Bande bei $1000/1006\text{ cm}^{-1}$. Entsprechend der O_h -Symmetrie des Anions zeigt das IR-Spektrum nur die Ta-Cl -Valenzschwingung der Rasse F_{1u} als sehr starke Absorption bei 322 cm^{-1} . $\nu(\text{Re-Cl})$ tritt bei 282 cm^{-1} auf.

Im FD-Massenspektrum von **1** werden keine Fragmente mit einem protonierten Nitridoliganden nachgewiesen. Offensichtlich wird das Proton leicht abgespalten. Als stärkste Signale findet man $[\text{ReNCl}_2 \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (15%), $[\text{ReNCl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (100%) und $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ (80%). Das Anion TaCl_6^- wird im FAB^- -Massenspektrum bei $m/z = 393$ als stärkstes Signal beobachtet.

1 ist diamagnetisch mit $\chi_{\text{mol}} = -431 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$. Somit sind die beiden d-Elektronen des Re^{V} -Zentrums gepaart, wie dies beim Vorliegen einer Re-N -Dreifachbindung zu erwarten ist, da für die freien d-Elektronen nur ein Orbital verfügbar ist.

2 fällt bei der Darstellung aus der Toluol-Lösung als rotbraunes, mikrokristallines Pulver aus, das an Luft weitgehend stabil ist. Im IR-Spektrum wird die Re-N -Valenzschwingung bei 1034 cm^{-1} registriert. Sie

ist damit gegenüber der entsprechenden Schwingung des Edukts (1061 cm^{-1} [3]) nur gering langwellig verschoben. Aufgrund der lokalen Symmetrie C_{4v} am Tantalatom erwartet man drei Ta-Cl -Valenzschwingungen mit den Rassen 2A_1 und E . Sie werden bei $340(\text{st})$, $328(\text{sst})$ und $301\text{ cm}^{-1}(\text{m})$ beobachtet. $\nu(\text{Re-Cl})$ ist mit 279 cm^{-1} gegenüber der entsprechenden Schwingung des Edukts nicht wesentlich verschoben.

Das FD-Massenspektrum von **2** belegt die leichte Spaltbarkeit der Nitridobrücke. Man findet Massen, die dem Komplexteil $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (15%) oder den daraus resultierenden Fragmenten $[\text{ReNCl} \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (100%) und $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ (3%) zugeordnet werden können.

2 ist diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}} = -519 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$. Dementsprechend sind die zwei freien d-Elektronen des Re^{V} -Zentrums wie bei **1** gepaart.

Bei der Reaktion von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ in Toluol erhält man nach dem Abziehen des Lösungsmittels eine sehr luftempfindliche rotbraune Verbindung, deren Elementaranalyse auf die Zusammensetzung $[\text{Re}_2\text{N}_2\text{Cl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_5]\text{VCl}_3$ (**3**) führt. Die Verbindung ist paramagnetisch mit einem magnetischen Moment von $\mu_{\text{exp.}} = 2,98\text{ B.M.}$ bei 300 K . Unter der Annahme, daß die freien Elektronen am Re^{V} -Zentrum gepaart vorliegen, ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit der Erwartung für die zwei ungepaarten Elektronen am dreiwertigen Vanadium.

An Luft wird **3** leicht oxidiert. Wir beobachten die Oxidation auch bei der Kristallisation aus der Mutterlauge. Es bilden sich luftstabile, rotbraune Kristalle von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{VOCl}_2$ (**4**). Die Messung der magnetischen Eigenschaften der Kristalle von **4** ergibt nun ein gegenüber dem Wert von **3** reduziertes magnetisches Moment von $\mu_{\text{exp.}} = 2,08\text{ B.M.}$ bei 300 K . Es kommt dem theoretischen Wert für ein ungepaartes Elektron ($1,73\text{ B.M.}$), wie es für Vanadium(IV) zu erwarten ist, nahe. Bei der Auswertung wurde der Komplexteil VOCl_2 nach der Inkrementmethode nach *Klemm* [11] berücksichtigt, während für $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, das als Substanz einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $\chi_{\text{mol}} = +180 \cdot 10^{-6}\text{ emu/mol}$ zeigt, der experimentelle Wert eingesetzt wurde.

Im IR-Spektrum von **4** tritt $\nu(\text{Re-N})$ bei 1054 cm^{-1} (sst) auf. $\nu(\text{V-O})$ wird bei 1002 cm^{-1} (st) registriert. Die V-Cl -Schwingungen ordnen wir mittelstarken Absorptionen bei 425 und 434 cm^{-1} zu, während $\nu(\text{Re-Cl})$ bei 275 cm^{-1} liegt.

Das FD-Massenspektrum zeigt als intensivstes Signal den Rheniumnitrido-Komplexteil $[\text{ReNCl}_2 \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$, sowie dessen Fragmente $[\text{ReNCl} \cdot (\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ mit 15% und $[\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]^+$ mit 10%. Höhere Massen, die auf eine intakte Nitridobrücke hinweisen, werden nicht beobachtet.

Diskussion der Strukturen
 von $[Re(NH)Cl_2(PMe_2Ph)_3][TaCl_6]$ (**1**)
 und $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re\equiv N]_2VOCl_2$ (**4**)

Die Kristalldaten der Verbindungen **1** und **4** sind in Tabelle 1 angegeben. Ausgewählte Abstände und Winkel in **1** und **4** findet man in den Tabellen 2 und 3.

Die Kristallstruktur von **1** ist aus $[Re(NH)Cl_2 \cdot (PMe_2Ph)_3]^+$ -Kationen und $[TaCl_6]^-$ -Anionen aufgebaut. Kation und Anion sind über eine schwache N-H...Cl-Wasserstoffbrücke mit einem Abstand N-Cl4 = 322,9(4) pm verknüpft (Abb. 1). Im Komplexkation ist die Anordnung der Liganden gegenüber der Konfiguration des Edukts $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ [12] unverändert. Demnach sind die Phosphanliganden *meridional* koordiniert und die Imidogruppe befindet sich in *trans*-Stellung zu einem Cl-Atom. Der Re-N-Abstand ist mit 170,4(4) pm gegenüber der Bindungslänge von 166,0(8) pm im Edukt [12] nur gering verlängert. Die Protonierung des Nitridoliganden wirkt sich jedoch stark auf den Transeinfluß aus. Im Komplex-

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/pm in **1** (Standardabweichungen in Klammern)

Re-N	170,4(4)	Ta-Cl3	233,4(2)
Re-Cl1	241,3(1)	Ta-Cl4	237,8(1)
Re-Cl2	240,4(1)	Ta-Cl5	233,5(2)
Re-P1	248,7(2)	Ta-Cl6	233,0(2)
Re-P2	249,1(1)	Ta-Cl7	232,9(1)
Re-P3	243,5(1)	Ta-Cl8	233,9(2)

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel in **4** (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen in pm					
Re1-N1	172(2)	Re2-N2	169(2)	V-N1	207(2)
Re1-Cl1	252,9(8)	Re2-Cl3	252,8(7)	V-N2	211(2)
Re1-Cl2	244,2(8)	Re2-Cl4	245,2(9)	V-O	155(3)
Re1-P1	244,6(7)	Re2-P4	248,6(10)	V-Cl5	229,2(11)
Re1-P2	247,5(9)	Re2-P5	242,4(9)	V-Cl6	229,3(9)
Re1-P3	247,3(10)	Re2-P6	246,4(11)		
Bindungswinkel in Grad					
Re1-N1-V	171(2)	Re2-N2-V	172(2)	N1-V-N2	167,2(12)

Tabelle 1 Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen von **1** und **4**

Verbindung	$[Re(NH)Cl_2(PMe_2Ph)_3][TaCl_6]$ (1)	$[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]_2VOCl_2$ (4)
Formel	$C_{24}H_{34}NCl_8P_3ReTa$	$C_{48}H_{66}N_2Cl_6OP_6Re_2V$
Molmasse/g · mol ⁻¹	1080,18	1508,89
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1$
Gitterkonstanten/pm bzw. Grad	<i>a</i>	1519,2(5)
	<i>b</i>	1257,1(1)
	<i>c</i>	1564,3(6)
	β	102,86(2)
Zellvolumen/pm ³	<i>V</i>	$2912 \cdot 10^6$
Formeleinheiten	<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte/g · cm ⁻³	ρ_x	1,721
Meßtemperatur/K		208
F(000)		1482
Strahlung	MoK α	MoK α
Absorptionskoeffizient/cm ⁻¹	μ	47,79
Kristallgröße/mm ³		0,15 × 0,15 × 0,10
Diffraktometer	CAD4 [20]	CAD4 [20]
Meßmethode	ω -Scans	ω -Scans
Meßbereich	θ	3–27°
	h, k, l	–1 → 19, 0 → 16, –19 → 19
Zahl gemessener Reflexe		9589
Zahl unabhängiger Reflexe		7744; $R_{int} = 0,030$
Zahl unabhängiger Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$		6661
Intensitätsabnahme		1,5%
Strukturlösung	Direkte Methoden [21]	Direkte Methoden [21]
Verfeinerung	Alle Atome außer H-Atome mit anisotropen Temperaturparametern [22] berechnet	Re-, V-, P- und Cl-Atome mit anisotropen Temperaturparametern [22] berechnet
H-Atomlagen		berechnet
Verfeinerte Parameter		340
Gewichtsschema	<i>w</i>	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1646 P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Absorptionskorrektur;		DIFABS [24]; 1,000; 0,392
T_{max}, T_{min}		
Gütefaktoren	<i>R</i>	0,080
	<i>wR2</i>	0,211
GooF		1,043
Flack-Parameter		–0,01
Hinterlegungsnummer ¹⁾		CSD-408548

¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern angefordert werden.

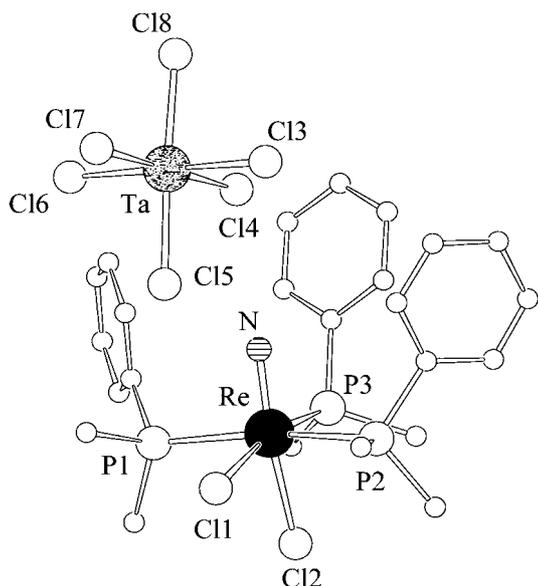


Abb. 1 Struktur von $[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_5]$ (**1**) [25]

kation sind die beiden Re–Cl–Abstände nahezu identisch (Tab. 2), während im $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ zwischen *cis*- und *trans*-ständigem Re–Cl–Abstand ein Unterschied von 19 pm auftritt und das Cl–Atom in *trans*-Stellung dementsprechend deutlich schwächer gebunden ist.

Das Anion $[\text{TaCl}_6]^-$ zeigt aufgrund der Wechselwirkung zum Imidoliganden eine geringe Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie. Der Ta–Cl–Abstand zum Atom Cl4, das an der H–Brücke beteiligt ist, ist mit 237,8(1) pm gegenüber den anderen Bindungslängen, die im engen Bereich zwischen 232,9(1) und 233,9(2) pm liegen, etwas aufgeweitet. Insgesamt gesehen sind die Abstände jedoch in guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten im $\text{Na}[\text{TaCl}_6]$ [13], die 225,6(1) bis 246,8(1) pm betragen.

Im heteronuklearen Dreikernkomplex **4** koordinieren zwei Moleküle $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit ihren Nitridoliganden an eine trigonal-planare VOCl_2 -Gruppe. Dabei resultiert eine gestreckte Anordnung $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{V}-\text{N}\equiv\text{Re}$ mit Bindungswinkeln Re–N–V von 171(2) und 172(2)° sowie N–V–N von 167(1)°. Für das zentrale Vanadiumatom ergibt sich dabei eine trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 2). Die beiden Re–Atome sind oktaedrisch koordiniert. Die Ligandenanordnung ist auch hier gegenüber der Konfiguration des Edukts unverändert. Die Re–N–Abstände von 169(2) und 172(2) pm sind durch die Koordination der Nitridoliganden an das Vanadiumatom nur gering aufgeweitet. Sie liegen aber noch im Erwartungsbereich für Dreifachbindungen [1, 2]. Die V–N–Abstände entsprechen mit 207(2) und 211(2) pm koordinativen Einfachbindungen. Vergleichbare Abstände werden mit 217(2) und 218(2) pm im $\text{VOCl}_2(\text{NMe}_3)_2$

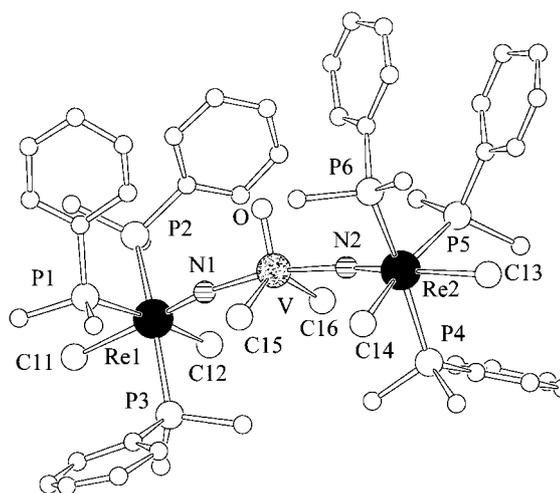


Abb. 2 Struktur von $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{Re}\equiv\text{N}]_2\text{VOCl}_2$ (**4**) [25]

[14] gefunden, in dem das Vanadiumatom ebenfalls trigonal-bipyramidal mit den Aminliganden in axialer Position koordiniert ist.

Durch die Ausbildung der Nitridobrücken wird der Transeinfluß der Nitridoliganden abgeschwächt. Der Unterschied zwischen den Abständen zu den *cis*- und *trans*-ständigen Cl–Atomen beträgt nur noch ca. 8 pm. Der kurze Abstand V–O = 155(3) pm ist vergleichbar mit den Abständen im VOCl_3 [15, 16] und im $[\text{VOCl}_4]^-$ [17]. Er kann mit einer Dreifachbindung interpretiert werden.

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden, sofern nicht anders beschrieben, unter Schutzgas mit zuvor getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [2, 3], $\text{VCl}_3(\text{THF})_3$ [18] und TaCl_5 [19] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

$[\text{Re}(\text{NH})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ (**1**). Zu einer Suspension von 130 mg TaCl_5 (0,36 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 gibt man 250 mg $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (0,36 mmol). Man erhält eine intensiv rotbraune Lösung, die noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach Abkühlen auf -30°C entstehen luftstabile rotbraune Kristalle von **1** in 80% Ausbeute. Bei Verwendung von CDCl_3 als Lösungsmittel wird die deuterierte Verbindung $[\text{Re}(\text{ND})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{TaCl}_6]$ erhalten. Analysen für $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{NCl}_8\text{P}_3\text{ReTa}$ (1080,18): C 28,6 (ber. 26,7), H 3,4 (3,2), N 1,4 (1,3), Cl 27,2 (26,3)%.

$\text{Re}(\text{NTaCl}_5)\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (**2**). Zu einer Lösung von 130 mg TaCl_5 (0,36 mmol) in 40 ml Toluol gibt man 250 mg $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (0,36 mmol). Die anfangs grüne Lösung färbt sich allmählich gelbbraun und **2** fällt als rötlich-braunes, mikrokristallines Pulver aus. Das Produkt wird abgefrittet, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 70%.

Analysen für $\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{NCl}_7\text{P}_3\text{ReTa}$ (1043,78): C 28,2 (ber. 27,6), H 3,2 (3,2), N 1,2 (1,3), Cl 24,1 (23,8)%.

$[Re_2N_2Cl_4(PMe_2Ph)_5]VCl_3$ (**3**) und $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]_2 \cdot VOCl_2$ (**4**). Zu einer Lösung von 45 mg $VCl_3(THF)_3$ (0,12 mmol) in 10 ml Toluol gibt man 250 mg $ReNCl_2 \cdot (PMe_2Ph)_3$ (0,36 mg). Die Lösung färbt sich sofort intensiv rotbraun. Man rührt noch 3 h bei Raumtemperatur und engt dann das Lösungsmittel ein. Dabei fällt **3** als luftempfindliches, rotbraunes Pulver aus.

Läßt man hingegen die Reaktionslösung mehrere Tage im Kühlschrank stehen, so bilden sich luftstabile, rotbraune Kristalle von **4** in etwa 30% Ausbeute.

Analysen für $C_{40}H_{55}N_2Cl_7P_5Re_2V$ (**3**) (1390,28): C 33,7 (ber. 34,6), H 4,0 (4,0), N 2,0 (2,0), Cl 18,0 (17,9)%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Literatur

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 413.
- [2] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 955.
- [3] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2288.
- [4] J. Chatt, J. D. Garford, N. P. Johnson, G. A. Rowe, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 110.
- [5] J. Chatt, B. T. Heaton, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 705.
- [6] R. Dantona, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39 b, 733.
- [7] G. Beuter, U. Englert, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43 b, 145.
- [8] B. Schmid, E. Schweda, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1111.
- [9] B. Schmid, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1429.
- [10] A. Haug, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 931.
- [11] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie, Grundlagen und Anwendungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [12] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, *Acta Crystallogr.* **1982**, B 38, 3081.
- [13] H. Henke, *Z. Kristallogr.* **1992**, 198, 1.
- [14] J. E. Drake, J. Vekris, J. S. Wood, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1000.
- [15] H. Oberhammer, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1975**, 30 a, 296.
- [16] J. Galy, R. Enjalbert, G. Jugie, J. Strähle, *J. Solid State Chem.* **1983**, 47, 143.
- [17] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35 b, 522.
- [18] L. E. Manzer, *Inorg. Synth.* **1982**, 21, 135.
- [19] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Band 3, F. Enke, Stuttgart 1981.
- [20] Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Crystallogr.* **1990**, A 46, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL93, *FORTTRAN-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen 1993.
- [23] B. A. Frenz, Fa. Enraf-Nonius, Strukturbestimmungspaket VAXSDP, Version 3.0, Delft 1986.
- [24] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A 39, 158.
- [25] E. Keller, SCHAKAL'92, *Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg 1992.