

Artikel

Synthese, Struktur und Photolyse von Isocyanatokomplexen des Rheniums

É. Bonfada*

Santa Maria/Brasilien, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria

U. Abram

Dresden, Institut für Analytische Chemie der Technischen Universität

J. Strähle

Tübingen, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1997.

Professor Georg Brauer zum 90. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Der Re^{III} -Isocyanatokomplex $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ entsteht bei der Reaktion von $\text{ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit einem Überschuß an NaOCN in EtOH. Er kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 991,8(6)$, $b = 1180,7(6)$, $c = 1348,8(5)$ pm, $\alpha = 89,85(1)^\circ$, $\beta = 94,12(1)^\circ$, $\gamma = 111,56(1)^\circ$, $Z = 2$. Im Einkernkomplex mit einer oktaedrischen Koordination der Re-Atome nehmen die Phosphan- und die Isocyanatoliganden eine meridionale Anordnung ein. Bei Anwendung eines Unterschusses an NaOCN bildet sich $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ zugleich wird ein Teil des Edukts zu $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}_3$ isomerisiert. Der Monoisocyanatokomplex bildet monokline Kristalle in der Raumgruppe $P2_1/n$ und $a = 1467,5(7)$, $b = 1310,6(7)$, $c = 1603,2(8)$ pm, $\beta = 112,08(1)^\circ$, $Z = 4$. Der Isocyanatoligand befindet sich in *trans*-Stellung zu einem Cl-Atom, die Phosphanliganden sind meridional angeordnet.

$[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{EtOH}$ kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe $P6_3/m$ mit $a = 1332,6(2)$, $c = 2300,1(7)$ pm, $Z = 2$. Das zweikernige Komplexkation besetzt mit seinem Zentrum eine spezielle Lage mit der Symmetrie C_{3h} . Bei der Photolyse von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit UV-Strahlung wird die Isocyanatogruppe unter Freisetzung von CO und Bildung des Nitridokomplexes $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ gespalten. $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ entsteht bei der Reaktion von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit NaOCN . Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 943,0(3)$, $b = 2635,2(4)$, $c = 1212,6(5)$ pm, $\beta = 109,88(1)^\circ$, $Z = 4$. Im Nitridokomplex nehmen die Phosphanliganden wie im Edukt eine meridionale Stellung ein. Der Nitridoligand befindet sich in *trans*-Stellung zu einer Isocyanatogruppe. Der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Abstand beträgt $165,9(6)$ pm.

Synthesis, Structure, and Photolysis of Isocyanato Complexes of Rhenium

Abstract. The Re^{III} isocyanato complex $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ yields from the reaction of $\text{ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ with an excess of NaOCN in EtOH. It crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with $a = 991.8(6)$, $b = 1180.7(6)$, $c = 1348.8(5)$ pm, $\alpha = 89.85(1)^\circ$, $\beta = 94.12(1)^\circ$, $\gamma = 111.56(1)^\circ$, $Z = 2$. In the mononuclear complex with an octahedral coordination of the Re atoms the phosphine and isocyanato ligands exhibit a meridional arrangement. By using a deficient amount of NaOCN the mono isocyanato complex $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ is formed, and part

of the educt is transformed to its isomer $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}_3$. The mono isocyanato complex forms monoclinic crystals with the space group $P2_1/n$ and $a = 1467.5(7)$, $b = 1310.6(7)$, $c = 1603.2(8)$ pm, $\beta = 112.08(1)^\circ$, $Z = 4$. The isocyanato ligand is in *trans* position to a Cl atom, and the phosphine ligands are coordinated in a meridional arrangement. $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}(\mu\text{-Cl})_3\text{Re}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{EtOH}$ crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/m$ with $a = 1332.6(2)$, $c = 2300.1(7)$ pm, $Z = 2$. The dinuclear complex cation occupies with its center a special position with the symmetry C_{3h} . Photolysis of $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ results in the cleavage of the isocyanato ligand with release of CO and formation of the nitrido complex $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. The reaction of $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ with NaOCN affords the complex $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. It crystallizes in the space group $P2_1/n$ with $a = 943.0(3)$, $b = 2635.2(4)$, $c = 1212.6(5)$ pm, $\beta = 109.88(1)^\circ$, $Z = 4$. In this nitrido complex, like in the educt, the

* Korrespondenzadresse:

Dr. Élide Bonfada
Departamento de Química
Universidade Federal de Santa Maria
97.111 Santa Maria – RS
Brasilien

phosphine ligands form a meridional arrangement. The nitrido ligand is in *trans* position to an isocyanato group. The distance $\text{Re}=\text{N}$ is 165.9(6) pm.

Keywords: Rhenium Isocyanato Complexes; Rhenium Nitrido Complexes; Synthesis; Photolysis; Crystal Structure

Einleitung

Die kontrollierte Thermolyse und die Photolyse von Azidokomplexen sind gut geeignete und vielseitig anwendbare Methoden zur Darstellung von Nitridokomplexen der Übergangsmetalle [1]. Die Zersetzung verläuft unter Abspaltung von N_2 , der vermutlich eine Spaltung der $\text{N}_\alpha\text{-N}_\beta$ -Bindung der koordinierten Azidgruppe vorausgeht. Das am Metallzentrum verbleibende Nitrenstickstoffatom kann sich dann durch Oxidation des Zentralatoms und Bildung eines Nitridoliganden stabilisieren. Wenn das Zentralatom bereits in der höchst möglichen Oxidationsstufe vorliegt, kann die Bildung des Nitridoliganden auch durch reduktive Eliminierung weiterer vorhandener Liganden erreicht werden. Die Zersetzung der koordinierten Azidgruppe kann außerdem durch Reaktion mit einem Nukleophil wie z. B. einem Phosphan oder Kohlenmonoxid ausgelöst werden. Bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid wird die Azidgruppe in einen Isocyanatoliganden und N_2 überführt [2].

In der vorliegenden Arbeit haben wir nun untersucht, ob der zur Azidgruppe isoelektronische Isocyanatoligand in analoger Weise durch thermolytische oder photolytische Abspaltung von CO in einen Nitridoliganden überführt werden kann. Wir haben hierzu die Rhenium(III)-isocyanato-Komplexe $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ dargestellt und ihre Zersetzungsreaktionen studiert. Vorausgehende Untersuchungen von Peacock et al. [3] hatten bereits Hinweise auf eine Bildung von Nitrenokomplexen aus Isocyanatokomplexen ergeben. Sie erhielten bei der Umsetzung von $\text{ReF}_5(\text{NCO})$ mit ClF_3 den Chlornitrenkomplex $\text{ReF}_5(\text{NCl})$ neben sauerstoffhaltigen Produkten.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{EtOH}$

Bei der Umsetzung von *mer*- $\text{ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [4] mit überschüssigem NaOCN in Ethanol werden alle drei Chloroliganden unter Erhalt der meridionalen Anordnung substituiert. Von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, das in guter Ausbeute entsteht, werden durch Umkristallisieren aus einer Mischung von Dichlormethan, *iso*-Propanol und *n*-Hexan orange Nadeln erhalten. Sie sind in Dichlormethan und Toluol gut löslich. In Alkoholen lösen sie sich dagegen schlecht und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie unlöslich.

Bei der Reaktion von *mer*- $\text{ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ mit einem Unterschub an NaOCN in Ethanol entsteht $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. Ein geringer Teil des Edukts wandelt sich dabei in das Isomer $\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3$ um. Durch Umkristallisieren des Rohprodukts aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan werden orange Nadeln von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ in etwa 60% und gelbe, hexagonale Plättchen von $\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{EtOH}$ in etwa 10% Ausbeute erhalten. Beide Produkte sind luftstabil und gut in CH_2Cl_2 und Alkoholen löslich; in aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind sie hingegen unlöslich.

In den IR-Spektren der Isocyanatokomplexe findet man die antisymmetrischen Valenzschwingungen der NCO-Gruppen im erwarteten Bereich [5–9], und zwar im Fall von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ bei 2195 cm^{-1} mit zwei Schultern bei 2218 und 2238 cm^{-1} und im Fall des Monoisocyanatokomplexes bei 2208 cm^{-1} . Die Lage von $\nu_s(\text{NCO})$ erlaubt eine Unterscheidung zwischen einem Cyanato- und einem Isocyanatokomplex [6, 7]. Im Fall der O-gebundenen Cyanatogruppe wird $\nu_s(\text{OCN})$ unterhalb 1200 cm^{-1} erwartet, während bei der N-gebundenen Isocyanatogruppe $\nu_s(\text{NCO})$ zwischen 1300 und 1500 cm^{-1} auftritt. Bei $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ wird $\nu_s(\text{NCO})$ bei 1345 cm^{-1} und für $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ bei 1348 cm^{-1} gefunden, so daß bei beiden Komplexen ein N-gebundener Isocyanatoligand angenommen werden kann. Die Deformationsschwingungen (NCO) können für den Tri(isocyanato)komplex bei 607 und 584 cm^{-1} und für den Monoisocyanatokomplex bei 598 cm^{-1} zugeordnet werden.

In den FAB^+ -Massenspektren werden die Molekülionenpeaks neben Fragmenten beobachtet, die durch Abspaltung ganzer Liganden entstehen. Interessanter Aspekt ist die Beobachtung, daß in beiden Isocyanatokomplexen auch Fragmente auftreten, die die Abspaltung von CO aus einer Isocyanatogruppe belegen.

In den FAB^+ -Massenspektren werden die Molekülionenpeaks neben Fragmenten beobachtet, die durch Abspaltung ganzer Liganden entstehen. Interessanter Aspekt ist die Beobachtung, daß in beiden Isocyanatokomplexen auch Fragmente auftreten, die die Abspaltung von CO aus einer Isocyanatogruppe belegen.

Strukturen von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}\}_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3 \cdot 2 \text{EtOH}$

$\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (Abb. 1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit den in Tab. 1 angegebenen Kristalldaten.

Die Kristallstruktur ist aus isolierten Einkernkomplexen aufgebaut, in denen das Re-Atom oktaedrisch koordiniert ist. Dabei nehmen die Phosphan- und Iso-

cyanatoliganden jeweils eine meridionale Stellung ein. Die Isocyanatoliganden sind mit einer nahezu linearen Anordnung Re–N–C und Abständen Re–N zwischen 203 und 209 pm koordiniert. Offenbar bewirkt der Phosphanligand einen stärkeren Transeinfluß als

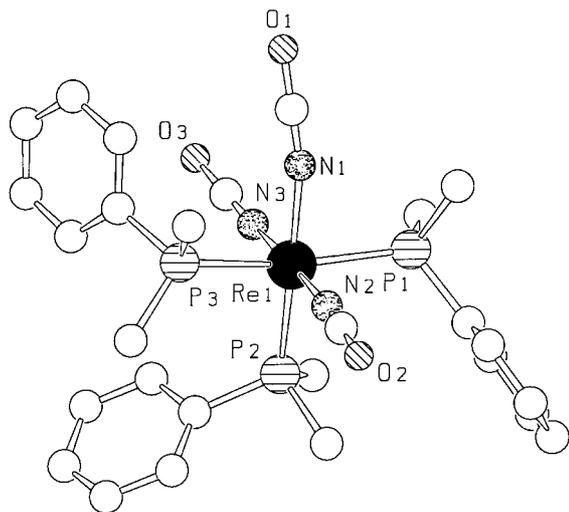


Abb. 1 Struktur von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [16].

Re–N1 = 209,4(5), Re–N2 = 203,1(7), Re–N3 = 208,1(6), Re–P1 = 244,6(2), Re–P2 = 240,1(2), Re–P3 = 245,8(2), N1–C1 = 113,1(8), N2–C2 = 102(1), N3–C3 = 106,5(9), C1–O1 = 121,3(8), C2–O2 = 128(1), C3–O3 = 123(1) pm; Re–N1–C1 = 163,9(6), Re–N2–C2 = 175,3(6), Re–N3–C3 = 162,3(6), N1–C1–O1 = 179,1(8), N2–C2–O2 = 178,8(8), N3–C3–O3 = 178,4(9)°.

der Isocyanatoligand. Dementsprechend ist der Abstand Re–N1 mit 209 pm etwas länger als die Abstände zu den zueinander *trans*-ständigen Isocyanatgruppen (203 und 207 pm) und der Abstand Re–P2 in *trans*-Stellung zur Isocyanatgruppe N1–C1–O1 ist mit 240,1(2) pm kürzer als die Abstände Re–P1 = 244,6(2) pm und Re–P3 = 245,8(2) pm.

$\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (Abb. 2) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In Tab. 1 sind die Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung angegeben.

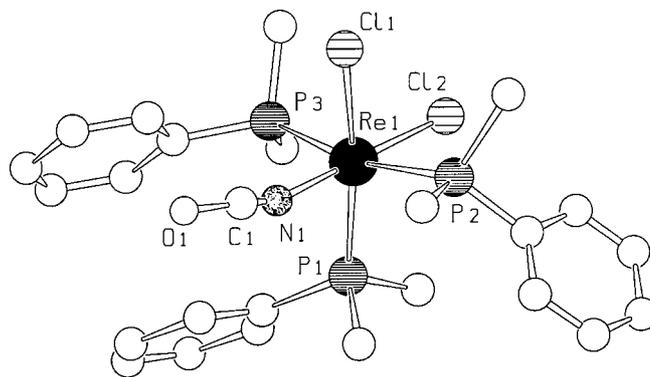


Abb. 2 Struktur von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [16].

Re–N1 = 208(2), Re–Cl1 = 249,6(5), Re–Cl2 = 238,2(6), Re–P1 = 245,8(5), Re–P2 = 245,6(5), Re–P3 = 240,9(5), N1–C1 = 110(2), C1–O1 = 122(3) pm; Re–N1–C1–158(2), N1–C1–O1 = 177(3)°.

Tabelle 1 Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen

Verbindung	$\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	$\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$	$\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}\text{-Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ $\text{C}_{52}\text{H}_{78}\text{O}_2\text{Cl}_6\text{P}_6\text{Re}_2$	$\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_3\text{P}_3\text{Re}$	$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{NOCl}_2\text{P}_3\text{Re}$		$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{Re}$
Molmasse [g/mol]	726,70	713,58	1506,06	698,69
Kristallsystem	triklin	monoklin	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P6_3/m$	$P2_1/n$
Gitterkonstanten	a 991,8(6) pm b 1180,7(6) pm c 1348,8(5) pm α 89,85(1)° β 94,12(1)° γ 111,56(1)°	1467,5(7) pm 1310,6(7) pm 1603,2(8) pm 90,0° 112,08(1)° 90,0°	1332,6(2) pm 1332,6(2) pm 2300,1(7) pm 90,0° 90,0° 120,0°	943,0(3) pm 2635,2(4) pm 1212,6(5) pm 90,0° 109,88(1)° 90,0°
Zellvolumen	V 1464,7(1) × 10 ⁶ pm ³	2858(2) × 10 ⁶ pm ³	3537,5(7) × 10 ⁶ pm ³	2834(2) × 10 ⁶ pm ³
Formeleinheiten	Z 2	4	2	4
Dichte	ρ_x 1,648 g/cm ³	1,659 g/cm ³	1,414 g/cm ³	1,638 g/cm ³
F(000)	720	1408	1496	1384
Absorptionskoeffizient	μ 4,345 mm ⁻¹	4,626 mm ⁻¹	3,813 mm ⁻¹	4,485 mm ⁻¹
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α	MoK α
Meßtemperatur	-60 °C	-100 °C	-65 °C	-60 °C
Kristallgröße	0,25 × 0,05 × 0,35 mm ³	0,10 × 0,20 × 0,25 mm ³	0,30 × 0,25 × 0,15 mm ³	0,35 × 0,15 × 0,10 mm ³
Meßmethode	ω -Scans	ω -2 θ -Scans	ω -Scans	ω -Scans
Meßbereich θ	3–28°	2–25°	3–24°	3–27°
Meßbereich h, k, l	-1 → 13, -15 → 14, -17 → 17	-17 → 13, -14 → 15, -19 → 19	0 → 15, -8 → 13, -26 → 26	-1 → 11, 0 → 33, -15 → 14
Zahl gemessener Reflexe	8101	12257	6186	7056
Zahl unabh. Reflexe R(int)	6918, 0,030	5045, 0,062	1882, 0,056	5950, 0,051
Zahl unabh. Reflexe; Verfeinerte Parameter	mit $I \geq 3\sigma(I) = 5596$; 334	mit $I \geq 2\sigma(I) = 2336$; 298	mit $I \geq 2\sigma(I) = 1445$; 118	mit $I \geq 3\sigma(I) = 4463$; 317
Absorptionskorrektur; min.; max. Korrektur	DIFABS [12]; 0,788; 1,237	Psi-Scan; 0,294; 0,373	DIFABS [12]; 0,912; 1,000	DIFABS [12]; 0,779; 1,245
R-Werte	R = 0,043; wR2 = 0,094	R = 0,070; wR2 = 0,1266	R = 0,073; wR2 = 0,208	R = 0,043; wR2 = 0,101
Goof	1,043	1,231	1,169	1,007
benutzte Programme	SHELXS86 [13], SDP [14], SHELXL93 [15]	SHELXTL PLUS	SHELXS86 [13], SHELXL93 [15]	SHELXS86 [13], SDP [14], SHELXL93 [15]

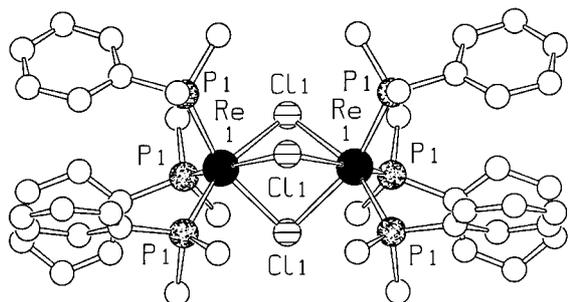


Abb. 3 Struktur des Zweikernkomplexes $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3^{3+}$ [16].

Re-Cl1 = 253,7(4), Re-P1 = 234,7(4) pm, Re-Cl1-Re' = 88,2(2), P1-Re-P1' = 103,9(1)°.

Die Kristallstruktur enthält isolierte Komplexe mit einer oktaedrischen Koordination der Re-Atome. Die Isocyanatgruppe befindet sich in *trans*-Stellung zu einem Chloroliganden; die Phosphanliganden sind meridional angeordnet. Der Isocyanatoligand ist in einer schwach abgewinkelten Form mit $\text{Re-N1-C1} = 158^\circ$ koordiniert. Der zugehörige Abstand Re-N1 liegt mit 208 pm im erwarteten Bereich. Auch hier zeigt sich, daß der Phosphanligand einen stärkeren Transeinfluß ausübt als die Isocyanatgruppe. Und zwar ist der Abstand Re-Cl1 in *trans*-Stellung zum Phosphanliganden mit 249,6 pm signifikant länger als Re-Cl2 mit 238,2 pm.

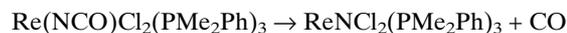
Der Zweikernkomplex $[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ (Abb. 3) kristallisiert hexagonal in der Raumgruppe $P6_3/m$ mit den in Tab. 1 angegebenen Kristalldaten.

Der kationische Zweikernkomplex besetzt mit seinem Schwerpunkt das Zentrum $\bar{6}$ in $1/3, 2/3, 1/4$. Die drei verbrückenden Chloratome liegen auf der Spiegelebene, so daß sich symmetrische Brückenfunktionen ergeben. Durch die Phosphanliganden wird die Koordination der Rhenium(III)-Zentren zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt. Aufgrund des langen Re-Re-Abstands von 353,2 pm, der außerhalb des Bereichs für bindende Wechselwirkungen liegt, werden die Bindungswinkel Re-Cl1-Re mit $88,2^\circ$ über den idealen Wert für zwei flächenverknüpfte Oktaeder aufgeweitet. Die Re-Cl-Abstände betragen 253,7 pm.

Photolyse von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ – Synthese von $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

Bei der Bestrahlung einer Lösung von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ in Toluol mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe in einer Quarzapparatur wird nach 12 h der Nitridokomplex $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ erhalten, der nach dem Einengen der Reaktionslösung in guter Ausbeute in Form gelber Kristalle isoliert werden kann. Die Identität der Verbindung wurde an-

hand ihres bekannten IR-Spektrums [10] sowie der Kristalldaten [11] nachgewiesen. Für die Photolysereaktion kann somit die nachfolgende Reaktionsgleichung angegeben werden:



Während die Photolyse des Monoisocyanatokomplexes in glatter Reaktion mit guter Ausbeute verläuft, entsteht bei der Photolyse von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ein Produktgemisch, dessen IR-Spektrum keinen Hinweis auf die Bildung eines Nitridoliganden ergibt. Vermutlich erfolgt hier eine reduktive Eliminierung der Isocyanatgruppen und Bildung von Carbonylliganden.

Synthese und Struktur von $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$

Der bei der Photolysereaktion von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ursprünglich erwartete Nitridokomplex $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ kann in einfacher Reaktion aus $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ durch Ligandenaustausch mit NaOCN in absolutem Ethanol erhalten werden. Die gelbe Verbindung ist luftstabil. Sie löst sich gut in CH_2Cl_2 , Toluol und Alkoholen. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist sie unlöslich.

Im IR-Spektrum findet man die ReN -Valenzschwingung bei 1050 cm^{-1} . Sie ist damit gegenüber der entsprechenden Schwingung des Edukts $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ($\nu(\text{ReN}) = 1061\text{ cm}^{-1}$ [10]) nur geringfügig langwellig verschoben. Die Verschiebung beruht vermutlich auf der gegenüber Chloroliganden besseren π -Donorfähigkeit der Isocyanatoliganden. Die antisymmetrischen Valenzschwingungen der Isocyanatgruppen $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ liegen im erwarteten Bereich bei 2185 und 2235 cm^{-1} . Die symmetrische NCO -Valenzschwingung bei 1330 cm^{-1} deutet auf die N-gebundene Isocyanatgruppe hin. Bei 609 und 620 cm^{-1} werden die Deformationsschwingungen $\delta(\text{NCO})$ aufgefunden.

Im FAB^+ -Massenspektrum wird der Molekülionenpeak nicht beobachtet. Stattdessen findet man ein intensives Signal bei $m/z = 657$, das durch Abspaltung der zum Nitridoliganden *trans*-ständigen Isocyanatgruppe entsteht. Weitere Fragmente resultieren ebenfalls aus der Abspaltung ganzer Liganden. Eine Abspaltung des Nitridoliganden tritt jedoch nicht ein. Peaks, die durch Abspaltung von CO aus einer Isocyanatgruppe resultieren, haben nur geringe Intensität.

$\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In Tab. 1 sind die Gitterkonstanten und Parameter der Strukturanalyse angegeben.

Die Kristallstruktur besteht aus einkernigen Neutralkomplexen mit einer oktaedrischen Koordination der Re-Atome, bei der die Phosphanliganden eine meridionale Stellung einnehmen (Abb. 4). Die Anordnung der Liganden entspricht damit derjenigen im

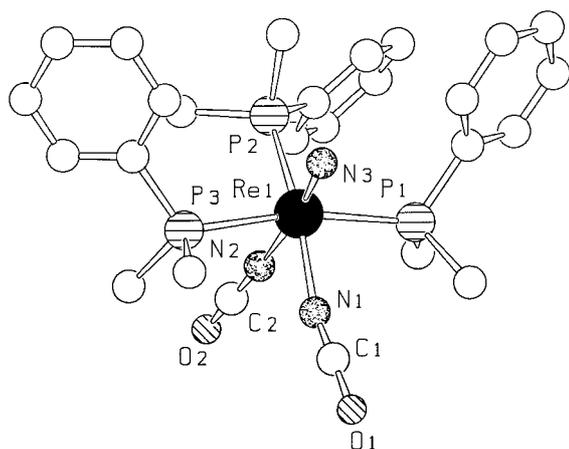


Abb. 4 Struktur von $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [16].

Re-N1 = 210,1(6), Re-N2 = 227,1(6), Re-N3 = 165,9(6), Re-P1 = 245,6(2), Re-P2 = 242,2(2), Re-P3 = 245,9(2), N1-C1 = 113,5(9), N2-C2 = 115(1), C1-O1 = 122,1(9), C2-O2 = 115(1) pm; Re-N1-C1 = 164,0(6), Re-N2-C2 = 167,2(6), N1-C1-O1 = 178,4(9), N2-C2-O2 = 174(1), N3-Re-N1 = 104,0(3), N3-Re-P1 = 94,9(2), N3-Re-P2 = 91,5(2), N3-Re-P3 = 91,3(2)°.

Edukt $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ [11]. Der Abstand zum Nitridoligand ist mit 165,9 pm gegenüber dem entsprechenden Wert im Edukt (166,0 pm) unverändert. Der starke Transeinfluß des Nitridoliganden zeigt sich in der Differenz der Abstände zur *cis*- und *trans*-ständigen Isocyanatgruppe, die 210,1 und 227,1 pm betragen. Aufgrund der relativ schwachen Re-N-Bindung zur *trans*-ständigen Isocyanatgruppe N2-C2-O2 ist diese mit gleichlangen Abständen N2-C2 und C2-O2 von 115 pm symmetrisch, während die stärker koordinierte *cis*-ständige Isocyanatgruppe eine deutliche Differenzierung der Abstände in N1-C1 = 114 pm und C1-O1 = 122 pm aufweist. Die Bindungswinkel Re-N-C entsprechen in beiden Fällen einer weitgehend gestreckten Anordnung.

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas mit zuvor getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ wurde nach einer Vorschrift von *Chatt et al.* [10] und *mer-ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3 nach einer Vorschrift von *Parshall* [4] dargestellt.*

Synthese von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. Zu einer Suspension von 0,2 g NaOCN (3,08 mmol) in 50 ml absolutem Ethanol werden 0,6 g *mer-ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3* (0,84 mmol) gegeben. Während die Suspension für 12 h am Rückfluß erhitzt wird, ändert sich die Farbe von orange nach hellbraun. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Lösungsmittel vom Filtrat vollständig abgezogen. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird dann in Dichlormethan/*iso*-Propanol (2:1) aufgenommen und mit *n*-Hexan versetzt. Beim langsamen Eindampfen des Lösungsmittels bilden sich orange Nadeln von $\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ in 80% Ausbeute.

Analyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}_3\text{O}_3\text{Re}$ (726,70): C 44,59 (ber. 44,63); H 4,50 (4,58); N 5,78 (5,78)%.

Synthese von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ und $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$. Eine Suspension von 0,6 g *mer-ReCl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3* (0,84 mmol) und 0,06 g NaOCN (0,92 mmol) in 50 ml absolutem Ethanol wird 5 h am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Das erhaltene orange Pulver wird in Dichlormethan aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Es werden orange Nadeln von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ in etwa 60% und hellgelbe, hexagonale Plättchen von $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ in etwa 10% Ausbeute erhalten.

Analyse für $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NOCl}_2\text{P}_3\text{Re}$ (713,58): C 40,52 (ber. 42,08); H 5,06 (4,66); N 1,88 (1,96); Cl 9,34 (9,94)%.

Analyse für $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{Cl}_6\text{P}_6\text{Re}_2$ (1413,92): C 36,24 (ber. 40,78); H 4,41 (4,70); Cl 16,02 (15,04)%.

Synthese von $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. 0,3 g $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (0,42 mmol) werden in 50 ml frisch destilliertem Toluol gelöst. Die Lösung wird 12 h unter Rühren und einem schwachen N_2 -Strom mit einer Quecksilberdampf-Hochdrucklampe mit Quarzkühlrohr bei Raumtemperatur bestrahlt. Danach wird die Lösung im Vakuum auf 1/3 ihres Volumens eingeeengt. Beim langsamen Verdunsten der eingeeengten Lösung bilden sich gelbe Kristalle in etwa 55% Ausbeute, die anhand ihres IR-Spektrums und der Kristalldaten als $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ identifiziert werden.

Synthese von $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$. Zu einer Suspension von 0,27 g NaOCN (4,2 mmol) in 40 ml absolutem Ethanol werden 1,4 g $\text{ReNCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ (2,04 mmol) gegeben. Während die Suspension für 14 h am Rückfluß erhitzt wird, ändert sich die Farbe von gelb nach braun. Das ausgefallene NaCl wird abfiltriert und $\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ durch Zugabe von *n*-Hexan und langsames Eindampfen der Lösung zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 85%.

Analyse für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{Re}$ (698,69): C 44,51 (ber. 44,70); H 4,71 (4,76); N 5,88 (6,01)%.

Bestimmung der Kristallstrukturen

Die Kristalldaten und Einzelheiten der Strukturbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben.

Die Gitterkonstanten wurden auf dem Einkristalldiffraktometer CAD4 mit Hilfe von jeweils 25 genau vermessenen Reflexen hoher Beugungswinkel bei den angegebenen Temperaturen bestimmt. Im Fall von $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ wurden zur Absicherung der Raumgruppe zusätzlich Buerger-Präzessionsaufnahmen angefertigt. Zur Messung der Reflexintensitäten wurden $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und ω -Scans angewandt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit der Schweratommethode und anschließender Phasenerweiterung [13]. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet und nicht verfeinert [15]. Im Fall von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ ergaben sich anhand der bei -60°C gemessenen Daten für die NCO-Gruppe hohe Temperaturparameter. Die Messung wurde daher bei -100°C wiederholt. Sie führte nun auf deutlich kleinere Temperaturparameter und sinnvolle Abstände. Im $\{[(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Re}]_2(\mu\text{-Cl})_3\}\text{Cl}_3 \cdot 2\text{EtOH}$ besetzen die Ethanol-

moleküle mit ihren beiden C-Atomen eine dreizählige Symmetrieachse der Raumgruppe $P6_3/m$. Demgemäß sind die O-Atome fehlgeordnet.¹⁾

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie vom Deutschen Akademischen Austauschdienst im Rahmen des Programms PROBRAL großzügig finanziell unterstützt. E. B. dankt der Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) für ein Promotionsstipendium. Herrn Dr. R. Fawzi danken wir für die Tieftemperaturmessung der Kristalle von $\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$.

Literatur

- [1] J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.* **1985**, 4, 295.
 [2] W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 383, 143.
 [3] J. Fawcett, R. D. Peacock, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 567.
 [4] G. Parshall, *Inorg. Synth.*, **1977**, 17, 110.

¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Autoren, des Zeitschriftenzitats und der Hinterlegungsnummern CSD-408159 ($\text{Re}(\text{NCO})_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$), CSD-408161 ($\text{Re}(\text{NCO})\text{Cl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$), CSD-408160 ($[\text{Re}_2\text{Cl}_3(\text{PMe}_2\text{Ph})_6]\text{Cl}_3$) und CSD-408158 ($\text{ReN}(\text{NCO})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$) angefordert werden.

- [5] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I, Hauptgruppenelemente*, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
 [6] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 187.
 [7] J. L. Burmeister, E. A. Deardorff, A. Jensen, V. H. Christiansen, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 58.
 [8] P. Reich, D. Martin, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 2063.
 [9] A. H. Norbury, A. I. P. Sinha, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1598.
 [10] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2288.
 [11] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, *Acta Crystallogr.* **1982**, B 38, 3081.
 [12] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, A 39, 158.
 [13] G. M. Sheldrick, SHELXS86, *Acta Crystallogr.* **1990**, A 46, 467.
 [14] B. A. Frenz, Fa. Enraf-Nonius, SDP, *FORTRAN-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Version 3.0, Delft 1986.
 [15] G. M. Sheldrick, *FORTRAN-Programm zur Kristallstrukturbestimmung*, Universität Göttingen 1993.
 [16] E. Keller, SCHAKAL'88, *Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg 1988.