

$[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ – ein neuer vierkerniger Rheniumkomplex mit asymmetrischen Nitridobrücken

J. B. Stelzer, A. Hagenbach und U. Abram*

Berlin, Institut für Chemie der Freien Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Oktober 2001.

Inhaltsübersicht. $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ (Me_2PhP = Dimethylphenylphosphan, Et_2dtc^- = Diethyldithiocarbamat) reagiert mit SbCl_3 in Dichlormethan unter Bildung von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$. In dieser Verbindung wird ein $\{\text{Re}\equiv\text{N}\}_4$ -Ring mit asymmetrischen Nitridobrücken durch die zusätzliche Koordination von SbCl_3 an die Chloroliganden und Schwefelatome der Dithiocarbamatliganden stabilisiert.

Der Mehrkernkomplex zersetzt sich beim Erhitzen in Acetonitril und aus den gebildeten Fragmenten entstehen der wiederum nitri-

doverbrückte Komplex $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}]_4$ und $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$.

Die mehrkernigen Rheniumverbindungen wurden mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse untersucht. Während das 8-gliedrige $\{\text{Re}\equiv\text{N}\}_4$ -Ringsystem in $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ nahezu planar ist, ist das in $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}]_4$ deutlich verzerrt und zeigt bei einem Blick entlang der diagonal zueinander angeordneten Rheniumatome V-Form mit einem Diederwinkel von $47,88(2)^\circ$ zwischen den beteiligten Flächen.

$[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ – a Novel Tetranuclear Rhenium Complex with Asymmetric Nitrido Bridges

Abstract. The reaction of $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ (Me_2PhP = dimethylphenylphosphine, Et_2dtc^- = diethyldithiocarbamate) with SbCl_3 in dichloromethane results in the formation of $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$. A $\{\text{Re}\equiv\text{N}\}_4$ ring with asymmetric nitrido bridges is stabilised by the co-ordination of SbCl_3 onto the chloro ligands and sulphur atoms of the dithiocarbamates.

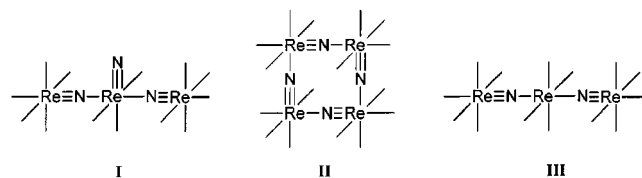
The compound decomposes upon heating in acetonitrile and the fragments of the tetrameric complex re-arrange to form $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}]_4$ and $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$.

The multinuclear rhenium compounds have been studied by X-ray crystallography. The 8-membered $\{\text{Re}\equiv\text{N}\}_4$ ring system in $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ is almost planar, while that of $[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}]_4$ is clearly V-shaped when viewed down either diagonal $\text{Re}\dots\text{Re}$ axis. A dihedral angle of $47.88(2)^\circ$ has been found between the contributing planes.

Keywords: Rhenium; Nitrido complexes; Antimony; Crystal structure, Nitrido bridge

Einleitung

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an Verbindungen mit verbrückenden Nitridoliganden konnten wir anhand mehrerer Beispiele zeigen, dass bei der Umsetzung von Lewis-Säuren mit einkernigen Nitridokomplexen des Rheniums neben Reaktionen am nukleophilen terminalen Nitridoliganden [1] auch eine Abspaltung von Liganden aus der Koordinationssphäre des Übergangsmetalls möglich ist. Die entstehenden unterkoordinierten Metallatome stabilisieren sich durch Ausbildung mehrkerniger, nitridoverbrückter Aggregate, in denen drei [2] oder vier [3] ReN -Fragmente untereinander verknüpft sind (Formelbilder I



und II). Entstehen beim Abbau der ReN -Komplexe $\{\text{ReX}_4\}$ -Einheiten ($\text{X} = \text{Cl}$ oder Br), so werden diese in die Bildung der Mehrkernkomplexe einbezogen, was zu Verbindungen vom Typ III [4, 5] oder zweikernigen Addukten [6] führt. In jüngster Zeit wurde auch von Verbindungen berichtet, bei denen verbrückende Halogenoliganden zur Stabilisierung der Mehrkernkomplexe beitragen [7]. Die ausgebildeten Nitridobrücken sind jeweils asymmetrisch und die ReN -Bindungen lassen sich als Einfach- bzw. Dreifachbindungen beschreiben.

Während ReN -Dreifachbindungen als relativ stabil angesehen werden können und nur bei gleichzeitiger Reduktion des Metalls problemlos gespalten werden, liegen zur Reaktivität der ReN -Einfachbindungen nur wenige Informationen

* Prof. Dr. Ulrich Abram
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie
Fabeckstraße 34-36
D-14195 Berlin
Email: abram@chemie.fu-berlin.de

vor. Die bisher isolierten Komplexe sind als Feststoffe stabil und lassen sich zumeist unter milden Bedingungen unzerlegt umkristallisieren. Massenspektrometrische Untersuchungen, bei denen selbst unter Verwendung schonender Ionisierungstechniken keine Fragmente mit $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Re-Bindungen nachgewiesen werden konnten, legen dagegen eine leichte Spaltbarkeit der ReN -Einfachbindung nahe [1,5,8,9]. Das wird auch durch die Reaktivität des neutralen Rheniumnitridchlorids ReNCl_4 , in dessen Festkörperstruktur [10] ebenfalls $\{\text{Re}\equiv\text{N-Re}\}_\infty$ -Ketten vorliegen, bestätigt [11].

In der vorliegenden Arbeit stellen wir die Synthese einer neuen tetrameren Rheniumverbindung, $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ (Me_2PhP = Dimethylphenylphosphan, Et_2dtc^- = Diethyldithiocarbamat), sowie deren Abbau durch die Reaktion mit Acetonitril vor.

Ergebnisse und Diskussion

$[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ entsteht in Form dunkelroter Kristalle bei der Reaktion von $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ mit Antimontrichlorid in Dichlormethan. Während der Reaktion konnten wir keinerlei Hinweise auf die beabsichtigte Bildung von Nitridobrücken zwischen Rhenium und Antimon finden. Ähnliches wurde bereits für die Reaktion von $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ mit SbCl_5 berichtet, in deren Verlauf $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}\}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{SbCl}_3]$ entsteht [5].

Der Titelkomplex ist als Feststoff luftstabil. In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 oder CHCl_3 beobachtet man jedoch eine allmähliche Zersetzung, in deren Verlauf unter anderem $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ und $[\text{ReN}(\text{Cl})(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{Et}_2\text{dtc})]$ entstehen. Die Zersetzungsreaktion wird durch den Zusatz von SbCl_3 unterdrückt und aus einer ca. 5%igen SbCl_3 -Lösung in CH_2Cl_2 kann das Produkt praktisch unzerlegt umkristallisiert werden. Ein solches Reaktionsverhalten wird mit einem Blick auf die Struktur der Verbindung (Abb. 1) verständlich.

Das $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2]$ -Tetramer wird durch die Koordination zweier SbCl_3 -Moleküle stabilisiert. Schwache Wechselwirkungen dieser Art mit Sb-Cl -Abständen zwischen 3,07 und 4,07 Å wurden bereits für $[\{(\text{Me}_2\text{PhP})_3\text{Cl}_2\text{ReN}\}_2\text{ReCl}_4 \cdot 2\text{SbCl}_3]$ beschrieben [5]. In der hier vorgestellten Verbindung ist der $\text{Sb-Cl}(1)$ -Abstand mit 2,77(2) Å jedoch deutlich kürzer und die Sb-S -Abstände betragen 3,20(2) und 3,33(2) Å. Die zentrale $\{\text{Re}_4\text{N}_4\}$ -Einheit besitzt Inversionssymmetrie. In ihr liegen alternierend ReN -Dreifach- (1,704(6) bzw. 1,714(6) Å) und Einfachbindungen (2,013(6) bzw. 1,983(6) Å) vor. Der 8-gliedrige Ring ist fast planar (Abb. 2a) und ähnelt damit dem von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})(\text{MeOH})\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2]^{2+}$ [3]. Die Koordinationsumgebung der Rheniumatome ist jeweils ein verzerrtes Oktaeder. Abweichungen von der idealen Oktaedersymmetrie werden hauptsächlich durch die kleinen S-Re-S -Winkel der viergliedrigen Dithiocarbamat-Chelatringe hervorgerufen. Der starke *trans*-Einfluß terminaler Nitridoliganden wird durch die Ausbildung

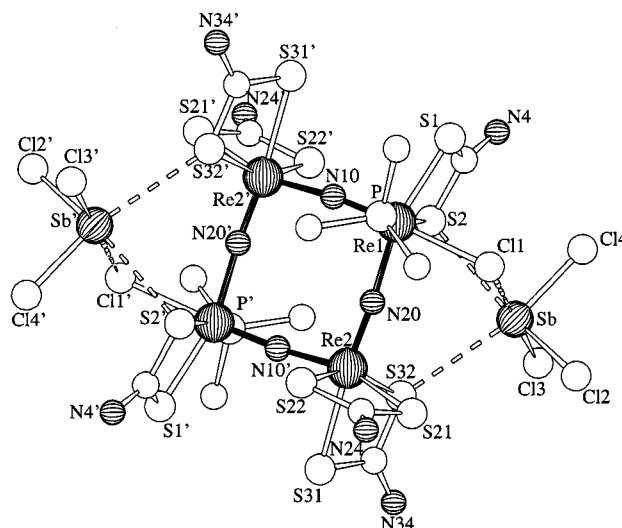


Abb. 1 Struktur von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ [17]. Die Phenylringe der Me_2PhP -Liganden und die Ethylgruppen der Diethyldithiocarbamat-Liganden wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

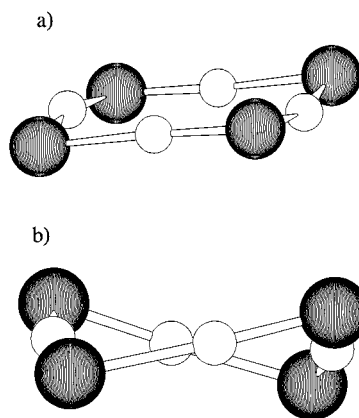


Abb. 2 Konformation der $\{\text{Re}\equiv\text{N}\}_4$ -Ringe [17] in $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ (a) und $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2\text{Acetonitril}]$ (b)

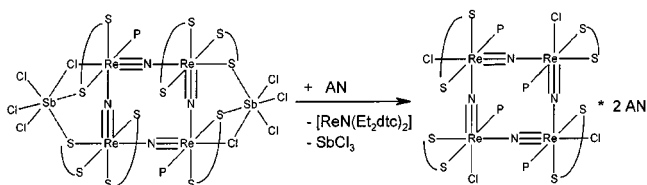
der Nitridobrücke verringert, was an den $\text{Re}(1)\text{-Cl}(1)$ - und $\text{Re}(2)\text{-S}(31)$ -Bindungslängen von 2,591(2) bzw. 2,627(2) Å sichtbar wird. Demgegenüber werden in *trans*-Stellung zu terminalen Nitridoliganden Re-Cl -Bindungen von 2,668 Å (z.B. in $[\text{ReN}(\text{Cl})(\text{Me}_2\text{PhP})_2(\text{Et}_2\text{dtc})]$ [12]) und Re-S -Bindungen von 2,793 Å (z.B. in $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ [12]) gefunden. Weitere wichtige Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beim Erhitzen in Acetonitril zersetzt sich $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ unter Bildung einer tiefgelben Lösung, aus der beim Abkühlen dunkle Kristalle von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2\text{Acetonitril}]$ auskristallisieren. Durch weiteres Einengen der

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° in $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Standardabweichungen in Klammern.

Re1-N10	1,704(6)	Re2-N20	1,714(6)
Re1-N20	2,013(6)	Re2-N10'	1,983(6)
Re1-S1	2,432(2)	Re2-S21	2,441(2)
Re1-S2	2,472(2)	Re2-S22	2,415(2)
Re1-P	2,4132	Re2-S31	2,627(2)
Re1-Cl	2,592(2)	Re2-S32	2,434(3)
Re1-N10-Re2'	165,4(4)	P-Re1-N20	88,7(2)
Re1-N20-Re2	172,8(4)	Cl-Re1-N20	80,7(2)
N10-Re1-N(20)	96,2(3)	N20-Re2-S21	98,8(2)
N20-Re2-N10'	96,1(3)	N20-Re2-S22	103,7(2)
N10-Re1-S1	98,4(2)	N20-Re2-S31	167,2(2)
N10-Re1-S2	94,8(2)	N20-Re2-S32	97,1(2)
N10-Re1-P	93,9(2)	S21-Re2-S22	72,21(8)
N10-Re1-Cl	176,9(2)	S21-Re2-S31	84,70(7)
S1-Re1-S2	71,85(7)	S21-Re-N10'	160,0(2)
S1-Re1-P	99,01(7)	S22-Re2-S31	89,07(7)
S1-Re1-Cl	84,70(7)	S22-Re2-S32	155,08(8)
S1-Re1-N20	163,0(2)	S22-Re2-N10'	91,4(2)
S2-Re1-P	168,26(7)	S31-Re2-S32	70,42(8)
S2-Re1-Cl	86,03(7)	S31-Re2-N10'	83,6(2)
S2-Re1-N20	98,2(2)	S32-Re2-N10'	99,9(2)
P-Re1-Cl	95,78(7)		

Symmetrieoperation ('): 1-x, 1-y, 1-z



Acetonitril-Lösung lassen sich zitronengelbe Kristalle von $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ gewinnen. Im Gegensatz zu $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ besteht der neu gebildete tetramere Komplex aus vier identischen $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}]$ -Baueinheiten. Er ist deutlich V-förmig, wenn man entlang der sich diagonal gegenüberliegenden Rheniumatome blickt (Abb. 2b). Der Diederwinkel zwischen den beteiligten Flächen beträgt $47,88(2)^\circ$ und kommt damit dem, der für $[\{\text{TcN}(\text{thioharnstoff})\}_4(\text{edta})_2]$ [13] gefunden wurde ($54,2^\circ$), sehr nahe.

Details der Struktur von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2 \text{Acetonitril}]$ sollen hier nicht diskutiert werden, da der tetramere Grundkörper auch bei der Reaktion von $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ mit Al_2Cl_6 entsteht und als Aceton-Solvat bereits in [3] beschrieben wurde.

Der kontrollierte Abbau von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ zu $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4]$ legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Stabilität tetramerer $\{\text{Re}_4\text{N}_4\}$ -Einheiten sowohl über die Koordinationsumgebung des Übergangsmetalls (die $\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}$ -Gruppierung scheint in besonderer Weise dafür geeignet zu sein) als auch über äußere Faktoren wie die stabilisierende Wirkung einer zweiten Koordinationssphäre (in unserem Beispiel SbCl_4S_2) beeinflusst werden kann. Zu den äußeren Faktoren können auch Chelateffekte gerechnet werden, die bei Koordination über zwei Me-

tallatome die Bildung von Nitridobrücken begünstigen können. Damit könnte zumindest einer der Gründe gefunden sein, der zur Stabilisierung des tetrameren Technetiumkomplexes $[\{\text{TcN}(\text{thioharnstoff})\}_4(\text{edta})_2]$ [13] führt, während andere Nitridokomplexe des Technetiums auch mit starken Lewis-Säuren wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ keine Tendenz zur Ausbildung von Nitridobrücken zeigen, so dass erst kürzlich die ersten, nur bei tiefen Temperaturen stabilen Verbindungen mit Nitridobrücken zwischen Technetium und Hauptgruppenelementen synthetisiert und strukturell charakterisiert werden konnten [14].

Experimenteller Teil

$[\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [12]. SbCl_3 wurde von FLUKA bezogen. Die Synthese der Komplexe erfolgte unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Verwendung von getrockneten Lösungsmitteln. IR-Spektren (KBr) wurden an einem Gerät vom Typ NICOLET 205 gemessen.

Synthese von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$: $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2(\text{Me}_2\text{PhP})]$ (635 mg, 1 mmol) wurde in einem schlanken Schlenk-Gefäß in etwa 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit SbCl_3 (228 mg, 1,5 mmol) in ca. 2 ml CH_2Cl_2 versetzt. Die gelbe Farbe des Startkomplexes schlug augenblicklich nach rot um. Nach 1-stündigem Rühren bei Zimmertemperatur wurde vorsichtig mit n-Hexan überschichtet. Beim mehrtägigem Stehen bildeten sich an der Diffusionsschicht der beiden Lösungsmittel rote Kristalle, die abfiltriert und mit n-Hexan gewaschen wurden. Ausbeute an Kristallen: ca. 50 %. Die Ausbeute kann durch Einengen der Reaktionslösung erhöht werden. Das ausfallende rote Pulver zeigt identisches spektroskopisches Verhalten, seine Elementaranalyse weist es als lösungsmittelfrei aus, während die Kristalle ein Molekül CH_2Cl_2 je Re-Tetramer eingebaut haben. Analyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{Cl}_{10}\text{P}_2\text{S}_6\text{Re}_4\text{Sb}_2$: C 22,3 (ber. 21,9); H 3,4 (3,3); N 5,4 (5,4); S 14,7 (14,9). IR: $\nu(\text{ReN})$ 1035 cm^{-1} .

Synthese von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2 \text{Acetonitril}]$: Kristalle von $[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2]$ (52 mg, 0,02 mmol) wurden in 20 ml Acetonitril gegeben und für 5 h am Rückfluss erhitzt. Dabei lösten sie sich allmählich auf und es entstand eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Diese wurde auf ca. 5 ml eingeeengt und abkühlen lassen. Nach 12 h bildeten sich dunkle (im Auflicht metallisch blau glänzende) Kristalle, die abfiltriert und mit wenig Acetonitril gewaschen wurden. Ausbeute ca. 40 % bezogen auf das eingesetzte Rhenium. Analyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{P}_4\text{S}_8\text{Re}_4$: C 32,0 (ber. 31,0); H 4,4 (4,1); N 6,7 (6,5); S 11,7 (11,8). IR: $\nu(\text{ReN})$ 1027 cm^{-1} .

Beim weiteren Einengen fiel $[\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2]$ aus, das durch IR- und NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden konnte.

Strukturbestimmungen

Die Röntgenkristallstrukturdaten wurden an einem BRUKER AXS Smart CCD mit Mo K α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ Å}$) gemessen (BRUKER SAINT [15]). Die Strukturen wurden mit SHELXS97 [16] gelöst und die Verfeinerung mit anisotropen Atomformfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome mit SHELXL97 [16] durchgeführt. Wasserstoffatome wurden für idealisierte Lagen berechnet

Tabelle 2 Kristalldaten und Angaben zu den Strukturbestimmungen

	$[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{-Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\cdot\{\text{SbCl}_3\}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2 \text{ AN}]$
Formel	$\text{C}_{47}\text{H}_{84}\text{N}_{10}\text{P}_2\text{-S}_{12}\text{Cl}_{10}\text{Re}_4\text{Sb}_2$	$\text{C}_{56}\text{H}_{90}\text{N}_{10}\text{Cl}_4\text{-P}_4\text{S}_8\text{Re}_4$
M/(g mol ⁻¹)	2578,7	2170,34
Meßtemperatur/K	143	173
Kristallsystem/ Raumgruppe	triklin / $\text{P}\bar{1}$	tetragonal / $\text{I}4_1/\text{acd}$
Elementarzelle/ $\text{\AA}^3$	$a = 12,050(1)$ $b = 13,730(1)$ $c = 14,871(1)$ $\alpha = 77,827(2)$ $\beta = 73,514(2)$ $\gamma = 84,610(2)$	$a = 21,206(1)$ $b = 21,206(1)$ $c = 34,503(1)$
Volumen (in $\text{\AA}^3$)	2304,6(3)	15516(2)
Z	1	8
Dichte, ber./(g cm ⁻³)	1,858	1,858
μ/mm^{-1}	6,440	6,698
Kristallabmessungen/ mm ³	0,80 x 0,40 x 0,20	0,16 x 0,16 x 0,16
Farbe	rot	blau
gemessene Reflexe	27340	82832
θ Bereich	2,5–31°	1,8–30°
Absorptionskorrektur	SADABS [17]	SADABS [17]
$T_{\min} / T_{\max}$	0,4091 / 0,7406	0,4259 / 0,4709
unabhängige Reflexe/ R_{int}	13079 / 0,0464	5679
beobachtete Reflexe mit ($I > 2\sigma(I)$)/verfeinerte Parameter	8102 / 425	2463 / 217
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0,048	0,0276
wR2 ($I > 2\sigma(I)$)	0,1237	0,0430
GooF	0,963	0,974

und unter Verwendung der “riding model“-Option von SHELXL97 in die Verfeinerung einbezogen. Die kristallographischen Daten und weitere Angaben zur Strukturanalyse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Nummern CCDC-171344 ($[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})\text{-}$

$(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_2\{\text{ReN}(\text{Et}_2\text{dtc})_2\}_2\{\text{SbCl}_3\}_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$) und CCDC-171345 ($[\{\text{ReN}(\text{Me}_2\text{PhP})(\text{Et}_2\text{dtc})\text{Cl}\}_4 \cdot 2 \text{ Acetonitril}]$) hinterlegt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung und der Hermann Starck A.G. für die Spende von Rheniummetall.

Literatur

- [1] U. Abram, A. Hagenbach, A. Voigt, R. Kirmse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 955.
- [2] U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 318.
- [3] D.V. Griffith, S.J. Parrott, M. Togrou, J.R. Dilworth, Yifan Zheng, S. Ritter, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1409.
- [4] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, 1, 213.
- [5] A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1613.
- [6] A. Haug, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 931.
- [7] E. Gauch, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1153; A. Hagenbach, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 726.
- [8] S. Ritter, Dissertation, Univ. Tübingen, 1995.
- [9] A. Hagenbach, Univ. Tübingen, 2000.
- [10] W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1979**, 34b, 693.
- [11] K. Dehnicke, H. Prinz, W. Kafitz, R. Kujanek, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 20.
- [12] S. Ritter, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 1443, 620.
- [13] J. Baldas, S. F. Colmanet, Z. Ivanov, G. A. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2153.
- [14] A. Hagenbach, U. Abram, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 31.
- [15] Bruker AXS Inc., SAINT PLUS, Version 5, *Programm zur Datenreduktion*, 1994–1996.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS97 und SHELXL97 – *Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.
- [17] E. Keller, SCHAKAL'99, *Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg **1999**.