

Elementorganische Amin/Imin-Verbindungen, XXVIII¹⁾

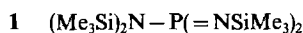
Polycyclische Phosphor-Stickstoff-Rhenium(I)-Komplexe

Otto J. Scherer*, Petra Quintus und William S. Sheldrick ^{*)}Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 5. Februar 1987

Die Thermolyse von $[(OC)_4Re-NR-P(Cl)(NR_2)-NR]$ (**2**), $R = SiMe_3$, ergibt die tricyclische Phosphor-Dispiroverbindung **3**, den cubanartigen Rheniumkomplex $[Re_2(CO)_6(\mu_3-NR)_4(\mu_3-PNR)_2]$ (**4**) sowie den tetracyclischen Rheniumkomplex **5**. Beim Versuch, **3** aus $RN-P(NR)(NR_2)-NR-P(NR)(NR_2)$ (**7**), $R = SiMe_3$, und $[Re(CO)_5X]$ bzw. $[(OC)_4ReX_2]$ ($X = Cl, Br$) herzustellen, bildeten sich die Komplexsalze $[RN-(RN)(RHN)P-NR-P-NR-SiMe_2-NR]^{\oplus} [Re_2(CO)_6(\mu-X)_3]^{\ominus}$ (**6a**, $X = Cl$; **6b**, $X = Br$). **3**, **5** und **6a** wurden durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Unter den fünfbindigen Phosphorverbindungen der Koordinationszahl drei (σ^3, λ^5-P)²⁾ weist [Bis(trimethylsilyl)amino]bis(trimethylsilylimino)phosphoran (**1**) die vielseitigsten Ligandeneigenschaften auf³⁾. So ergibt z. B. die Addition von $[Re(CO)_5Cl]$ an **1** den Vierring-Chelat-Komplex $[(OC)_4Re-NR-P(Cl)(NR_2)-NR]$ (**2**)⁴⁾, der seinerseits einen idealen Baustein für die Synthese von polycyclischen Rhenium(I)-Komplexen mit nur heteroatomhaltigen Chelatliganden⁵⁾ darstellt.

Thermolyse von $[(OC)_4Re-NR-P(Cl)(NR_2)-NR]$ (**2**), $R = SiMe_3$

Erhitzt man **2** in Substanz auf 110°C, dann kann man nach 4 h ³¹P-NMR-spektroskopisch die Komplexe **3**, **4** und **5** nachweisen und durch fraktionierende Kristallisation trennen. Die Phosphor-Dispiroverbindung **3** bildet farblose Plättchen (Ausb. ca. 7%), die sich in Lösung (Ether, Toluol) innerhalb weniger Tage zersetzen. Die wenig luftempfindlichen Kristalle des tetracyclischen Rhenium-Zweikernkomplexes **5** (Ausb. ca. 30%) sind in Dichlormethan löslich. Die extrem empfindlichen Kristalle der cubanartigen Rheniumverbindung **4** (Ausb. ca. 25%) lösen sich sehr gut in den gängigen aprotischen Lösungsmitteln.

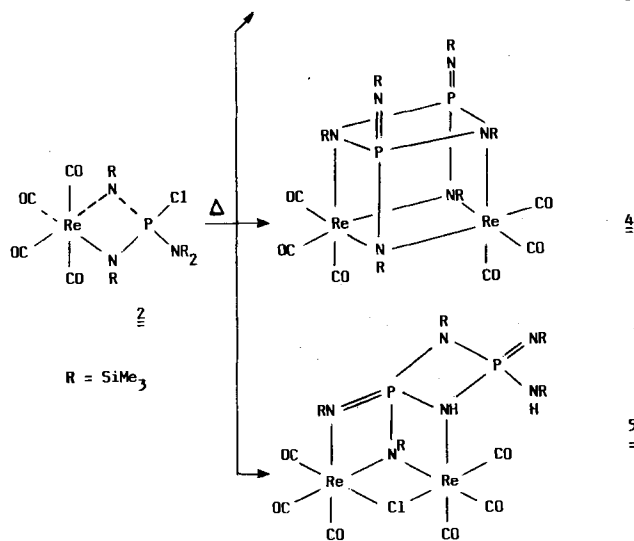
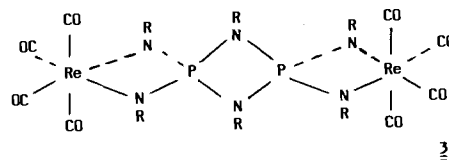
Ein spirocyclischer Phosphor-Stickstoff-Vierring wurde erstmals 1964 von Becke-Goehring et al.^{6a)} bei der Umsetzung von PCl_5 mit $MeNH_3Cl$ erhalten und durch eine Kristallstrukturanalyse^{6b)} als $MeN-PCl_3-NMe-PCl-NMe-PCl(NMe)-NMe-PCl_3-NMe$ charakterisiert.

Im Gegensatz zu der großen Anzahl von cubanartigen Verbindungen der Zusammensetzung M_4A_4 ($M = \text{Über-}$

Element-Organic Amine/Imine Compounds, XXVIII¹⁾. – Polycyclic Phosphorus-Nitrogen Rhenium(I) Complexes

The thermolysis of $[(OC)_4Re-NR-P(Cl)(NR_2)-NR]$ (**2**), $R = SiMe_3$, affords the tricyclic phosphorus dispiro compound **3**, the cubanelike rhenium complex $[Re_2(CO)_6(\mu_3-NR)_4(\mu_3-PNR)_2]$ (**4**) as well as the tetracyclischen rhenium complex **5**. The attempt to synthesize **3** from $RN-P(NR)(NR_2)-NR-P(NR)(NR_2)$ (**7**), $R = SiMe_3$, and $[Re(CO)_5X]$ or $[(OC)_4ReX_2]$ ($X = Cl, Br$), gave the ionic species $[RN-(RN)(RHN)P-NR-P-NR-SiMe_2-NR]^{\oplus} [Re_2(CO)_6(\mu-X)_3]^{\ominus}$ (**6a**, $X = Cl$; **6b**, $X = Br$). **3**, **5**, and **6a** have been characterized by an X-ray structure analysis.

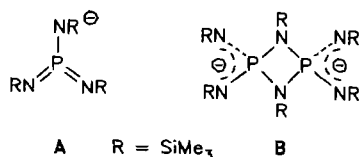
gangsmetall-Komplexfragment, A = Ligand) kennt man nur wenige Vertreter des Typs $M_4A_2B_2$ [z. B. $M_4F_2(OH)_2$]⁷⁾. Cubanartig aufgebaute Moleküle mit ausschließlich Hauptgruppenelementen als Gerüstbausteinen (z. B. $Sn-N$ - und $Ge-N$ -^{8a)}, $Sn-B-N$ -^{8b)}, $P-N$ -^{8c,d)}, $Li-Br-C$ -^{8e)} und $Li-Na-N$ -Verbindungen^{8f)} sind ebenfalls eine Rarität.



Denkt man sich bei $R_2N-P(=NR)_2$ (**1**), $R = SiMe_3$, eine Gruppe R am Aminstickstoffatom entfernt, dann erhält man formal A, ein Derivat des monomeren Metaphosphat-Ions (vgl. dazu die kristallstrukturanalytisch charakterisierten Ionen $[P(=C\curvearrowright)_3]^{\ominus 9a)}$ und $PS_3^{\ominus 9b)}$, das formal mit sich

^{*)} Röntgenstrukturanalyse.

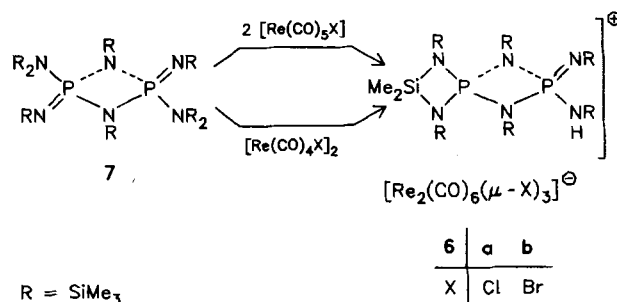
selbst in einer [2 + 2]-Cycloaddition das Dimere **B**, einen mehrzähligen Komplexliganden, ergeben könnte (vgl. dazu z. B. $\text{Ag}_2[\text{P}_2\text{S}_6]^{10a}$, $\text{Tl}_2[\text{P}_2\text{S}_6]^{10b}$ sowie $[\text{Et}_3\text{NH}]_2\text{[S}_2\text{P}(\text{NR})\text{PS}_2\text{NR}]^{10c}$).



In **3** und **4** fungiert das Dianion **B** als 8e- bzw. 12e-Donor-Ligand gegenüber Rhenium(I).

Für die Bildung der Polycyclen **3**–**5** kann folgender Reaktionsverlauf diskutiert werden: a) Bildung des Dispirokompleses **3** aus **2** unter vermutlich intermolekularer Me₃SiCl-Abspaltung. b) Thermische CO-Eliminierung bei **3** unter Bildung des cubanartigen Komplexes **4**. c) Reaktion von **4** mit zwei Mol HCl (wahrscheinlich entstanden durch HCl-Eliminierung in **2**, vgl. hierzu Lit.¹¹⁾ unter Me₃SiCl-Abspaltung und Bildung des Tetracyclus **5**. Dieser Reaktionsmechanismus wird durch die Tatsache gestützt, daß

isoliertes **3** thermisch in **4** (³¹P-NMR-Reaktionskontrolle) übergeführt wird (was gleichzeitig dessen geringe Ausbeute erklären kann) und Me₃SiCl ¹H-NMR-spektroskopisch zweifelsfrei (identischer Zusatz) nachgewiesen werden kann. Versuche, das elektronenreiche, mehrzählige Ligandensystem $[\text{P}_2(\text{NSiMe}_3)_6]^{2-}$ (**B**) ausgehend von **7** und $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}]$ bzw. $[(\text{OC})_4\text{ReX}]_2$ (X = Cl, Br) durch Cothermolysen in Toluol herzustellen, führten nicht zu **3** (³¹P-NMR-Kontrolle), sondern zu den ionisch aufgebauten Verbindungen **6a, b**, die in Dichlormethan gut löslich und in fester Form kurzfristig luftstabil sind.



Tab. 1. ¹H-, ¹³C{¹H}-, ³¹P{¹H}-NMR- und ν(CO)-IR-Daten der Komplexe **3**–**6**; δ in ppm, J in Hz; ν in cm⁻¹

| Nr. | ¹ H-NMR a) δ CH ₃ Si | ¹³ C{ ¹ H}-NMR b) δ CH ₃ Si δ CO | ³¹ P{ ¹ H}-NMR c) δ P | d) ν |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <u>3</u> | 0.58(s, 18H), 0.59(s, 36H) | 3.12(s, 6C) 184.9(s, 4C) 6.13(s, 12C) 187.8(s, 4C) | -1.93(s) | 2095(w), 1985(s) 1965(m), 1935(s) |
| | 0.34(s, 18H), 0.62(s, 18H) 0.77(s, 18H) | 2.56(s, 6C), 4.03(s, 6C) 193.5(s, 4C) 5.87(s, 6C) 194.7(s, 2C) | -8.31(s) | 2040(m), 2020(s) 1870(m, br), 1820(vs, br) |
| <u>4</u> | 353 K: 0.17(s, 9H), 0.21(s, 18H) 0.50(s, 18H) | 233 K: 0.33(s, 6C), 0.74(s, 3c) 192.8(s, 1C), 194.6(s, 1C) | 293 K: 30.11(s) | 2030(s), 2020(s) |
| | 203 K: 0.19(s, 3H), 0.21(s, 3H) 0.39(s, 3H), 0.26(s, 9H) 0.30(s, 9H), 0.35(s, 18) | 1.76(s, 3C), 2.63(s, 2C) 194.7(s, 1C), 195.2(s, 1C) 4.43(s, 1C) 195.5(s, 1C), 196.1(s, 1C) | 273 K: 30.1(d, 1P) | 1920(s, br), 1880(vs, br) 3350–3450(br, νNH) |
| | δ NH(353 K): 2.64(br, 2H) 203 K: 2.47(d, ¹ H); ² J(³¹ P ¹ H)4 2.65(d, ¹ H); ² J(³¹ P ¹ H)6.5 | | ² J(³¹ P ³¹ P)17 ³¹ P– ¹ H-gekoppelt 31.7(d, 1P) 29.9(ddd) ² J(³¹ P ³¹ P)17.3 ² J(³¹ P ¹ H) ≈ ² J(³¹ P ¹ H') ≈ 5 | |
| <u>6a</u> X = Cl | 0.09(s, 9H), 0.29(s, 9H) 0.36(s, 9H), 0.39(s, 9H) 0.40(s, 18H), 0.69(s, 6H, SiMe ₂) δ NH: 2.29(br, ¹ H) | 0.85(s, 6C), 1.11(s, 3C) 193.4(s, 6C) 1.55(s, 6C), 1.82(s, 3C) δ SiMe ₂ : 3.08(s, 1C) 3.76(s, 1C) | -44.17(d, λ ⁵ P) 7.79(d, λ ⁴ P) ² J(³¹ P ³¹ P)4.2 | 1910(s, br), 2023(s) 3380–3450(br, νNH) |
| | <u>6b</u> X = Br | 0.02(s, 9H), 0.22(s, 9H) 0.28(s, 9H), 0.31(s, 9H) 0.33(s, 18H), δ SiMe ₂ : 0.61(s, 3H), 0.62(s, 3H) δ NH: 2.28(br, 1H) | 0.40(s, 6C), 0.67(s, 6C) 192.6(s, 6C) 1.11(s, 6C) δ SiMe ₂ : 2.60(s, 1C) 3.27(s, 1C) | -44.24(d, λ ⁵ P) 7.97(d, λ ⁴ P) ² J(³¹ P ³¹ P)4.1 |

a) 200 MHz, TMS int. 3 (363 K), 4 [D₈]Toluol, 5 und 6 CD₂Cl₂. b) 50.28 MHz, TMS int. 3 (303 K), 4 [D₈]Toluol, 5 und 6 CD₂Cl₂. c) 80.82 MHz, 85-proz. H₃PO₄ ext. 3 und 4 [D₈]Toluol, 5 und 6 CD₂Cl₂. d) 3 und 4 Toluol, 5 und 6 CH₂Cl₂.

Die konduktometrisch bestimmte molare Leitfähigkeit der Salze **6a, b** liegt mit 79.9 (**6a**) bzw. 74.5 (**6b**) [$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$] im erwarteten Bereich (vgl. dazu Lit.^{4,12}).

NMR-Spektren

Die NMR-spektroskopischen Daten der Polycyclen **3–6** sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **3** findet man bei 363 K zwei Silylsignale (18H:36H), deren intensitätsschwächeres (Tab. 1) den Me₃Si-Gruppen am P₂N₂-Ring zuzuordnen ist. Bei Temperaturerniedrigung zeigen diese beiden Me₃Si-Gruppen dynamisches Verhalten ($T_c = 253$ K, das Tieftemperaturgrenzspektrum konnte nicht erreicht werden; das gleiche gilt für das ¹³C-NMR-Spektrum). Das ³¹P-NMR-Signal ist gegenüber dem des Eduktes **2** ($\delta = 15.1$) um ca. 17 ppm hochfeldverschoben.

Im ¹H-NMR-Spektrum des cubanartigen Rhenium-Komplexes **4** findet man erwartungsgemäß drei intensitätsgleiche Signalsätze (Tab. 1). Das leicht hochfeldverschobene Singulett bei 0.34 ppm kann den exocyclischen Me₃Si-Gruppen zugeordnet werden, da temperaturabhängige Messungen für die übrigen Silylgruppen bei Temperaturerniedrigung (Signal bei 0.62 ppm, $T_c = 228$ K, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 48.4$ (kJ/mol)]; Signal bei 0.77 ppm, $T_c = 263$ K, $\Delta G_{T_c}^\ddagger = 52.6$ [kJ/mol]) eine Rotationsbehinderung um die Si–N-Bindung (Aufspaltungsmuster vom Integralverhältnis 2:1) zeigen. Die ¹³C-NMR-Untersuchungen bestätigen die ¹H-NMR-Befunde. Im ³¹P-NMR beobachtet man gegenüber **3** eine noch stärkere Hochfeldverschiebung.

Das ¹H-Tieftemperatur-NMR-Spektrum (203 K) des Tetracyclus **5** ergibt sechs Singulets (Tab. 1) vom Integralverhältnis 3:3:3:9:9:18, von denen das intensivstärkste Signal (18H) den äquivalenten Me₃Si-Gruppen an den exocyclischen N-Atomen des P-Atoms P2 (vgl. dazu Diskussion der Kristallstruktur) zugeordnet werden kann. Eine der drei restlichen Me₃Si-Gruppen weist bei 203 K eine Rotationsbehinderung um die Si–N-Bindung (Integralverhältnis 1:1:1) auf. P–NH-Kopplungen (Tab. 1) werden nur zu einem Phosphoratom (P2) beobachtet. Temperaturerhöhung führt zunächst zur Verbreiterung der NH-Signale und fast gleichzeitig zur Aufhebung der N–Si-Rotationsbehinderung. Letztlich ergeben sich im ¹H-NMR-Spektrum bei 353 K neben einem breiten Signal der NH-Protonen drei Me₃Si-Signale (Tab. 1) vom Integralverhältnis 1:2:2. Eine befriedigende Deutung dieser offensichtlich sehr komplexen dynamischen Prozesse (Verdünnungsexperimente ergeben keinen Hinweis auf intermolekulare Prozesse) kann bislang nicht gegeben werden. Das Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektrum bestätigt das Vorliegen einer unsymmetrischen Struktur durch sechs CO-Signale (gegenüber Edukt **2** tieffeldverschoben) sowie fünf Me₃Si-Signale (zwei Methylgruppen der rotationsbehinderten Me₃Si-Gruppe sind zufällig magnetisch äquivalent, Tab. 1). Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Untersuchungen können aufgrund der geringen Signalintensität keine zusätzlichen Informationen über die dynamischen Eigenschaften von **5** liefern.

Im ¹H-NMR-Spektrum der ionisch aufgebauten Komplexe **6a, b** sind die vier Ring-N–SiMe₃-Gruppen inäqui-

valent, die exocyclischen dagegen äquivalent (1,3-Wanderung des H-Atoms, Tab. 1; vgl. dazu auch Kristallstrukturanalyse von **6a**). Das Signal der SiMe₂-Einheit ist bei beiden Verbindungen geringfügig tieffeldverschoben. Im Falle von **6a** beobachtet man für die zwei Methylgruppen zufällige magnetische Äquivalenz. Das NH-Proton-Signal ist in beiden Fällen breit. Das ³¹P-NMR-Dublettsignal bei tieferem Feld (Tab. 1) wird jeweils dem Spirophosphoratom (λ^4P) zugeordnet.

Kristall- und Molekülstruktur der Polycyclen **3, 5 und 6a**¹³

Die Atomabstände und Bindungswinkel sind in den Tabellen 2–4, die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren in den Tabellen 5–7 zusammengefaßt.

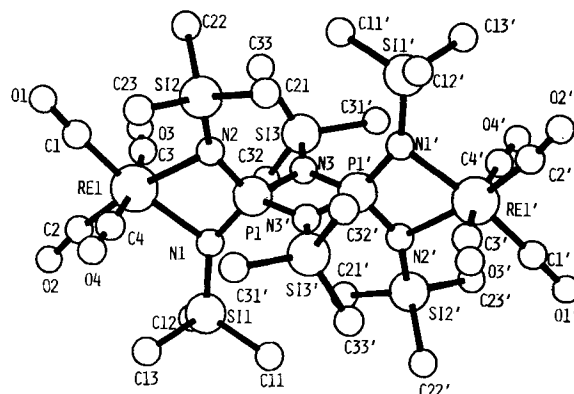


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (Molekül a) mit Atomnumerierung

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **3**, Molekül a (Molekül b in Klammern)

| Bindungsabstände (pm) | | | | | | |
|----------------------------------------|---------------------|---------------|----------------------|-----|---|---------|
| Re1–N1 | 220.7(6) (223.1(6)) | Re–C-Mittelw. | 191.7(9) (193.9(10)) | | | |
| Re1–N2 | 224.0(5) (220.9(6)) | Si–C-Mittelw. | 186.3(9) (185.7(9)) | | | |
| P1–N1 | 158.6(6) (159.7(6)) | C–C-Mittelw. | 117.4(9) (115.9(9)) | | | |
| P1–N2 | 156.6(6) (159.3(6)) | Re1...P1 | 285.1(6) (284.5(6)) | | | |
| P1–N3 | 170.6(6) (172.3(6)) | P1...P1' | 251.0(6) (250.9(6)) | | | |
| Si1–N1 | 174.7(6) (173.1(6)) | N1...N2 | 243.1(7) (245.8(7)) | | | |
| Si2–N2 | 175.6(6) (174.3(5)) | N3...N3' | 231.0(7) (231.0(7)) | | | |
| Si3–N3 | 177.6(6) (176.1(6)) | | | | | |
| Bindungswinkel (°) | | | | | | |
| N1–Re1–N2 | 66.3(2) (67.2(2)) | Re1–N1–P1 | 96.1(3) (94.5(3)) | | | |
| N1–Re1–C1 | 169.5(3) (169.5(3)) | Re1–N1–Si1 | 120.5(3) (120.2(3)) | | | |
| N1–Re1–C2 | 103.5(3) (101.9(3)) | P1–N1–Si1 | 142.6(4) (143.9(4)) | | | |
| N1–Re1–C3 | 96.7(3) (97.3(3)) | Re1–N2–P1 | 95.4(3) (95.5(3)) | | | |
| N1–Re1–C4 | 91.6(3) (92.6(3)) | Re1–N2–Si2 | 119.0(3) (120.5(3)) | | | |
| N2–Re1–C1 | 103.3(3) (102.3(3)) | P1–N2–Si2 | 143.5(4) (142.9(4)) | | | |
| N2–Re1–C2 | 169.7(3) (169.0(3)) | P1–N3–Si3 | 133.0(3) (133.4(4)) | | | |
| N2–Re1–C3 | 97.1(3) (97.6(3)) | P1–N3–P1' | 94.7(3) (94.1(3)) | | | |
| N2–Re1–C4 | 92.2(3) (92.4(3)) | C–Si–C | 108.3(4) (108.3(4)) | | | |
| C3–Re1–C4 | 169.5(4) (168.1(4)) | (Mittelw.) | | | | |
| C–Re–C | 86.3(4) (86.3(4)) | Re–C–O | 173.9(8) (173.5(9)) | | | |
| (Mittelw.) | | (Mittelw.) | | | | |
| Winkel zwischen definierten Ebenen (°) | | | | | | |
| Ebene | definierende Atome | | | 1 | 3 | |
| 1 | N1 | Re1 | N2 | P1 | 2 | 90.4 |
| 2 | P1 | N3 | P1' | N3' | | (89.9) |
| 3 | N1 | Re1 | N2 | | 4 | 167.8 |
| 4 | N1 | P1 | N2 | | | (165.8) |

Die Molekülstruktur der tricyclischen Phosphor-Dispiroverbindung **3** ist mit den zugehörigen Atomnumerierungen in Abb. 1 aufgezeigt.

3 weist in der Elementarzelle zwei unabhängige Moleküle a und b auf, die sich in ihren Abständen und Winkeln nicht signifikant unterscheiden (bei der Diskussion beziehen sich die Werte in Klammern auf Molekül b). Der zentrosymmetrische Komplex **3** hat als zentrales Strukturelement ein dispirocyclisches Ligandensystem mit fast linearer Anordnung der Rhenium- und Phosphoratome. Der N_2P_2 -Vierring ist planar, die PN_2Re -Vierringe sind an der $N \cdots N$ -Achse schwach geknickt [Knickwinkel 167.8° (165.8°)]. Der Interplanarwinkel zwischen den Ebenen 1 und 2 beträgt 90.4° (89.9°), der zwischen den Ebenen 3 und 4 167.8° (165.8°). Die Koordinationsgeometrie der Rheniumatome ist verzerrt oktaedrisch (Tab. 2) mit erwartungsgemäß deutlich verkleinerten $N-Re-N$ -Winkeln von $66.3(2)^\circ$ [$67.2(2)^\circ$]. Die Winkel zwischen den apicalen CO-Gruppen und basalen N-Atomen sind möglicherweise aufgrund der sterisch anspruchsvollen Me_3Si -Reste etwas aufgeweitet. Die Phosphoratome sind jeweils von vier Stickstoffatomen verzerrt tetraedrisch umgeben. Im Tricyclus **3** fungiert das Ligandensystem **B** als 8e-Donor gegenüber den beiden $(OC)_4Re(I)$ -Einheiten, woraus folgende Bindungsverhältnisse resultieren: die $P-N$ -Abstände für die „terminalen“ N-Atome (N_1, N_2) sind mit $158.6(6)$ und $156.6(6)$ pm [$159.7(6), 159.3(6)$ pm] gegenüber denen der zentralen Brücken-N-Atome (N_3) $170.6(6)$ pm [$172.3(6)$ pm] deutlich verkürzt, was aufgrund des delokalisierten π -Bindungssystems bei **B** verständlich ist. Die Bindungswinkel im zentralen Vierring betragen $85.3(3)^\circ$ [$85.9(3)^\circ$] am Phosphor- und $94.7(3)^\circ$ [$94.1(3)^\circ$] am Stickstoffatom und sind gegenüber den $N_1-P_1-N_2$ -Winkeln $100.9(3)^\circ$ [$100.8(3)^\circ$] verkleinert, ein Trend, der sich mit den Strukturdaten des Hexathiometadiphosphat-Ions (z. B. Lit.^{10a,b)} deckt und somit für den Dianiontyp $[P_2X_6]^{2-}$ ($X = S, NSiMe_3$ (**B**)) eine nicht unerwartete Analogie erkennen läßt.

Die Molekülstruktur des tetracyclischen Rhenium-Komplexes **5** ist mit den zugehörigen Atomnumerierungen in Abb. 2 aufgezeigt.

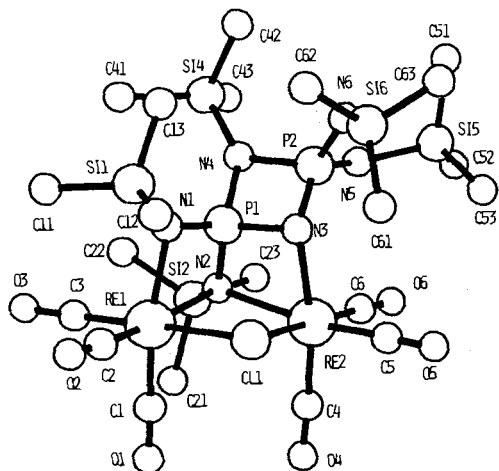


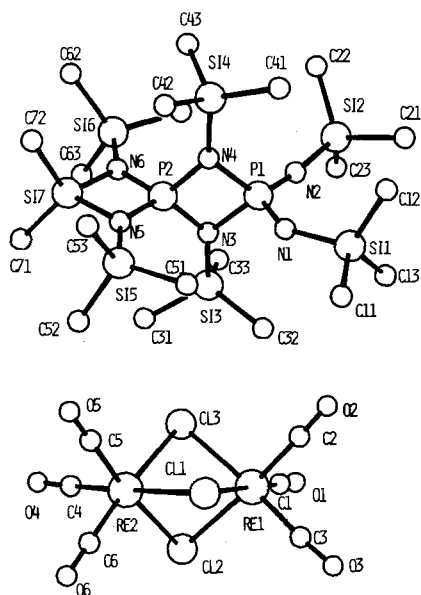
Abb. 2. Molekülstruktur von **5** mit Atomnumerierung

Tab. 3. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **5**

| Bindungsabstände (pm) | | | | | |
|-----------------------------|-----------|-------------|-----------|-----------------|-----------|
| Re1-C11 | 252.1(3) | P1-N1 | 156.8(9) | Si4-N4 | 176.7(9) |
| Re2-C11 | 252.1(4) | P1-N2 | 165.3(8) | Si5-N5 | 179.3(9) |
| Re1-N1 | 221.9(9) | P1-N3 | 167.9(8) | Si6-N6 | 179.6(9) |
| Re1-N2 | 231.6(10) | P1-N4 | 171.1(8) | Re1...Re2 | 364.2(5) |
| Re2-N2 | 230.6(8) | P2-N3 | 163.4(9) | P1...P2 | 239.3(8) |
| Re2-N3 | 217.6(8) | P2-N4 | 171.3(9) | N1...N2 | 253.5(15) |
| Re1-C-Mittelw. | 186.8(15) | P2-N5 | 161.1(9) | N2...N3 | 254.4(15) |
| Re2-C-Mittelw. | 188.1(13) | P2-N6 | 162.2(9) | N3...N4 | 236.9(15) |
| Si-C-Mittelw. | 188.4(13) | Si1-N1 | 173.1(10) | N5...N6 | 258.5(15) |
| C-O-Mittelw. | 115.9(14) | Si2-N2 | 176.1(8) | | |
| Bindungswinkel ($^\circ$) | | | | | |
| C11-Re1-N1 | 86.8(3) | N2-Re2-N3 | 69.1(3) | N4-P2-N6 | 118.8(5) |
| C11-Re1-N2 | 80.0(2) | N2-Re2-C4 | 101.2(5) | N5-P2-N6 | 106.1(5) |
| C11-Re1-C1 | 88.3(4) | N2-Re2-C5 | 169.5(4) | Re1-N1-P1 | 95.2(5) |
| C11-Re1-C2 | 93.7(5) | N2-Re2-C6 | 101.9(5) | Re1-N1-Si1 | 122.5(5) |
| C11-Re1-C3 | 178.2(5) | N3-Re2-C4 | 168.2(5) | P1-N1-Si1 | 139.8(6) |
| N1-Re1-N2 | 67.9(3) | N3-Re2-C5 | 101.0(4) | Re1-N2-Re2 | 104.0(4) |
| N1-Re1-C1 | 169.0(5) | N3-Re2-C6 | 99.8(4) | Re1-N2-P1 | 89.4(4) |
| N1-Re1-C2 | 103.6(5) | C4-Re2-C5 | 88.1(5) | Re1-N2-Si2 | 114.5(5) |
| N1-Re1-C3 | 94.5(5) | C4-Re2-C6 | 88.7(6) | Re2-N2-P1 | 93.0(4) |
| N2-Re1-C1 | 101.6(5) | C5-Re2-C6 | 83.0(6) | Re2-N2-Si2 | 121.3(4) |
| N2-Re1-C2 | 169.5(6) | Re1-C11-Re2 | 92.5(1) | P1-N2-Si2 | 128.2(6) |
| N2-Re2-C3 | 101.6(5) | N1-P1-N2 | 103.8(5) | Re2-N3-P1 | 97.0(4) |
| C1-Re1-C2 | 86.5(6) | N1-P1-N3 | 125.0(5) | Re2-N3-P2 | 131.9(5) |
| C1-Re1-C3 | 90.6(6) | N1-P1-N4 | 116.0(5) | P1-N3-P2 | 92.5(4) |
| C2-Re1-C3 | 84.8(7) | N2-P1-N3 | 99.5(4) | P1-N4-P2 | 88.7(4) |
| C11-Re2-N2 | 80.2(3) | N2-P1-N4 | 124.2(3) | P1-N4-Si4 | 142.7(5) |
| C11-Re2-N3 | 80.2(2) | N3-P1-N4 | 88.7(4) | P2-N4-Si4 | 128.6(5) |
| C11-Re2-C4 | 91.6(4) | N3-P2-N4 | 90.1(4) | P2-N5-Si5 | 132.3(6) |
| C11-Re2-C5 | 94.8(5) | N3-P2-N5 | 121.6(5) | P2-N6-Si6 | 132.5(6) |
| C11-Re2-C6 | 177.7(4) | N3-P2-N6 | 111.4(5) | Re-C-O-Mittelw. | 177(1) |

Die Winkel zwischen den Ebenen $P_1-N_3-Re_2-N_2$, $P_1-N_1-Re_1-N_2$ und $Re_1-N_2-Re_2-C11$ betragen 68.03° , 88.57° und 94.57° und ergeben für dieses Gerüst einen geöffneten, deutlich verzerrten Kubus. Die Koordinationsgeometrie der Re-Atome ist verzerrt oktaedrisch, die der P-Atome verzerrt tetraedrisch (Tab. 3). Im Gegensatz zu den trigonal-planar koordinierten Atomen N_1 und N_4 (Winkelsumme 357.5 bzw. 360°) liegt die Winkelsumme von N_3 (321.4°) und N_2 (z. B. 307.9°) im Bereich tetraedrischer Koordination. Vierter Bindungspartner an N_3 ist ein röntgenstrukturanalytisch nicht lokalisierbares H-Atom. Die Abstände P_2-N_5 und P_2-N_6 sind annähernd gleich und liegen mit Werten von $161.1(9)$ pm bzw. $162.2(9)$ pm im Bereich zwischen $P-N$ -Einfach- und -Doppelbindungslängen; ein Befund, der auf eine intramolekulare $3z2e-N_5-H-N_6$ -Bindung hinweist. Der Abstand $N_5 \cdots N_6$ liegt mit $258.5(15)$ pm unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (300 pm) und damit in einem Bereich, der eine Dreizentrenbindung möglich erscheinen läßt (vgl. dazu Lit.¹⁴). Der P_2N_2 -Vierring ist nahezu eben, die größte Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt 1.2 pm. Der P_1-N_1 -Abstand liegt mit $156.8(9)$ pm im Bereich von $P-N$ -Doppelbindungslängen; alle übrigen $P-N$ -Abstände weisen keine Besonderheiten auf. Der $Re_1 \cdots Re_2$ -Abstand von $364.2(5)$ pm ist deutlich größer als eine $Re-Re$ -Einfachbindung (vgl. dazu Lit.¹⁵).

Abb. 3 gibt die Molekülstruktur des Komplexsalzes **6a** wieder.

Abb. 3. Molekülstruktur von **6a** mit AtomnumerierungTab. 4. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von **6a**

| Bindungsabstände (pm) | | | | | | |
|----------------------------------------|--------------------|------------|----------|-------------------|----------|--------|
| Kation: | | | Anion: | | | |
| P1-N1 | 163.9(3) | Si3-N3 | 177.1(3) | Re1-Cl1 | 249.8(1) | |
| P1-N2 | 148.7(3) | Si4-N4 | 177.0(3) | Re1-Cl2 | 250.0(1) | |
| P1-N3 | 174.1(3) | Si5-N5 | 176.8(3) | Re1-Cl3 | 249.2(1) | |
| P1-N4 | 173.6(3) | Si6-N6 | 177.5(3) | Re2-Cl1 | 251.5(1) | |
| P2-N3 | 163.6(3) | Si7-N5 | 177.4(3) | Re2-Cl2 | 250.4(1) | |
| P2-N4 | 164.8(3) | Si7-N6 | 177.6(3) | Re2-Cl3 | 249.8(1) | |
| P2-N5 | 163.9(3) | P1...P2 | 246.6(3) | Re-C-Mittelw. | 188.6(6) | |
| P2-N6 | 162.6(3) | P2...Si7 | 245.4(3) | C-O-Mittelw. | 114.2(6) | |
| Si-C-Mittelw. | 187.1(5) | N3...N4 | 231.0(4) | Re1...Re2 | 336.3(5) | |
| Si1-N1 | 177.4(3) | N5...N6 | 235.9(4) | | | |
| Si2-N2 | 169.1(4) | | | | | |
| Bindungswinkel (°) | | | | | | |
| Kation: | | | Anion: | | | |
| N1-P1-N2 | 115.5(2) | P1-N2-Si2 | 172.7(3) | Cl1-Re1-C1 | 173.0(2) | |
| N1-P1-N3 | 107.1(2) | P1-N3-P2 | 93.8(2) | Cl2-Re1-C2 | 173.6(2) | |
| N1-P1-N4 | 107.1(2) | P1-N3-Si3 | 130.5(2) | Cl3-Re1-C3 | 174.1(2) | |
| N2-P1-N3 | 118.5(2) | P2-N3-Si3 | 135.2(2) | Cl1-Re2-C4 | 172.9(2) | |
| N2-P1-N4 | 120.6(2) | P1-N4-P2 | 93.5(2) | Cl2-Re2-C5 | 172.6(2) | |
| N3-P1-N4 | 83.3(2) | P1-N4-Si4 | 131.1(2) | Cl3-Re2-C6 | 175.2(2) | |
| N3-P2-N4 | 89.4(2) | P2-N4-Si4 | 135.2(2) | Re1-Cl1-Re2 | 84.26(4) | |
| N3-P2-N5 | 119.6(2) | P2-N5-Si5 | 139.2(2) | Re1-Cl2-Re2 | 84.44(4) | |
| N3-P2-N6 | 120.2(2) | P2-N5-Si7 | 91.8(2) | Re1-Cl3-Re2 | 84.74(4) | |
| N4-P2-N5 | 119.2(2) | Si5-N5-Si7 | 128.9(2) | Cl-Re-Cl-Mittelw. | 79.66(4) | |
| N4-P2-N6 | 118.7(2) | Si6-N6-Si7 | 129.9(2) | Cl-Re-C-Mittelw. | 95.4(2) | |
| N5-P2-N6 | 92.5(2) | P2-N6-Si6 | 137.8(2) | C-Re-C-Mittelw. | 90.62(2) | |
| P1-N1-Si1 | 133.5(2) | P2-N6-Si7 | 92.2(2) | Re-C-O-Mittelw. | 177.7(5) | |
| Winkel zwischen definierten Ebenen (°) | | | | | | |
| Ebene | definierende Atome | | | | 2 | 4 |
| 1 | P1 | N3 | P2 | N4 | 1 | 129.57 |
| 2 | P1 | N3 | Re2 | N2 | 3 | 68.03 |
| 3 | P1 | N1 | Re1 | N2 | 4 | 94.57 |
| 4 | Re1 | N2 | Re2 | Cl1 | | |

Das spirocyclische Kation des Komplexes **6a** besteht aus zwei nahezu planaren, senkrecht aufeinander stehenden Vierringen (Interplanarwinkel 89.55°). Die Koordinations-

geometrie der Atome P1, P2 und der Siliciumatome ist verzerrt tetraedrisch (Tab. 4), die der Stickstoffatome N3, N4, N5 und N6 (Winkelsummen 359.5°, 359.8°, 359.9° und 359.9°) trigonal-planar. Der P1-N1-Abstand von 163.9(3) pm läßt auf ein kristallstrukturanalytisch nicht nachweisbares H-Atom an N1 schließen. Bemerkenswert ist die fast lineare Anordnung der exocyclischen Me₃Si-N=P-Einheit (P1-N2-Si2 172.7(3)°), die mit einer starken Verkürzung des P1-N2- (148.7(3) pm) und des N2-Si2-Abstandes (169.1(4) pm) verbunden ist (vgl. dazu Lit.¹⁶). Diese Strukturdaten stützen eine von Pohl aufgestellte annähernd lineare Beziehung zwischen einer Verkürzung des P=N-Abstandes unter gleichzeitiger Aufweitung des Winkels am Imin-Stickstoff bei acyclischen Phosphazenen mit „lokalisierter“ P=N-Bindung^{17a}. Ähnliche Verhältnisse mit einer unterschiedlich stark gewinkelten Stickstoffbrücke liegen in Verbindungen des Typs R₃P=NSiR'₃ (R = R' = Me; P=N 154.2(5) pm, N-Si 170.5(5) pm, P=N-Si 144.6(1)°^{17b}) und R₂Si=N-SiR'₃ (z. B. R = R' = *t*Bu; Si=N 156.8(3) pm, N-Si 169.5(3) pm, Si=N-Si 177.8(2)°^{17c}) vor (vgl. zu dieser Gesamtsituation auch die Untersuchungen an Si-O-Si-Systemen^{17d}). Die Strukturdaten des Hexacarbonyl-tri-μ-chloro-dirhenat(I)-Anions (Tab. 4) stimmen im wesentlichen mit den Literaturdaten^{18a,b} überein. Der Re1...Re2-Abstand (336.3(5) pm) liegt in einem Bereich, der eine Metall-Metall-Wechselwirkung wenig wahrscheinlich erscheinen läßt.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden in einem Schlenk-Rohr unter Argon in absol. Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-, ¹³C{¹H}-, ³¹P{¹H}- und temperaturabhängige Spektren: FT-Gerät WP 200, Firma Bruker. Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz ohne Berücksichtigung der absoluten Vorzeichen angegeben. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-297-Spektrometer. — Massenspektren: Varian-MAT 811 A. Relative Molmassen: Osmometrisch in CH₂Cl₂.

Ausgangsmaterialien: 1¹⁹), [Re(CO)₅X], X = Cl, Br²⁰), [Re(CO)₄X]₂, X = Cl, Br²¹), 7²².

(OC)₄Re-NR-P(Cl)(NR₂)-NR (**2**), R = SiMe₃: 4370 mg (11.9 mmol) **1**, gelöst in 60 ml Benzol, werden mit 3310 mg (9.2 mmol) [Re(CO)₅Cl] versetzt. Die Suspension wird unter Rühren solange auf 75°C erwärmt, bis die Lösung klar wird (ca. 45 min). Anschließend wird bei dieser Temp. die hellgelbe Lösung 2 h weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wird der Rückstand in 15 ml *n*-Hexan aufgenommen. Es wird über Filterflocken filtriert, auf ca. die Hälfte eingengt und 3 d auf -80°C gekühlt. Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -80°C erhält man elfenbeinfarbene Kristalle. Ausb. 4826 mg (6.9 mmol, 75%).

C₁₆H₃₆ClN₃O₄PreSi₄ (699.4) Ber. C 27.48 H 5.19 N 6.01
Gef. C 27.40 H 5.02 N 6.10
Molmasse 655

Thermolyseprodukte **3**, **4** und **5**: 1049 mg (1.5 mmol) **2** werden in Substanz 4 h auf 110°C erwärmt, wobei man entstehendes CO, Me₃SiCl und HCl — soweit nicht durch Weiterreaktion verbraucht — durch Anlegen eines Vakuums von ca. 12 Torr entfernt.

Durch Zugabe von 1 ml Diethylether läßt sich der tetracyclische Rheniumkomplex **5** als farbloses Pulver ausfällen, das – aus Dichlormethan/*n*-Hexan (3:1) bei 5°C umkristallisiert – 249 mg (0.23 mmol, 30%) ergibt. Die Etherlösung wird i. Vak. vollständig eingengt und der Rückstand – aufgenommen in 0.5 ml Toluol – bei –20°C (2 d) umkristallisiert. Ausb. 129 mg Dispiroverbindung **3** (0.11 mmol, 7%). Nach Entfernen des Toluols i. Vak. wird der cubanartige Komplex **4** durch Lösen des Rückstandes in 0.5 ml Diethylether und Kühlen auf –80°C (2 d) als weißes Kristallpulver erhalten, das man erneut aus diesem Lösungsmittel bei –80°C umkristallisiert. Ausb. 206 mg (0.18 mmol, 24%). Die isolierten Produkte werden ca. 5 h bei 0.01 Torr getrocknet.

3: C₂₆H₅₄N₆O₈P₂Re₂Si₆ (1181.6) Ber. C 26.43 H 4.61 N 7.11
Gef. C 26.40 H 4.55 N 7.10

4: C₂₄H₅₄N₆O₆P₂Re₂Si₆ (1125.6) Ber. C 25.61 H 4.84 N 7.47
Gef. C 25.40 H 4.69 N 7.60

EI-MS (100 eV, 140°C): *m/z* (%) = 1126 (M⁺, 10), sukzessive Abspaltung der sechs CO-Liganden.

5: C₂₁H₄₇ClN₆O₆P₂Re₂Si₅ (1089.3) Ber. C 23.12 H 4.34 N 7.70
Gef. C 22.50 H 4.18 N 7.50
Molmasse 1198

Komplexsalze **6a, b**

a) Durch Umsetzung von **7** mit [Re(CO)₃X], X = Cl, Br: 732 mg (1.0 mmol) **7** und 2.0 mmol [Re(CO)₃X] (X = Cl, 723 mg; X = Br, 812 mg) werden in 20 ml Toluol 3.5 h bei 110°C gerührt. Während der Reaktion färbt sich die anfangs farblose Lösung orange; gleich-

zeitig fallen die Salze **6a** bzw. **6b** als dunkelbraune Öle aus. Die Reaktionslösung wird auf ca. 2 ml eingengt und 1 d auf –80°C gekühlt. Abpipettieren der überstehenden Lösung und Versetzen des Öls mit 2 ml Diethylether ergibt **6a** bzw. **6b** als farblose Kristalle, die aus 1 ml heißem Toluol umkristallisiert werden. Ausb. 429 mg (0.33 mmol, 38%) **6a**, 524 mg (0.37 mmol, 37%) **6b**.

b) Durch Umsetzung von **7** mit [(OC)₄ReX]₂, X = Cl, Br: 732 mg (1.0 mmol) **7** und 1.0 mmol [(OC)₄ReX]₂ (X = Cl, 667 mg; X = Br, 756 mg) werden in 20 ml Toluol 3.5 h auf 110°C erhitzt. Aufarbeitung wie bei a). Ausb. 448 mg (0.35 mmol, 35%) **6a**, 546 mg (0.38 mmol, 38%) **6b**.

6a: C₂₆H₆₁Cl₃N₆O₆P₂Re₂Si₇ (1291.1) Ber. C 24.19 H 4.76 N 6.51
Gef. C 23.90 H 4.69 N 6.60
Molmasse 1171

6b: C₂₆H₆₁Br₃N₆O₆P₂Re₂Si₇ (1424.5) Ber. C 21.92 H 4.32 N 5.90
Gef. C 21.50 H 4.18 N 5.40
Molmasse 1328

Molare Leitfähigkeit (CH₂Cl₂, 25°C, 10⁻⁵ mol·l⁻¹): **6a:** 79.86, **6b** 74.50 [S·cm²·mol⁻¹].

Röntgenstrukturanalysen¹³⁾

3: C₂₆H₅₄N₆O₈P₂Re₂Si₆·3/2 C₇H₈, Molmasse 1319.8, Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße 0.44 × 0.22 × 0.48 mm, *a* = 1444.6(2), *b* = 1769.7(4), *c* = 1366.6(2) pm, *α* = 108.71(2), *β* = 117.92(2), *γ* = 72.55(2)°, *V* = 2877(1)·10⁶ pm³, triklin, Raumgruppe

Tab. 5. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [Å²] von **3** mit Standardabweichungen

| Molekül a: | | | | | Molekül b: | | | | |
|------------|------------|------------|------------|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------------------------|
| Atom | x/a | y/b | z/c | B _{eq} ^{*)} | Atom | x/a | y/b | z/c | B _{eq} ^{*)} |
| Re1 | -0.5951(4) | 0.01902(3) | 0.18502(4) | 3.40(1) | Re1 | 0.44654(4) | 0.34856(3) | 0.69047(4) | 3.78(1) |
| P1 | -0.0033(2) | 0.0021(2) | 0.4076(2) | 2.69(8) | P1 | 0.4995(2) | 0.4519(2) | 0.9099(2) | 2.93(8) |
| Si1 | 0.0544(3) | 0.1640(2) | 0.4185(3) | 4.1(1) | Si1 | 0.5049(3) | 0.5360(2) | 0.7407(3) | 4.7(1) |
| Si2 | -0.0104(3) | -0.1695(2) | 0.2407(3) | 3.7(1) | Si2 | 0.5515(3) | 0.2686(2) | 0.9272(3) | 4.0(1) |
| Si3 | -0.2309(2) | 0.0554(2) | 0.4176(3) | 3.7(1) | Si3 | 0.2682(3) | 0.5212(2) | 0.9108(3) | 4.1(1) |
| O1 | -0.1355(6) | -0.0896(5) | -0.0515(7) | 6.2(2) | O1 | 0.4125(7) | 0.1720(5) | 0.5910(7) | 6.7(2) |
| O2 | -0.0869(6) | 0.1588(5) | 0.830(7) | 6.6(2) | O2 | 0.3758(7) | 0.3692(5) | 0.4495(8) | 7.8(3) |
| O3 | -0.2998(6) | 0.0829(5) | 0.1194(6) | 5.9(2) | O3 | 0.2004(7) | 0.3784(5) | 0.6130(7) | 7.2(3) |
| O4 | 0.1695(6) | -0.0367(5) | 0.1846(6) | 5.9(2) | O4 | 0.6694(7) | 0.2821(5) | 0.6856(8) | 8.3(3) |
| N1 | 0.0027(6) | 0.0748(5) | 0.3679(6) | 3.1(2) | N1 | 0.4832(6) | 0.4704(4) | 0.7953(6) | 3.1(2) |
| N2 | -0.0275(6) | -0.0644(4) | 0.2951(6) | 3.1(2) | N2 | 0.5033(6) | 0.3564(5) | 0.8736(6) | 3.2(2) |
| N3 | -0.0907(6) | 0.0227(4) | 0.4678(6) | 2.8(2) | N3 | 0.4047(6) | 0.5082(4) | 0.9647(6) | 2.7(2) |
| C1 | -0.1079(9) | -0.0461(7) | 0.038(1) | 5.0(3) | C1 | 0.4259(9) | 0.2395(7) | 0.627(1) | 5.3(3) |
| C2 | -0.076(1) | 0.1027(7) | 0.117(1) | 6.3(4) | C2 | 0.406(1) | 0.3615(7) | 0.543(1) | 5.7(3) |
| C3 | -0.2072(9) | 0.0575(7) | 0.1540(9) | 5.0(3) | C3 | 0.2914(9) | 0.3738(7) | 0.652(1) | 5.5(3) |
| C4 | 0.0860(9) | -0.0166(7) | 0.1898(9) | 4.8(3) | C4 | 0.5924(9) | 0.3089(7) | 0.697(1) | 5.5(3) |
| C11 | 0.1445(9) | 0.1809(6) | 0.5745(9) | 4.6(3) | C11 | 0.580(1) | 0.6135(7) | 0.854(1) | 5.8(3) |
| C12 | -0.072(9) | 0.2513(7) | 0.384(1) | 5.4(3) | C12 | 0.590(1) | 0.4818(7) | 0.661(1) | 5.8(3) |
| C13 | 0.1467(9) | 0.1598(7) | 0.3537(9) | 5.0(3) | C13 | 0.380(1) | 0.5824(7) | 0.639(1) | 5.7(3) |
| C21 | 0.0668(9) | -0.2275(7) | 0.3556(9) | 4.8(3) | C21 | 0.6362(9) | 0.2891(7) | 1.0845(9) | 4.7(3) |
| C22 | -0.1430(9) | -0.2008(7) | 0.145(1) | 5.6(3) | C22 | 0.6431(9) | 0.1949(6) | 0.8670(9) | 4.4(3) |
| C23 | 0.0676(9) | -0.2036(7) | 0.1549(9) | 5.0(3) | C23 | 0.4392(9) | 0.2192(7) | 0.8881(9) | 4.9(3) |
| C31 | -0.2676(9) | 0.0604(7) | 0.533(1) | 5.3(3) | C31 | 0.230(1) | 0.5946(7) | 1.024(1) | 6.1(4) |
| C32 | -0.2689(9) | 0.1567(7) | 0.385(1) | 5.3(3) | C32 | 0.2233(9) | 0.4243(7) | 0.877(1) | 5.6(3) |
| C33 | -0.2967(9) | -0.0186(6) | 0.2879(9) | 4.6(3) | C33 | 0.2071(9) | 0.5605(7) | 0.779(1) | 5.3(3) |
| C5 | 0.414(1) | 0.0695(7) | 0.264(1) | 6.4(4) | C5 | 0.096(2) | 0.475(2) | 0.304(2) | 6.7(8) |
| C6 | 0.406(1) | 0.1537(8) | 0.303(1) | 7.9(4) | C6 | 0.101(2) | 0.520(1) | 0.251(2) | 5.6(7) |
| C7 | 0.395(1) | 0.2012(9) | 0.234(1) | 9.7(5) | C7 | 0.098(3) | 0.467(2) | 0.147(3) | 10(1) |
| C8 | 0.399(1) | 0.1660(9) | 0.129(1) | 8.9(5) | C8 | 0.108(2) | 0.387(2) | 0.128(3) | 9(1) |
| C9 | 0.409(1) | 0.0869(8) | 0.093(1) | 7.1(4) | C9 | 0.105(2) | 0.354(2) | 0.202(2) | 6.8(8) |
| C10 | 0.416(1) | 0.0381(7) | 0.159(1) | 6.1(4) | C10 | 0.094(2) | 0.401(1) | 0.301(2) | 4.6(6) |
| C51 | 0.424(1) | 0.0189(8) | 0.339(1) | 6.7(4) | C51 | 0.090(2) | 0.512(2) | 0.402(3) | 9(1) |

*) Nur die Re-, P- und Si-Atome wurden anisotrop verfeinert.

$P\bar{1}$, $Z = 2$, $D_c = 1.52 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 44.8 \text{ cm}^{-1}$, ω -scan. Datensammlung von 7496 unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($2\theta \leq 45^\circ$), davon 5455 beobachtet [$F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scan, max. Trans. 41.3%, min. Trans. 16.8%) durchgeführt. Strukturlösung durch Patterson-Synthese und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem SDP-Programmsystem. Die Positionen der Wasserstoffatome wurde geometrisch berechnet (C-H-Abstand 108 pm). $R = 0.048$, $R_w = 0.042$, $w = K(\sigma^2(F_o) + 0.0001 F_o^2)^{-1}$, 307 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.97 e/\AA^3 .

5: $\text{C}_{21}\text{H}_{47}\text{ClN}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{Si}_5$, Molmasse 1089.3, Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße $0.26 \times 0.08 \times 0.18 \text{ mm}$, $a = 1258.8(1)$, $b = 1733.4(1)$, $c = 1873.8(1) \text{ pm}$, $V = 4088.6(5) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca 2_1$, $Z = 4$, $D_c = 1.77 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 63.2 \text{ cm}^{-1}$, ω -scan. Datensammlung von 3716 unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($2\theta \leq 50^\circ$), davon 3298 beobachtet [$F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur

Tab. 6. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [\AA^2] von **5** mit Standardabweichungen

| Atom | x/a | y/b | z/c | B_{eq}^* |
|------|-------------|------------|-------------|-------------------|
| Re1 | 0.07086(4) | 0.21422(3) | 0.000 | 3.10 (1) |
| Re2 | 0.03411(4) | 0.38592(3) | 0.10929(4) | 2.617(8) |
| Cl1 | -0.0563 (3) | 0.3266 (2) | 0.0025 (2) | 3.88 (7) |
| P1 | 0.0029 (3) | 0.2240 (2) | 0.1438 (2) | 2.29 (7) |
| P2 | -0.0799 (3) | 0.2788 (2) | 0.2469 (2) | 2.50 (7) |
| Si1 | -0.1245 (3) | 0.0941 (3) | 0.0689 (2) | 4.1 (1) |
| Si2 | 0.2437 (3) | 0.2521 (2) | 0.1380 (2) | 3.22 (8) |
| Si4 | 0.0189 (3) | 0.1196 (3) | 0.2903 (2) | 3.93 (9) |
| Si5 | -0.0671 (3) | 0.3969 (2) | 0.3719 (2) | 3.55 (9) |
| Si6 | -0.3251 (3) | 0.2974 (3) | 0.2258 (2) | 3.9 (1) |
| O1 | 0.2155 (9) | 0.3076 (7) | -0.0960 (6) | 6.9 (3) |
| O2 | -0.023 (1) | 0.1441 (7) | -0.1366 (6) | 10.6 (4) |
| O3 | 0.2150 (8) | 0.0769 (6) | -0.0111 (6) | 7.0 (3) |
| O4 | 0.1873 (7) | 0.4720 (6) | 0.0124 (6) | 6.0 (3) |
| O5 | -0.1048 (8) | 0.5291 (5) | 0.1135 (7) | 6.8 (3) |
| O6 | 0.1317 (8) | 0.4641 (6) | 0.2374 (5) | 5.4 (3) |
| N1 | -0.0274 (8) | 0.1625 (6) | 0.0858 (5) | 3.1 (2) |
| N2 | 0.1109 (7) | 0.2652 (5) | 0.1111 (6) | 2.6 (2) |
| N3 | -0.0683 (7) | 0.3031 (5) | 0.1630 (5) | 2.2 (2) |
| N4 | -0.0110 (7) | 0.1955 (6) | 0.2307 (5) | 2.5 (2) |
| N5 | -0.0207 (8) | 0.3264 (6) | 0.3092 (5) | 3.2 (2) |
| N6 | -0.2035 (8) | 0.2730 (6) | 0.2706 (6) | 3.4 (3) |
| C1 | 0.160 (1) | 0.2728 (8) | -0.0598 (7) | 4.1 (3) |
| C2 | 0.012 (2) | 0.1724 (8) | -0.0848 (9) | 6.5 (5) |
| C3 | 0.163 (1) | 0.1330 (8) | -0.0049 (8) | 4.8 (3) |
| C4 | 0.130 (1) | 0.4407 (8) | 0.0500 (8) | 4.1 (4) |
| C5 | -0.0514 (9) | 0.4739 (7) | 0.1106 (8) | 4.1 (3) |
| C6 | 0.097 (1) | 0.4331 (8) | 0.1889 (8) | 3.6 (3) |
| C11 | -0.051 (1) | 0.0079 (9) | 0.0303 (9) | 5.7 (4) |
| C12 | -0.224 (1) | 0.1326 (9) | 0.005 (1) | 6.2 (4) |
| C13 | -0.196 (1) | 0.0648 (9) | 0.1520 (9) | 5.4 (4) |
| C21 | 0.336 (1) | 0.2886 (9) | 0.0661 (8) | 4.4 (4) |
| C22 | 0.271 (1) | 0.1468 (8) | 0.1541 (9) | 4.9 (4) |
| C23 | 0.275 (1) | 0.3064 (9) | 0.2242 (8) | 4.6 (4) |
| C41 | 0.056 (1) | 0.0304 (7) | 0.2409 (8) | 4.9 (4) |
| C42 | -0.103 (1) | 0.101 (1) | 0.3443 (9) | 7.2 (5) |
| C43 | 0.132 (1) | 0.1496 (9) | 0.3523 (8) | 5.9 (4) |
| C51 | -0.152 (1) | 0.348 (1) | 0.4411 (9) | 6.8 (5) |
| C52 | 0.056 (1) | 0.438 (1) | 0.4149 (8) | 5.3 (4) |
| C53 | -0.135 (1) | 0.4764 (8) | 0.3242 (8) | 5.1 (4) |
| C61 | -0.301 (1) | 0.3662 (9) | 0.1499 (8) | 5.4 (4) |
| C62 | -0.392 (1) | 0.202 (1) | 0.194 (1) | 7.4 (4) |
| C63 | -0.405 (1) | 0.3426 (9) | 0.299 (8) | 4.9 (4) |

*) Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.

(Ψ -scan, max. Trans. 41.5%, min. Trans. 21.3%) durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei **3**. Die Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. $R = 0.038$, $R_w = 0.032$, $w = K(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$, 388 Parameter. Maximale Restelektronendichte 0.72 e/\AA^3 .

6a: $\text{C}_{26}\text{H}_{61}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}_2\text{Si}_7$, Molmasse 1291.1, Enraf-Nonius-CAD-4-Vierkreisdiffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Kristallgröße $0.32 \times 0.36 \times 0.28 \text{ mm}$, $a = 1383.4(4)$,

Tab. 7. Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren [\AA^2] von **6a** mit Standardabweichungen

| Atom | x/a | y/b | z/c | B_{eq}^* |
|------|------------|------------|-------------|-------------------|
| Re1 | 0.2690(1) | 0.3739(1) | 0.0811(1) | 3.9(1) |
| Re2 | 0.2662(1) | 0.1881(1) | -0.0233(1) | 3.8(1) |
| Cl1 | 0.3863(1) | 0.2769(1) | -0.1502(2) | 4.5(1) |
| Cl2 | 0.2700(2) | 0.2927(1) | -0.1349(2) | 5.6(1) |
| Cl3 | 0.1485(1) | 0.2745(1) | 0.0744(2) | 4.6(1) |
| P1 | 0.3011(1) | -0.2184(1) | -0.4963(2) | 2.4(1) |
| P2 | 0.1948(1) | -0.2657(1) | -0.3774(2) | 2.3(1) |
| Si1 | 0.4988(2) | -0.2641(1) | -0.5834(2) | 4.1(1) |
| Si2 | 0.2776(2) | -0.0776(1) | -0.6231(2) | 3.8(1) |
| Si3 | 0.1303(2) | -0.3325(1) | -0.6777(2) | 3.5(1) |
| Si4 | 0.3479(1) | -0.1411(1) | -0.1955(2) | 3.2(1) |
| Si5 | 0.2830(2) | -0.4100(1) | -0.2776(2) | 3.6(1) |
| Si6 | -0.0012(2) | -0.1722(1) | -0.3719(2) | 4.7(1) |
| Si7 | 0.0940(1) | -0.3093(1) | -0.2495(2) | 3.4(1) |
| O1 | 0.1130(5) | 0.4757(3) | -0.0331(7) | 8.4(2) |
| O2 | 0.2645(5) | 0.4568(4) | 0.3521(6) | 8.7(2) |
| O3 | 0.4305(5) | 0.4834(4) | 0.0969(7) | 9.4(2) |
| O4 | 0.1052(5) | 0.0951(4) | -0.2327(7) | 9.1(2) |
| O5 | 0.2641(5) | 0.0765(3) | 0.1437(6) | 7.2(2) |
| O6 | 0.4171(4) | 0.0946(4) | -0.1435(7) | 7.8(2) |
| N1 | 0.4016(4) | -0.2669(3) | -0.5036(5) | 3.0(1) |
| N2 | 0.2882(4) | -0.1559(3) | -0.5645(5) | 3.5(2) |
| N3 | 0.2025(3) | -0.2815(3) | -0.5285(5) | 2.2(1) |
| N4 | 0.2875(3) | -0.2046(3) | -0.3386(5) | 2.3(1) |
| N5 | 0.2040(4) | -0.3349(3) | -0.3035(5) | 2.6(1) |
| N6 | 0.0905(4) | -0.2393(3) | -0.3392(5) | 2.7(1) |
| C1 | 0.1722(6) | 0.4383(5) | 0.0112(9) | 5.6(3) |
| C2 | 0.2681(6) | 0.4258(5) | 0.2522(8) | 5.3(2) |
| C3 | 0.3676(6) | 0.4400(5) | 0.0857(8) | 5.8(2) |
| C4 | 0.1645(6) | 0.1309(5) | -0.1572(9) | 5.7(3) |
| C5 | 0.2643(6) | 0.1182(5) | 0.0811(8) | 4.8(2) |
| C6 | 0.3605(6) | 0.1306(5) | -0.0951(9) | 5.2(2) |
| C11 | 0.5635(6) | -0.3532(5) | -0.5674(10) | 8.4(3) |
| C12 | 0.5858(6) | -0.1839(6) | -0.5014(9) | 7.0(3) |
| C13 | 0.4503(6) | -0.2637(6) | -0.7587(8) | 6.3(3) |
| C21 | 0.3945(6) | -0.0550(5) | -0.6664(9) | 7.3(3) |
| C22 | 0.2549(7) | 0.0049(5) | -0.4991(9) | 7.9(3) |
| C23 | 0.1742(8) | -0.0899(5) | -0.7709(10) | 9.9(3) |
| C31 | 0.0637(7) | -0.4089(5) | -0.6412(8) | 6.2(2) |
| C32 | 0.2198(6) | -0.3703(5) | -0.7783(8) | 5.8(3) |
| C33 | 0.0423(6) | -0.2686(5) | -0.7560(8) | 5.7(3) |
| C41 | 0.4622(5) | -0.1036(4) | -0.2289(8) | 4.5(2) |
| C42 | 0.3816(6) | -0.1943(5) | -0.0635(7) | 4.9(2) |
| C43 | 0.2600(6) | -0.0655(5) | -0.1567(9) | 6.3(3) |
| C51 | 0.3859(5) | -0.4116(4) | -0.3635(8) | 4.8(2) |
| C52 | 0.2062(6) | -0.4987(4) | -0.3418(9) | 6.1(3) |
| C53 | 0.3344(7) | -0.3979(5) | -0.0982(8) | 7.4(3) |
| C61 | 0.0478(6) | -0.1064(4) | -0.4525(8) | 5.3(2) |
| C62 | -0.0259(6) | -0.1221(5) | -0.2137(9) | 7.7(3) |
| C63 | -0.1186(6) | -0.2215(6) | -0.4766(12) | 8.8(4) |
| C71 | -0.0104(5) | -0.3804(4) | -0.3121(8) | 5.3(2) |
| C72 | 0.1153(6) | -0.2744(5) | -0.0717(7) | 5.0(2) |

*) Alle angegebenen Atome wurden anisotrop verfeinert.

$b = 1843.4(3)$, $c = 1089.8(4)$ pm, $\alpha = 102.72(2)$, $\beta = 103.74(3)$, $\gamma = 88.25(2)^\circ$, $V = 2633(3) \cdot 10^6$ pm³, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $D_c = 1.63$ g/cm³, $\mu = 50.6$ cm⁻¹, ω -scan. Datensammlung von 9050 unabhängigen Intensitäten bei 20°C ($2\theta \leq 50^\circ$), davon 6805 beobachtet [$F_o^2 \geq 2.5 \sigma(F_o^2)$]. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Ψ -scan, max. Trans. 31.8%, min. Trans. 16.2%) durchgeführt. Strukturlösung und -verfeinerung wie bei 3. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet (C—H-Abstand 108 pm). $R = 0.035$, $R_w = 0.037$, $w = K(\sigma^2(F_o) + 0.00003 F_o^2)^{-1}$, 469 Parameter. Maximale Restelektronendichte 1.40 e/Å³.

CAS-Registry-Nummern

1: 52111-28-1 / 2: 107985-57-9 / 3: 107985-58-0 / 4: 107985-59-1 / 5: 107985-60-4 / 6a: 108007-50-7 / 6b: 108007-51-8 / 7: 61582-94-3 / [Re(CO)₅Cl]: 14099-01-5 / [Re(CO)₅Br]: 14220-21-4 / [(OC)₄ReCl]₂: 15189-52-3 / [(OC)₄ReBr]₂: 15189-54-5

- 1) XXVII. Mitteilung: O. J. Scherer, K. Forstinger, J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2731.
- 2) Neueste Übersichten: ^{2a)} E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* **10** (1980) 194. — ^{2b)} M. Regitz, G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **97** (1981) 71. — ^{2c)} F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* **81** (1981) 313. — ^{2d)} H. Germa, J. Navech, *Phosphorus Sulfur* **26** (1986) 327.
- 3) Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **97** (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 924.
- 4) J. Kerth, *Dissertation*, Univ. Kaiserslautern, 1984.
- 5) Übersicht: I. Haiduc, I. Silaghi-Dumitrescu, *Coord. Chem. Rev.* **74** (1986) 127.
- 6) ^{6a)} M. Becke-Goehring, L. Lechner, *Angew. Chem.* **76** (1964) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 590. — ^{6b)} J. Weiss, G. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **351** (1967) 152.
- 7) E. Horn, M. R. Snow, P. C. Zeleny, *Aust. J. Chem.* **33** (1980) 1659.
- 8) ^{8a)} M. Veith, M. Grosser, O. Recktenwald, *J. Organomet. Chem.* **216** (1981) 27; M. Veith, W. Frank, *Angew. Chem.* **96** (1984) 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 158; *ibid.* **97** (1985) 213; **24** (1985) 223. — ^{8b)} H. Fußstetter, H. Nöth, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3672. — ^{8c)} K. Utvary, W. Czysch, *Monatsh. Chem.* **103** (1972) 1048; M. Charwath, K. Utvary, J. M. Kanamueller, *ibid.*

- 108** (1977) 1359; K. Utvary, M. Kubjacek, *ibid.* **110** (1979) 211. — ^{8d)} A. M. Pinchuk, V. A. Kovenya, *Zh. Obshch. Khim.* **44** (1974) 705. — ^{8e)} H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1938. — ^{8f)} W. Clegg, R. Mulvey, R. Snaith, G. E. Toogood, K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1740.
- ^{9a)} R. Appel, E. Gaitzsch, F. Knoch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 574; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 589. — ^{9b)} H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* **98** (1986) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 82.
- ¹⁰⁾ ^{10a)} P. Toffoli, P. Khodadad, N. Rodier, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 3561. — ^{10b)} C. Wibbelmann, W. Brockner, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **38** (1983) 1575. — ^{10c)} Ch. Donath, M. Meisel, K.-H. Jost, K. K. Palkina, S. I. Maksimova, N. T. Cibiskova, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1201.
- ¹¹⁾ O. J. Scherer, J. Kerth, B. K. Balbach, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 136; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 169.
- ¹²⁾ B. J. Brisdon, D. A. Edwards, J. W. White, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) 233.
- ¹³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52333, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁴⁾ Z. B. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, S. 65ff., Pergamon Press, New York.
- ¹⁵⁾ Z. B. W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁶⁾ O. J. Scherer, J. Kerth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95** (1983) 510; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 503; D. Schomburg, A. Blaschette, E. Wieland, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1112.
- ¹⁷⁾ ^{17a)} S. Pohl, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 195. — ^{17b)} E. E. Astrup, A. M. Bonzga, K. A. Ostoja Starzewski, *J. Mol. Struct.* **51** (1979) 51. — ^{17c)} N. Wiberg, K. Schurz, G. Reber, G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 591. — ^{17d)} I. L. Karle, J. M. Karle, C. J. Nielsen, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **42** (1986) 64.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} R. L. Davis, N. C. Baenzinger, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **13** (1977) 475. — ^{18b)} C. P. Hsung, M. Tsutsui, D. L. Cullen, E. F. Meyer jr., C. N. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6068.
- ¹⁹⁾ O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2123.
- ²⁰⁾ K. J. Reimer, A. Shaver, M. H. Quick, R. J. Angelici, *Inorg. Synth.* **19** (1979) 158.
- ²¹⁾ E. W. Abel, G. B. Hargreaves, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3149.
- ²²⁾ R. Appel, M. Halstenberg, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) C 47.

[32/87]