

Preliminary communication

SYNTHESE UND STRUKTUR EINES RHENIUM-ZWEIKERNKOMPLEXES MIT EINEM λ^3 -DIAZADIPHOSPHETIDIN ALS BRÜCKENLIGAND

O.J. SCHERER*, R. ANSELMANN und W.S. SHELDRIK*

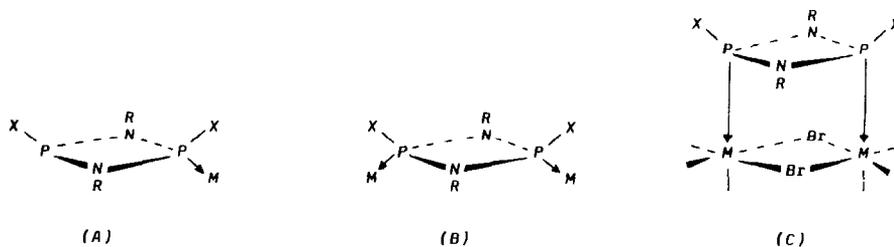
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. Dezember 1983)

Summary

Interaction of *cis*- $\overline{\text{RP(NCR}_3\text{)PRNCR}_3}$ (I, R = CH₃) with $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\text{THF})_2$ (II) affords the dinuclear rhenium diazadiphosphetidine complex $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-cis-}\overline{\text{RP(NCR}_3\text{)PRNCR}_3})$ (III), the structure of which has been elucidated by X-ray analysis.

Von den λ^3 -Diazadiphosphetidinen sind bislang solche Komplexe zweifelsfrei gesichert, bei denen ein (Typ A, [1–5]) oder beide P-Atome (Typ B, [2–6]) des *cis*- oder *trans*-Vierringes $[\text{XPNR}]_2$ terminal an ein Metallzentrum koordiniert sind [7] (für A und B sind auch *trans*-Isomere bekannt).



Ausgehend von *cis*- $[\text{RPNCR}_3]_2$ (I, R = CH₃) und $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\text{THF})_2$ (II) lässt sich Komplexotyp C (III) verifizieren; eine Art "Doppeldecker", dessen P_2N_2 - und Re_2Br_2 -Vierring über die P-Atome koordinativ miteinander verknüpft sind. III bildet, umkristallisiert aus CH_2Cl_2 , gelbgrüne Kristalle, die in Benzol gut, in Methylenchlorid und Ether mässig und in Pentan schwer löslich sind. Seine NMR-Daten können Tab. 1 entnommen werden.

*Röntgenstrukturanalyse.

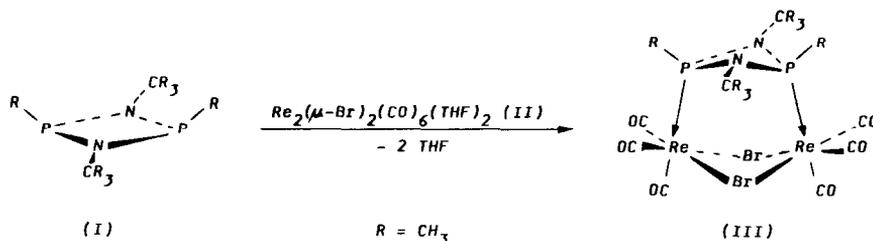


TABELLE 1

NMR-DATEN^a DES RHENIUM-ZWEIKERNKOMPLEXES III (δ in ppm, J in Hz)

¹ H	¹³ C { ¹ H} ^b	³¹ P { ¹ H}
CH ₃ 2.58 ("t", 6H)	CO(ax) 191.2(d), ² J(PC)92.5	160.7(s)
A ₃ A ₃ 'XX'-System	CO(eq) 190.8(s)	
² J(PH) + ⁴ J(PH) 4.8	CCH ₃ 53.2(s)	
CCH ₃ 1.50 (s, 18H)	CH ₃ (P) 30.7(d), ¹ J(PC) 70.5	
	CCH ₃ 30.0(s)	

^a CD₂Cl₂ als Lösungsmittel, ¹H, ¹³C (TMS int.); ³¹P (85-proz. H₃PO₄ ext.). Tieffeldverschiebung = positives Vorzeichen. ^b Bei -20°C gemessen.

Im CO-Bereich des ¹³C {¹H}-NMR-Spektrums von III beobachtet man zwei Signale vom Flächenverhältnis 2/1, wobei das intensitätsschwächere eine *trans*-²J(PC)-Kopplungskonstante von 92.5 Hz aufweist. Dieser Wert ist um ca. 23 Hz kleiner als der beim verwandten Rhenium-Zweikernkomplex V mit einer P=N-Brücke (N,P-Vierelektronendonator, ²J(PC) 115.7 Hz [9]). Dieser Befund steht in gutem Einklang mit der unterschiedlichen Hybridisierung (P=N-Brücke: *sp*², III: *sp*³) an dem(n) P-Atom(en). Im ³¹P {¹H}-NMR-Spektrum weist III gegenüber dem freien Liganden I ein um ca. 11 ppm hochfeldverschobenes Singulett bei 160.7 ppm auf.

IR-Spektrum (CH₂Cl₂), $\nu(\text{CO})$: 2050(s), 2035(s), 1967 (s, breit), 1905 (s, breit).

Kristallstrukturanalyse von III. C₁₆H₂₄Br₂N₂O₆P₂Re₂, $M = 934.5$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, a 14.137(2), b 18.147(3), c 10.403(2) Å, β 100.93(3)°, $Z = 4$, 3629 unabhängige Reflexe ($\text{Mo-K}\alpha$, $2\theta \leq 50^\circ$, $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0^2)$), $R = 0.037$, $R_w = 0.032$ (Siehe auch Fig. 1)*.

III ergänzt die bislang bekannten und auch strukturanalytisch charakterisierten Komplexe mit P-Brückenliganden des Typs $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_2\text{P-PPh}_2)$ (IV) [10] und $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-RR}'\text{N-P=NR})$ (V) [9] um das erste Beispiel mit einer zusätzlichen Vierringbrücke. Im Vergleich zu *cis*-[CIPNCMe₃]₂ (P...P 2.53 Å [11c]) weist der in III koordinativ gebundene Vierring *cis*-[H₃CPNCMe₃]₂ (I) einen kürzeren P...P-Abstand (2.449(3) Å) sowie eine stärkere Knickung (die Normalen auf den Ebenen, die sich in der N...N-Verbindungsline schneiden, bilden einen Winkel von 32.7°) des P₂N₂-Ringes entlang der N...N-Linie auf (vgl. dazu auch Lit. [11a, b] für unkoordinierte *cis*-Diaza-diphosphetidin-Derivate). Bemerkenswert beim Re₂Br₂-Teil von III ist der

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50662 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

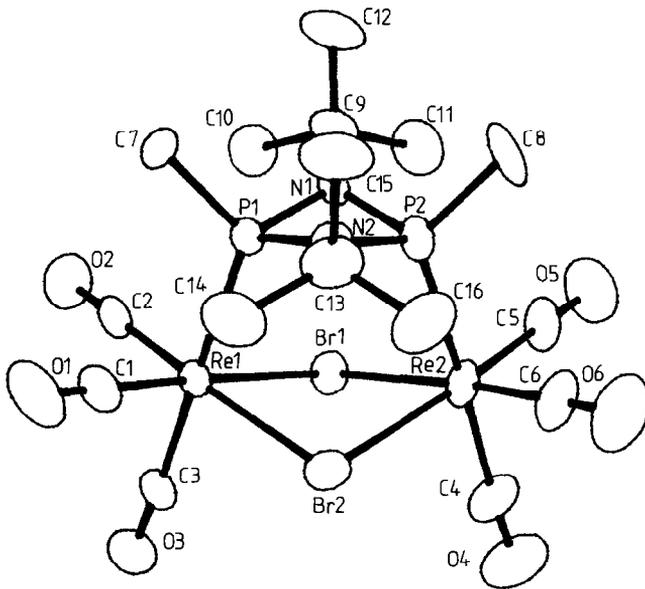


Fig. 1. Struktur von III im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$): Re(1)—P(1) 2.431(2), Re(2)—P(2) 2.439(2), Re(1)—Br(1) 2.672(1), Re(1)—Br(2) 2.669(1), Re(2)—Br(2) 2.676(1), P(1)—N(1) 1.694(6), P(1)—N(2) 1.684(6), P(2)—N(1) 1.685(6), P(2)—N(2) 1.687(6), Re(1)...Re(2) 3.952(1), P(1)...P(2) 2.449(3), N(1)...Br(1) 3.364(4), N(2)...Br(2) 3.357(4); Re(1)—Br(1)—Re(2) 95.47(3), Re(1)—Br(2)—Re(2) 95.53(3), Br(1)—Re(1)—Br(2) 78.01(3), Br(1)—Re(2)—Br(2) 77.82(3), P(1)—N(1)—P(2) 92.9(3), P(1)—N(2)—P(2) 93.2(3), N(1)—P(1)—N(2) 81.6(3), N(1)—P(2)—N(2) 81.9(3), Diederwinkel zwischen den Flächen Re(1)Br(1)Br(2) und Re(2)Br(1)Br(2) 144.3 sowie P(1)N(1)N(2) und P(2)N(1)N(2) 147.3, Winkelsumme an N(1) 359.7, N(2) 359.5.

Befund, dass im Vergleich zu IV mit P—P—Brücke (IV: P—P 2.308(6), Re... Re = 3.890(1) Å, Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr₂-Ebenen 23.4° [10]) bei III (P...P 2.449(3), Re... Re 3.952(1) Å, Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr₂-Ebenen 35.7°) trotz längerer P...P-Brücke (2.308(6) (IV) → 2.449(3) Å (III)) sowie vergrößertem Re... Re-Abstand (3.8901(1) (IV) → 3.952(1) Å (III)) eine deutlich stärkere Knickung (23.4 (IV) → 35.7° (III)) des Re₂Br₂-Ringes entlang der Br—Br-Linie erfolgt. Möglicherweise erreicht III auf diese Weise einen N... Br-Abstand (N(1)... Br(1) 3.364(4), N(2)... Br(2) 3.357(4), Summe der Van der Waals Radien N—Br = 3.4 Å), der die Wechselwirkung der nichtbindenden Elektronenpaare am N- und Br-Atom optimal reduziert.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Rhenium-Zweikernkomplex III. Zu 109.0 mg (0.47 mmol) [H₃CPNC(CH₃)₃]₂ (I) [12], gelöst in 3 ml CH₂Cl₂, gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 394.0 mg (0.47 mmol) [Re(μ-Br)(CO)₃(THF)]₂ (II) [13], das sich unter Rot-Braunfärbung löst. Man rührt 1 h weiter, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt in 2 ml CH₂Cl₂ auf, filtriert über Filterflocken und lässt bei ca. -80°C auskristallisieren. Ausbeute 370 mg (84%). Gef.: C, 22.60; H, 2.85; N, 2.90; Molmasse 964, osmometr. in CH₂Cl₂. C₁₆H₂₄Br₂N₂O₆P₂Re₂ ber.: C, 20.99; H, 2.59; N, 3.00%; Molmasse 934.5.

Dank, Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Maisch, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 784.
- 2 J.C.T.R. Burckett St. Laurent, H.E. Hosseini, J. Sinclair und J.F. Nixon, Inorg. Chim. Acta, 44 (1980) L 17.
- 3 O.J. Scherer und K.-D. Krieger, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1041.
- 4 N. Kuhn und M. Winter, J. Organomet. Chem., 243 (1983) C47.
- 5 J.C.T.R. Burckett St. Laurent, P.B. Hitchcock und J.F. Nixon, J. Organomet. Chem., 249 (1983) 243.
- 6 W. Zeiss und Ch. Feldt, J. Organomet. Chem., 127 (1977) C5.
- 7 Die P-Chelat- [4, 8] sowie die μ -Koordination [8] beim $\text{Fe}_2(\text{CO})_7[\mu\text{-(CIPNCMe}_3)_2]$ sind nicht zweifelsfrei gesichert, zumal das bei letzterem angegebene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ($\delta -17.08$ ppm [8]) aufgrund seiner Hochfeldverschiebung auf ein P-Oxidationsprodukt hinweist (vgl. dazu auch Lit. [2]).
- 8 P.N. Hawker, L.S. Jenkins und G.R. Willey, J. Organomet. Chem., 118 (1976) C44; L.S. Jenkins und G.R. Willey, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1979) 777.
- 9 O.J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann und W.S. Sheldrick, Angew. Chem., 95 (1983) 1003; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 984.
- 10 J.L. Atwood, J.K. Newell, W.E. Hunter, I. Bernal, F. Calderazzo, I.P. Mavani und D. Vitali, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 1189.
- 11 Z.B.: (a) S. Pohl, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 610; B, 34 (1979) 256; (b) R. Keat, A.N. Keith, A. Macphee, K.W. Muir und D.G. Thompson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1978) 372; (c) K.W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1975) 259.
- 12 O.J. Scherer und G. Schnabl, Chem. Ber., 109 (1976) 2996.
- 13 D. Vitali und F. Calderazzo, Gazz. Chim. Ital., 102 (1972) 587.