Synthese und Struktur der Nitridokomplexe $(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$, $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$, $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ und $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}ReCl_4\text{-}N{\equiv}ReCl(NCPh)(PMe_2Ph)_3][OsCl_4(CO)_2]$

Synthesis and Structure of the Nitrido Complexes
$(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$, $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$,
$[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$,
and $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}ReCl_4\text{-}N{\equiv}ReCl(NCPh)(PMe_2Ph)_3][OsCl_4(CO)_2]$

Simon Schwarz, Montserrat Galceran Mestres, Elke Niquet, Carlos F. Barboza da Silva und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Dr. h. c. J. Strähle. Fax: 49 7071 292436.
E-mail: joachim.straehle@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **59b,** 167 – 173 (2004); eingegangen am 8. Dezember 2003

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 60. Geburtstag gewidmet

The reaction of $(Ph_3Sb)_2Cl_3OsN$ with $[Rh(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2$ in benzonitrile yields the heteronuclear nitrido complex $(Ph_3\underline{Sb})_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$ (**1**). It crystallizes as dark brown blocks in the triclinic space group $P1$ with $a = 1080.09(5)$, $b = 1173.15(5)$, $c = 1702.28(9)$ pm, $\alpha = 101.214(4)$, $\beta = 92.923(8)$, $\gamma = 92.836(5)^\circ$, and $Z = 2$. The complex fragment RhCl(COD) is coordinated to the osmium nitrido complex *via* a linear nitrido bridge Os≡N-Rh, with a bond angle Os-N-Rh = 175.3(5)° and distances Os-N = 168.6(6) and Rh-N = 184.6(6) pm. The heteronuclear complexes $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**) and $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**) are obtained by the reaction of $(Me_2PhP)_3Cl_2ReN$ with $[RhCl(\mu\text{-}Cl)(C_5Me_5)]_2$ and $[OsCl(\mu\text{-}Cl)(CO)_3]_2$, respectively, in benzonitrile. **2** forms orange red crystals with the composition $\mathbf{2}\cdot C_6H_5CN$ in the monoclinic space group $P2_1/c$ and $a = 910.23(7)$, $b = 1255.4(1)$, $c = 3761.5(3)$ pm, $\beta = 95.617(9)^\circ$ and $Z = 4$. The nitrido bridge Re≡N-Rh to the complex fragment $[RhCl_2(C_5Me_5)]$ has a bond angle Re-N-Rh of 171.9(3)° and distances Re-N = 169.4(5) and Rh-N = 201.9(5) pm. **3** forms yellow orange plates with the monoclinic space group $P2_1/c$ and $a = 1113.74(5)$, $b = 2038.5(2)$, $c = 2130.1(1)$ pm, $\beta = 90.298(6)^\circ$ and $Z = 4$. The nitrido bridge within the complex cation $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3]^+$ is characterized by a bond angle Re-N-Os of 167.7(4)° and distances Re-N = 169.5(8) and Os-N = 206.1(8) pm. The ligands of the octahedral anion $[OsCl_3(CO)_3]^-$ are in a facial arrangement. The synthesis of **3** yields $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**) as a byproduct. It crystallizes as red brown blocks with the composition $\mathbf{4}\cdot CH_2Cl_2$ in the space group $P1$ and $a = 1444.2(1)$, $b = 1536.3(1)$, $c = 2150.5(2)$ pm, $\alpha = 87.41(1)$, $\beta = 88.54(1)$, $\gamma = 62.453(8)^\circ$ and $Z = 2$. In the two symmetry independent, centrosymmetric cations $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}ReCl_4\text{-}N{\equiv}ReCl(NCPh)(PMe_2Ph)_3]^{2+}$ of **4** two nitrido complexes $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClReN]^+$ coordinate with their terminal nitrido ligands a central, square planar $ReCl_4$ unit. The resulting nitrido bridges with bond angles Re(1)-N(1)-Re(2) = 167.0(4)° and Re(3)-N(2)-Re(4) = 168.9(4)°, respectively, exhibit distances Re(1)-N(1) = 172.4(7) and Re(2)-N(1) = 197.1(7) or Re(3)-N(2) = 171.4(6) and Re(4)-N(2) = 197.1(6) pm. The two carbonyl ligands of the anion $[OsCl_4(CO)_2]^{2-}$ are in *cis* position.

Key words: Rhenium, Osmium, Rhodium, Nitrido Complexes, Crystal Structure

0932–0776 / 04 / 0200–0167 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Einleitung

Nitridokomplexe mit einem terminalen Nitridoliganden verfügen über basische Eigenschaften, die zur Ausbildung von Nitridobrücken zu elektrophilen Teilchen führen können. Daneben können die elektrophilen Teilchen jedoch auch Liganden vom Nitridokomplex abspalten. Die verbleibenden Komplexfragmente vereinigen sich dann über Nitridobrücken zu mehrkernigen, homonuklearen Komplexen [1].

Die Nitridokomplexe $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ [2] und $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ [3, 4] weisen stark ausgeprägte basische Eigenschaften auf. Durch Umsetzung mit $[RhCl(COD)]_2$, $[RhCl_2(C_5Me_5)]_2$ und $[OsCl_2(CO)_3]_2$ haben wir die heteronuklearen Komplexe $(Ph_3Sb)_2$-$Cl_3Os{\equiv}N$-RhCl(COD) (**1**), $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N$-$RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**) und $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N$-$OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**) mit Nitridobrükken Os≡N-Rh, Re≡N-Rh und Re≡N-Os erhalten, über die wir nachfolgend berichten. Bei der Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit $[OsCl_2(CO)_3]_2$ entsteht außerdem der dreikernige Nitridokomplex $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**) in geringer Ausbeute.

Experimenteller Teil

Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ [2], $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ [3, 4] und $[OsCl_2(CO)_3]_2$ [5] wurden nach der entsprechenden Literaturvorschrift dargestellt. $[RhCl(COD)]_2$ und $[RhCl_2(C_5Me_5)]_2$ wurden von der Firma Aldrich erworben.

*$(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N$-RhCl(COD) (**1**)*

Zu 50 mg $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ (0,049 mmol), gelöst in 4 ml Benzonitril, werden 12 mg $[RhCl(COD)]_2$ (0,024 mmol) gegeben und anschließend das Lösungsmittel am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Es bilden sich schwarzbraune, weitgehend luftstabile Kristalle von **1**. Ausbeute: 80 %; – IR (KBr): $\nu = 1057$ (st, Os≡N), 318 (st, Os-Cl) cm^{-1}.

*$(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N$-$RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**)*

24 mg $[RhCl_2(C_5Me_5)]_2$ (0,038 mmol) werden in 4 ml Benzonitril gelöst und unter Rühren mit 50 mg $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ (0,075 mmol) vereinigt. Die Lösung ändert dabei die Farbe über hellbraun nach rot. Beim anschließenden starken Einengen der Lösung im Vakuum bilden sich an Luft weitgehend stabile orangerote Kristalle von **2**·PhCN. Ausbeute: 60 %; – $C_{40}H_{47}Cl_4N_3P_2ReRh$ (1062.66): ber. C 45.3, H 4.4, N 3.9; gef. C 46.0, H 4.8, N 3.4. – IR (KBr): $\nu = 1020$ (st, Re≡N), 286 (st, Re-Cl) cm^{-1}; – MS (FAB): *m/z* (%) = 650 (30) $[(PhCN)(Me_2PhP)_2Cl_2ReN]^+$, 547 (50) $[(Me_2PhP)_2Cl_2ReN]^+$, 512 (90) $[(Me_2PhP)_2\ ClReN]^+$, 408 (100) $[(Me_2PhP)Cl_2ReN]^+$, 373 (50) $[(Me_2PhP)ClReN]^+$.

*$[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N$-$OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**) und $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4]$-$[OsCl_4(CO)_2]$ (**4**)*

Zu 25 mg $[OsCl_2(CO)_3]_2$ (0,073 mmol), gelöst in 8 ml Benzonitril, werden unter Rühren 50 mg $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ (0,073 mmol) zugegeben und bei 80 °C für 4 h am Rückfluß erhitzt. Die zunächst gelbe Lösung färbt sich dabei orangerot. Nun wird die Reaktionslösung langsam am Vakuum eingeengt. Man erhält an Luft weitgehend stabile orange Kristallplättchen von **3**. Ausbeute: 15 %; – IR (KBr): $\nu = 1076$ (st, Re≡N), 279 (st, Re-Cl), 324 (st, Os-Cl) cm^{-1}.

Nach dem Isolieren von **3** wird vom verbleibenden Filtrat das Lösungsmittel vollständig am Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und mit *n*-Hexan überschichtet. Man erhält wenige Kristalle der Zusammensetzung **4**·2 CH_2Cl_2. – IR (KBr): $\nu = 1021$ (st, Re≡N), 324 (st, Os-Cl), 301 (st, Re-Cl), 278 (st, Re-Cl) cm^{-1}.

Bestimmung der Kristallstrukturen

Die Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen sind in Tab. 1 angegeben. Die Gitterkonstanten wurden auf den Einkristalldiffraktometern CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Cu-K_α-Strahlung (**1**–**3**) bzw. IPDS der Firma Stoe mit Mo-K_α-Strahlung (**4**) anhand genau gemessener Reflexlagen mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit Direkten Methoden und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen (SHELXS-97 [6]). Die Position der H-Atome wurde für ideale Lagen berechnet. Die Intensitätsdaten wurden durch eine empirische Absorptionskorrektur (DIFABS [7]) angegelichen. Zur Strukturverfeinerung gegen F^2 wurde das Programm SHELXL-97 [8] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

*Synthese und Eigenschaften von $(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N$-RhCl(COD) (**1**), $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N$-$RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**), $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N$-$OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**) und $[\{(Me_2PhP)_3$-$(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**)*

Bei der Umsetzung von $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ mit $[Rh(\mu\text{-}Cl)(COD)]_2$ werden die Chlorobrücken des

Tab. 1. Kristalldaten und Parameter der Strukturanalysen von $(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$ (**1**), $(Me_2PhP)_2\text{-}(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**), $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**) und $[\{(Me_2PhP)_3\text{-}(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**). Standardabweichungen in Klammern.

Verbindung		**1**	**2**·PhCN	**3**	**4**·$2CH_2Cl_2$
Formel		$C_{44}H_{42}Cl_4NOsRhSb_2$	$C_{40}H_{47}Cl_4N_3P_2ReRh$	$C_{37}H_{38}Cl_6N_2O_6Os_2P_3Re$	$C_{66}H_{80}Cl_{14}N_4O_2OsP_6Re_3$
Molmasse / g·mol^{-1}		1263,20	1062,66	1478,90	2392,26
Kristallsystem		triklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe		$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten /	$a =$	1080,09(5)	910,23(7)	1113,74(5)	1444,2(1)
pm, Grad	$b =$	1173,15(5)	1255,4(1)	2038,5(2)	1536,3(1)
	$c =$	1702,28(9)	3761,5(3)	2130,1(1)	2150,5(2)
	$\alpha =$	101,214(4)	90,0	90,0	87,41(1)
	$\beta =$	92,923(8)	95,617(9)	90,298(6)	88,54(1)
	$\gamma =$	92,836(5)	90,0	90,0	62,453(8)
Zellvolumen / pm^3	$V =$	$2109,2(2)\cdot10^6$	$4277,6(7)\cdot10^6$	$4836,0(5)\cdot10^6$	$4226,0(6)\cdot10^6$
Formeleinheiten	$Z =$	2	4	4	2
Berechnete Dichte /					
g·cm^{-3}	$\rho_x =$	1,989	1,650	2,031	1,880
$F(000)$		1208	2104	2784	2298
Absorptions-					
koeffizient / mm^{-1}	$\mu =$	21,280	11,816	18,842	6,380
Strahlung		Cu-K$_\alpha$	Cu-K$_\alpha$	Cu-K$_\alpha$	Mo-K$_\alpha$
Messtemperatur / K		223	223	223	210
Kristallgröße / mm^3		$0,30\times0,10\times0,05$	$0,25\times0,25\times0,10$	$0,50\times0,10\times0,05$	$0,20\times0,20\times0,10$
Kristallhabitus		schwarzbraune Blöckchen	orangerote Plättchen	gelborange Plättchen	rotbraune Blöckchen
Diffraktometer		CAD4	CAD4	CAD4	IPDS
Messmethode		ω-Scans	ω-Scans	ω-Scans	φ-Scans
Messbereich	$\Theta_{max.} =$	64,94	64,99	64,97	25,92
	hkl	$-1\to12$, $-13\to13$, $-19\to19$	$-1\to10$, $0\to14$, $-44\to44$	$-1\to12$, $0\to23$, $-25\to25$	$-17\to17$, $-18\to18$, $-26\to26$
Anzahl gemessener Reflexe		8246	8762	9362	51263
Anzahl unabh. Reflexe; R(int.)		7091; 0,034	7260; 0,034	7981; 0,022	15085; 0,055
Anzahl beob. Reflexe; $I = 2\sigma(I)$		5685	5833	6070	10462
Verfeinerte Parameter		478	460	514	858
R-Werte	$R_1, wR_2 =$	0,0445; 0,1046	0,0371; 0,0825	0,0475; 0,1127	0,0410; 0,0916
GooF		1,051	1,042	1,021	0,912
Gewichtsschema,	$w =$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0486P)^2$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0371P)^2$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0565P)^2$	$1/[\sigma^2(F_o^2)+(0,0570P)^2]$
$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$		+ 14,8395P]	+ 8,2880P]	+ 29,5493P]	
Absorptionskorrektur		DIFABS [7]	DIFABS [7]	DIFABS [7]	DIFABS [7]
$T_{min.}$, $T_{max.}$		0,034; 0,532	0,287; 0,732	0,064; 0,504	0,234; 0,696
Strukturlösung		Direkte Methoden [6]	Direkte Methoden [6]	Direkte Methoden [6]	Direkte Methoden [6]
Verfeinerung		gegen F^2 [8]	gegen F^2 [8]	gegen F^2 [8]	gegen F^2
H-Atomlagen		berechnet	berechnet	berechnet	berechnet
Hinterlegungsnummer		CCDC 225151	CCDC 225152	CCDC 225149	CCDC 225150

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK unter Angabe der Hinterlegungsnummern, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

zweikernigen Rhodiumkomplexes gespalten und ein einkerniges Komplexfragment unter Ausbildung einer Nitridobrücke Os≡N-Rh an den terminalen Nitridoliganden des Osmiumkomplexes gebunden. Es resultieren an Luft weitgehend stabile, schwarzbraune Kristalle von **1**. Die Valenzschwingungsfrequenz ν(Os≡N), die im Edukt bei 1065 cm^{-1} aufgefunden wird [3], ändert sich dabei nur geringfügig zu kleineren Wellenzahlen (1057 cm^{-1}). Entsprechend der Oxidationsstufe +VI des Osmiums und der quadratisch-planaren Koordination von Rhodium(I) ist Komplex **1** diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -9,332\cdot$

10^{-4} emu/mol bei 300 K. Diamagnetisches Verhalten wird auch für den Eduktkomplex $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ gefunden [3].

Die Reaktion von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit $[RhCl(\mu\text{-}Cl)(C_5Me_5)]_2$ in Benzonitril führt zur Spaltung der Chlorobrücken des Rhodiumkomplexes und Koordination eines Komplexfragments an den Nitridoliganden des Rheniumkomplexes. Die Fragmente des Rhodiumkomplexes bewirken offenbar zusätzlich die Abspaltung eines Phosphanliganden vom Rheniumkomplex, der dann durch ein Benzonitrilmolekül ersetzt wird. Es werden an Luft stabile, solvathaltige, orangerote Kristalle der Zusammensetzung $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)\cdot PhCN$ erhalten. In Übereinstimmung mit dem Diamagnetismus von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ und der Oxidationsstufe +III des Rhodiumatoms ist die Verbindung **2**·PhCN diamagnetisch mit einer Molsuszeptibilität von $\chi_{mol} = -5,2512 \cdot 10^{-4}$ emu/mol bei 300 K. Die Valenzschwingungsfrequenz ν(Re≡N) wird durch die Ausbildung der Nitridobrücke Re≡N-Rh gegenüber dem Wert von 1061 cm^{-1} für $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ [2] auf 1020 cm^{-1} erniedrigt. Beim ähnlich aufgebauten Komplex $(Me_2PhP)_3Cl_2Re{\equiv}N\text{-}IrCl_2(C_5Me_5)$ [9] wird die entsprechende Valenzschwingungsfrequenz bei 1028 cm^{-1} aufgefunden. Das Massenspektrum von **2** (siehe exp. Teil) zeigt, daß bevorzugt die Nitridobrücke gespalten wird, da keine Fragmente mit einer intakten Nitridobrücke nachgewiesen werden können.

Auch bei der Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit $[OsCl(\mu\text{-}Cl)(CO)_3]_2$ kommt es zur Spaltung der Chlorobrücken des Zweikernkomplexes. Ein Komplexfragment koordiniert an den Nitridoliganden des Rheniumkomplexes, während ein weiteres Komplexfragment einen Chloroliganden vom Rheniumatom abstrahiert und den anionischen Komplex $[OsCl_3(CO)_3]^-$ bildet. Die Koordinationslücke am Re-Atom wird anschließend durch ein Benzonitrilmolekül aufgefüllt. Es resultiert die an Luft stabile, salzartig aufgebaute Verbindung $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**). Für sie wird die Valenzschwingung ν(Re≡N) = 1076 cm^{-1} vermutlich aufgrund der positiven Ladung bei einem etwas höheren Frequenzwert als im neutralen Edukt $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ (1061 cm^{-1} [2]) gefunden.

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf wie bei der Synthese von **3** tritt vermutlich bei der Bildung des dreikernigen Nebenprodukts $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}ReCl_4\text{-}N{\equiv}ReCl(NCPh)(PMe_2Ph)_3][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**) auf. Hier koordinieren zwei kationische Komplexe $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N]^+$ mit ihrem terminalen Nitridoliganden an eine zentrale, quadratisch-planare Baugruppe $ReCl_4$, die vermutlich durch Reduktion und einen mehrfachen Ligandenaustausch aus dem Edukt $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ entstanden ist. Wir haben die Bildung einer Baugruppe $ReCl_4$ auch bei der Umsetzung von $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ mit $GeCl_4$ [10] oder $SbCl_5$ [11] beobachtet. Die Re-N-Valenzschwingungsfrequenz wird für das Kation von **4** bei 1021 cm^{-1} beobachtet. Als Gegenion liegt $[OsCl_4(CO)_2]^{2-}$ vor.

Zum Kation von **4** analog aufgebaute Komplexe $[\{(Me_2PhP)_3(EtCN)ClReN\}_2MoCl_4]^{2+}$ [12] sowie $[(Me_2PhP)_3Cl_2ReN]_2MCl_4$ mit M = Re [11], Ti [13] und Nb [14] wurden bereits beschrieben. Auch bei diesen Komplexen liegen die Re-N-Valenzschwingungen gegenüber dem Wert im $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ jeweils langwellig verschoben bei 1044 cm^{-1} ($[\{(Me_2PhP)_3(EtCN)ClReN\}_2MoCl_4]^{2+}$), 1029 cm^{-1} (M = Re), 1018 cm^{-1} (M = Ti) oder 1032 cm^{-1} (M = Nb). Ein weiterer, ähnlicher Komplex ist $[NBu_4]_2[\{(H_2O)Br_4Re{\equiv}N\}_2ReBr_4]$. Hier wird die Re-N-Valenzschwingung bei 1177 cm^{-1} zugeordnet [15].

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen in pm und –winkel in Grad in $(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$ (**1**). Standardabweichungen in Klammern.

Os – N	168,6(6)	Rh – N	184,6(6)
Os – Cl(1)	248,0(2)	Rh – Cl(4)	233,7(3)
Os – Cl(2)	239,1(2)	Rh – C(1)	227,4(11)
Os – Cl(3)	238,1(2)	Rh – C(2)	226,2(11)
Os – Sb(1)	263,80(7)	Rh – C(5)	217,7(9)
Os – Sb(2)	265,44(7)	Rh – C(6)	213,8(10)
Os – N – Rh	175,3(5)		

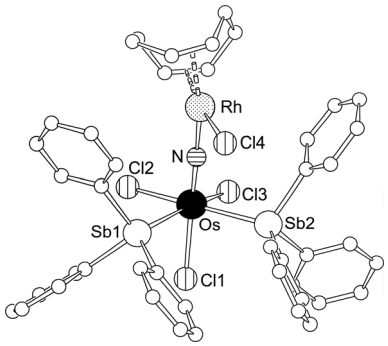

Abb. 1. Struktur von $(Ph_3Sb)_2Cl_3Os{\equiv}N\text{-}RhCl(COD)$ (**1**) [25].

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen in pm und -winkel in Grad in $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$ (**2**). Standardabweichungen in Klammern.

Re – N(1)	169,4(5)	Rh – N(1)	201,9(5)
Re – Cl(1)	243,1(1)	Rh – Cl(3)	240,5(2)
Re – Cl(2)	252,2(2)	Rh – Cl(4)	240,5(2)
Re – N(2)	210,4(5)	Rh – C(1)	216,7(6)
Re – P(1)	243,2(2)	Rh – C(2)	215,3(7)
Re – P(2)	241,1(2)	Rh – C(3)	216,3(6)
		Rh – C(4)	212,9(7)
Re – N(1) – Rh	171,9(3)	Rh – C(5)	218,0(6)

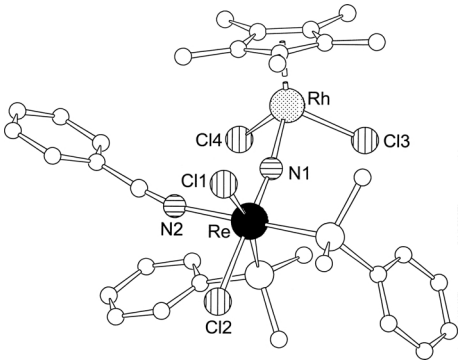

Abb. 2. Struktur von $(Me_2PhP)_2(PhCN)Cl_2Re{\equiv}N\text{-}RhCl_2(C_5Me_5)$ im Kristall von **2**·PhCN [25].

Diskussion der Strukturen

In den Abbildungen 1 – 4 sind die Strukturen der Nitridokomplexe **1** und **2** sowie der Kationen von **3** und **4** dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel findet man in den Tabellen 2 – 5.

Im Zweikernkomplex **1** (Abb. 1) koordiniert der Nitridokomplex $OsNCl_3(SbPh_3)_2$ unter Ausbildung einer Nitridobrücke Os≡N-Rh an das Fragment RhCl(COD). Für das einwertige Rhodiumatom ergibt sich dabei die erwartete quadratisch-planare Umgebung, bei der der Cyclooctadienligand mit seinen beiden π-Bindungen eine *cis*-Stellung einnimmt. Beim sechswertigen Os-Atom sind die drei Chloroliganden facial angeordnet und die Stibanliganden befinden sich in *cis*-Stellung. Für das Edukt $OsNCl_3(SbPh_3)_2$, dessen Kristallstruktur noch nicht bestimmt wurde, wird hingegen eine *trans*-Anordnung der Stibanmoleküle angenommen [4].

Die Nitridobrücke ist mit einem Bindungswinkel Os-N-Rh = 175,3(5)° (Tab. 2) weitgehend linear. Der Os-N-Abstand entspricht mit 168,6(6) pm einer Dreifachbindung [16, 17]. Ähnliche Os-N-Abstände werden in den zweikernigen Komplexen $[O_3Os{\equiv}N\text{-}IrCl(COD)]^-$ und $[O_3Os{\equiv}N\text{-}IrCl_2(C_5Me_5)]^-$ mit 169,3(7) und 168,3(5) pm gefunden [9]. In den Komplexen $[(O_3Os{\equiv}N)_2MCl_2]^{2-}$ (M = Pd, Pt [18]) liegen die Os-N-Abstände bei 167,5(5) bzw. 164(1) pm. Weitere Komplexe mit Nitridobrücken Os≡N-M (M = Au, Pt, Ir) wurden von Wa-Hung Leung *et al.* [19, 20] dargestellt. Sie finden Os-N-Abstände im Bereich zwischen 166 und 171 pm.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen in pm und -winkel in Grad in $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3][OsCl_3(CO)_3]$ (**3**). Standardabweichungen in Klammern.

Re-N(1)	169,5(8)	Os(1)-N(1)	206,1(8)	Os(2)-Cl(4)	239,1(4)
Re-N(2)	210,8(8)	Os(1)-Cl(2)	240,3(3)	Os(2)-Cl(5)	242,5(3)
Re-Cl(1)	246,2(3)	Os(1)-Cl(3)	240,2(3)	Os(2)-Cl(6)	241,4(4)
Re-P(1)	250,4(3)	Os(1)-C(1)	188,4(14)	Os(2)-C(5)	180,8(15)
Re-P(2)	244,3(3)	Os(1)-C(2)	191,5(16)	Os(2)-C(6)	190,3(16)
Re-P(3)	248,5(3)	Os(1)-C(3)	197,3(13)	Os(2)-C(7)	191,1(12)
		C(1)-O(1)	113,5(14)	C(5)-O(5)	116,5(15)
		C(2)-O(2)	112,3(15)	C(6)-O(6)	112,3(16)
		C(3)-O(3)	110,6(15)	C(7)-O(7)	110,7(13)
Re-N(1)-Os(1)		167,7(4)			

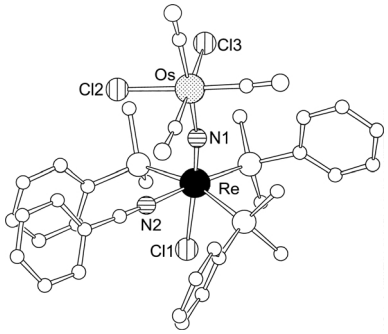

Abb. 3. Struktur des Kations $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3]^+$ im Kristall von **3** [25].

Der Abstand Rh-N = 184,6(6) pm ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien nach Pauling [21], die mit 200 pm angegeben wird. Vermutlich kann ein π-Bindungsanteil angenommen werden. Vergleichbar kurze Abstände wurden beispielsweise beim $RhCl(N_2)(P^iPr_3)_2$ mit end-on-gebundenem Distickstoffmolekül (Rh-N = 188,5(4) pm [22]) oder beim Nitrosylkomplex $Rh(NO)(PPh_3)_3$ (Rh-N = 176(1) pm [23]) gemessen. In Komplex **2** hingegen wird ein Rh-N-Abstand von 201,9(5) pm gefunden (Tab. 3), der gut der Summe der Kovalenzradien entspricht. Die verstärkte Rh-N-Bindung in **1** wirkt sich auch auf die Rh-C-Abstände zum 1,5-Cyclooctadienliganden aus. So sind die Abstände zu den C-Atomen der Doppelbindung in *trans*-Stellung zur Nitridobrücke mit

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen in pm und -winkel in Grad in $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4][OsCl_4(CO)_2]$ (**4**). Standardabweichungen in Klammern.

Re(1)-N(1)	172,4(7)	Re(3)-N(2)	171,4(6)	Os-Cl(7)	240,7(3)
Re(1)-N(11)	211,3(6)	Re(3)-N(12)	210,0(8)	Os-Cl(8)	241,4(4)
Re(1)-Cl(1)	250,1(2)	Re(3)-Cl(4)	247,8(2)	Os-Cl(9)	241,6(5)
Re(1)-P(1)	247,6(2)	Re(3)-P(4)	246,9(2)	Os-Cl(10)	252,1(19)
Re(1)-P(2)	244,4(2)	Re(3)-P(5)	245,8(3)	Os-C(1)	191,0(15)
Re(1)-P(3)	250,9(2)	Re(3)-P(6)	251,3(3)	Os-C(2)	178(3)
Re(2)-N(1)	197,1(7)	Re(4)-N(2)	197,1(6)	C(1)-O(1)	111,9(18)
Re(2)-Cl(2)	237,1(2)	Re(4)-Cl(5)	238,3(2)	C(2)-O(2)	125(3)
Re(2)-Cl(3)	237,2(2)	Re(4)-Cl(6)	237,3(3)		
Re(1)-N(1)-Re(2)		167,0(4)	Re(3)-N(2)-Re(4)		168,9(4)

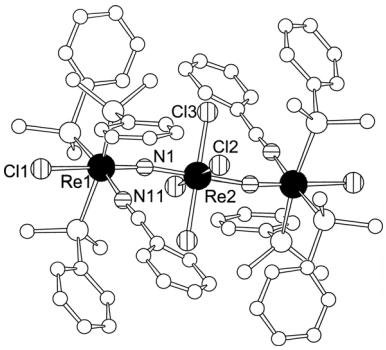

Abb. 4. Struktur eines der beiden symmetrieunabhängigen Kationen $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4]^{2+}$ im Kristall von **4** · 2 CH_2Cl_2 [25].

226(1) und 227(1) pm deutlich länger als jene in *trans*-Stellung zur Rh-Cl-Bindung, die bei 214(1) und 217,7(9) pm liegen.

Die bisherigen Untersuchungen [1] zeigen, daß der ausgeprägte Transeinfluß der terminalen Nitridoliganden durch Ausbildung einer Nitridobrücke stark abgeschwächt wird. Im vorliegenden Fall beträgt der Abstandsunterschied zwischen den *cis*- und *trans*-ständigen Chloroliganden nur etwa 9 – 10 pm (Tab. 2).

Im Zweikernkomplex **2** (Abb. 2) koordiniert ein Nitridokomplex $ReNCl_2(PMe_2Ph)_2(PhCN)$ über eine gestreckte Nitridobrücke Re≡N-Rh (Re-N(1)-Rh = 171,9(3)°, Tab. 3) an das Fragment $RhCl_2(C_5Me_5)$. Der Abstand Re-N(1) = 169,4(5) pm wird dabei gegenüber dem Abstand zum terminalen Nitridoliganden im Edukt $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ (Re-N = 166,0(8) pm [24]) nur wenig aufgeweitet. Er entspricht einer Dreifachbindung [16, 17], während der Abstand Rh-N(1) = 201,9(5) pm wie bereits oben erwähnt in guter Übereinstimmung mit der Erwartung [21] für eine Einfachbindung ist.

Durch die Nitridobrücke wird die Koordination des dreiwertigen Rhodiumatoms zu einem Oktaeder ergänzt, wobei der Cyclopentadienylligand drei Koordinationsstellen in facialer Anordnung besetzt. Die Abstände Rh-C liegen dabei zwischen 212,9(7) und 218,0(6) pm. Zum Zentrum des Fünfrings wird ein Abstand von 178,8 pm gefunden. Der Cyclopentadienylring ist weitgehend planar. Die größte Abweichung von der Ausgleichsebene beträgt nur 2,7 pm (C(4)).

Ein Vergleich der Re-Cl-Abstände in *cis*- und *trans*-Stellung zur Nitridobrücke (243,1(2) und 252,2(2) pm, Tab. 3) zeigt, daß auch hier der Transeinfluß abgeschwächt ist, während im Edukt $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ der terminale Nitridoligand mit Werten von 244,2(2) und 263,3(2) pm einen deutlicheren Transeinfluß bewirkt. Interessant ist, daß der Ligandenaustausch am Re-Atom nicht in *trans*-Stellung zum Nitridoliganden erfolgt. Offenbar kommt es erst nach Ausbildung der Nitridobrücke bei einem abgeschwächten Transeffekt zur Substitution.

Verbindung **3** ist salzartig aus zweikernigen Kationen $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\text{-}OsCl_2(CO)_3]^+$ und $[OsCl_3(CO)_3]^-$-Anionen aufgebaut. In der nahezu linearen Nitridobrücke des Kations (Re-N(1)-Os(1) = 167,7(4)°) beträgt der Abstand Re-N in guter Übereinstimmung mit dem Wert im Komplex **2** 169,5(8) pm (Tab. 4). Er kann wie im Fall von **2** einer Dreifachbindung zugeordnet werden. Der Abstand Os(1)-N(1) = 206,1(8) pm entspricht einer Einfachbindung.

Der relativ kurze Abstand Re-Cl(1) = 246,2(3) pm in *trans*-Stellung zur Nitridobrücke zeigt, daß der Transeinfluß im Vergleich zum Einfluß des terminalen Nitridoliganden im Edukt (Re-Cl = 263,3(2) pm [24]) weitgehend abgeschwächt ist. Dies ist vermutlich auch hier der Grund, daß der Transeffekt nicht wirksam wird und die Substitution des *cis*-ständigen Chloroliganden gegen ein Benzonitrilmolekül erfolgt.

Die Phosphanliganden des Re-Atoms nehmen eine meridionale Anordnung ein und die drei Carbonylliganden am Os-Atom sind ebenso wie im Anion $[OsCl_3(CO)_3]^-$ facial gebunden.

In der ebenfalls salzartig aufgebauten Verbindung **4** liegen zwei symmetrieunabhängige Kationen $[\{(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N\}_2ReCl_4]^{2+}$ vor, die mit ihrem zentralen Re-Atom Symmetriezentren der Raumgruppe $P\bar{1}$ besetzen, so daß ihnen die Symmetrie C_i zukommt. In Abb. 4 ist eines der beiden analog aufgebauten Kationen dargestellt. Als Gegenionen lie-

gen oktaedrische Anionen $[OsCl_4(CO)_2]^{2-}$ mit einer *cis*-Anordnung der beiden Carbonylliganden vor.

In den Kationen koordinieren zwei Fragmente $[(Me_2PhP)_3(PhCN)ClRe{\equiv}N]^+$ an eine zentrale, quadratisch-planare Baugruppe $ReCl_4$. Dabei ergibt sich ein nahezu lineares Gerüst Cl-Re≡N-Re-N≡Re-Cl. Die der Dreifachbindung entsprechenden Abstände Re(1)-N(1) = 172,4(7) pm und Re(3)-N(2) = 171,4(6) pm (Tab. 5) sind dabei gegenüber dem Abstand zum terminalen Nitridoliganden in $ReNCl_2(PMe_2Ph)_3$ (Re-N = 166,0(8) pm [24]) deutlich aufgeweitet, während die langen Re-N-Abstände in den Nitridobrücken mit Re(2)-N(1) = 197,1(7) pm bzw. Re(4)-N(2) = 197,1(6) pm gegenüber der Summe der Kovalenzradien von 202 pm [21] etwas verkürzt sind. Im analogen, ebenfalls zentrosymmetrischen Neutralkomplex $[(Me_2PhP)_3Cl_2Re{\equiv}N]_2ReCl_4$ [11] werden Re-N-Abstände von 172(1) und 206(1) pm gefunden.

Die Abstände Re(1)-Cl(1) = 250,1(2) pm und Re(3)-Cl(4) = 247,8(2) pm sind aufgrund des Transeinflusses der Re-N-Dreifachbindung etwas verlängert. Kürzere Abstände zwischen 237,1(2) und 238,3(2) pm (Tab. 5) findet man zu den zentralen Re-Atomen der Baugruppen $ReCl_4$.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die großzügige finanzielle Unterstützung. Die Firma H. C. Starck hat uns dankenswerter Weise Rheniummetall kostenlos zur Verfügung gestellt.

[1] J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 828 (2003).
[2] J. Chatt, C. D. Falk, G. J. Leigh, R. J. Paske, J. Chem. Soc. A 2288 (1969).
[3] W. P. Griffith, D. Pawson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 418 (1973).
[4] D. Pawson, W. P. Griffith, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 417 (1975).
[5] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, Band III, S. 1959, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1981).
[6] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Fortran-Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
[7] A. L. Spek, PLATON, Fortran-Programm zur Berechnung kristallographischer Daten, Universität Utrecht (1996).
[8] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Fortran-Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).
[9] S. Schwarz, E. Niquet, A. Santos Saez, M. Cots Pascual, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 2479 (2003).
[10] A. Haug, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 931 (1998).
[11] A. Hagenbach, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1613 (2000).
[12] B. Schmid, E. Schweda, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 1111 (1998).
[13] E. Gauch, H. Hoppe, J. Strähle, J. Organomet. Chem. **593 – 594**, 175 (2000).
[14] A. Hagenbach, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **627**, 726 (2001).
[15] U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, Inorg. Chem. Commun. **1**, 213 (1998).
[16] K. Dehnicke, J. Strähle, Angew. Chem. **93**, 451 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. **20**, 413 (1981).
[17] K. Dehnicke, J. Strähle, Angew. Chem. **104**, 978 (1992); Angew. Chem. Int. Ed. **31**, 955 (1992).
[18] S. Schwarz, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **628**, 2795 (2002).
[19] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3153 (1996).
[20] W.-H. Leung, J. L. C. Chim, W.-T. Wong, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 3277 (1997).
[21] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
[22] D. L. Thorn, T. H. Tulip, J. A. Ibers, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2022 (1979).
[23] J. A. Kaduk, J. A. Ibers, Isr. J. Chem. **15**, 143 (1977).
[24] E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, L. Magon, Acta Crystallogr. **B38**, 3081 (1982).
[25] E. Keller, SCHAKAL'99, Programm zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen, Univ. Freiburg (1999).