

Synthese und Struktur von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NRe}(\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6})_3$ – eine Aza-Rhenium(VII)-Verbindung¹⁾

Herbert W. Roesky*, Detlev Hesse, Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 1. Oktober 1990

Key Words: Rhenium(VII) / Aza compound

Synthesis and Structure of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NRe}(\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6})_3$ – An Aza-Rhenium(VII) Compound¹⁾

$\text{Ph}_3\text{PNReO}_3$ (**1**) reacts with three equivalents of 2,6-diisopropylphenyl isocyanate with evolution of CO_2 to give the title compound **2**. The X-ray single crystal structure of **2** exhibits

a rhenium atom tetrahedrally coordinated to four nitrogen atoms (space group $P3$).

Der 2,6-Diisopropylphenylimido-Ligand wurde von Schrock et al. verschiedentlich eingesetzt, um Alkyliden- und Alkyldien-Komplexe des Molybdäns²⁾, Wolframs³⁾ und Rheniums⁴⁾ in hohen Oxidationsstufen zu stabilisieren. OsO_4 reagiert mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat unter Reduktion zu $\text{Os}(\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6})_3$ ⁵⁾. Molekülverbindungen des Rheniums(VII) mit tetraedrisch angeordneten N-Liganden sind unseres Wissens, bis auf das von Wilkinson et al. beschriebene $\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{N}t\text{Bu})_4$ ⁶⁾, unbekannt.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Ph}_3\text{P}=\text{NReO}_3$ (**1**), dargestellt aus $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ und Re_2O_7 ⁷⁾, reagiert mit 2,6-Diisopropylphenylisocyanat ohne Lösungsmittel unter CO_2 -Abspaltung zu $\text{Ph}_3\text{P}=\text{NRe}(\text{NC}_6\text{H}_3i\text{Pr}_{2-2,6})_3$ (**2**).

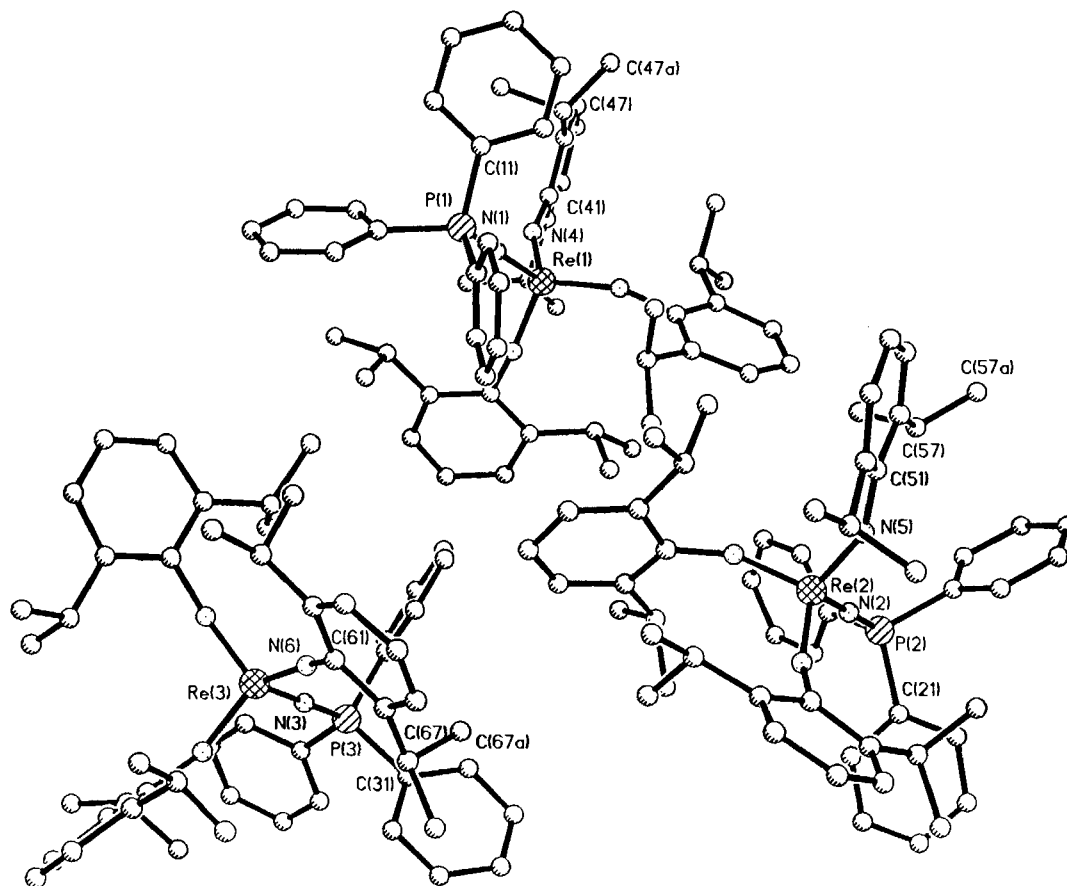
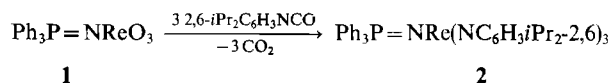


Abb. 1. Struktur der drei Moleküle **2** in der Elementarzelle

Komplex **2** ist ein dunkelroter, kristalliner Feststoff, der mit 50% Ausbeute anfällt. Im EI-Massenspektrum beobachtet man bei $m/z = 988$ den Molekülpeak mit 100% relativer Intensität. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Singulett ($\delta = 19.9$).

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope thermische Parameter ($\times 10^{-1}$) [pm^2] für **2**. $U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Re(1)	6667	3333	5000	44(1)
N(1)	6667	3333	6522(10)	65(5)
P(1)	6667	3333	7645(5)	58(2)
C(11)	5993(4)	2297(4)	8178(6)	59(4)
C(12)	6251(5)	1990(5)	8991(7)	79(4)
C(13)	5698(8)	1188(5)	9383(8)	102(6)
C(14)	4928(8)	732(6)	8987(10)	111(6)
C(15)	4666(6)	1039(6)	8176(11)	119(6)
C(16)	5209(5)	1814(5)	7768(8)	90(5)
N(4)	6883(3)	2556(3)	4543(5)	55(3)
C(41)	6781(5)	1871(4)	3967(7)	56(4)
C(42)	7238(5)	2015(5)	3050(7)	74(4)
C(43)	7117(7)	1302(7)	2501(9)	96(7)
C(44)	6599(8)	500(7)	2880(11)	125(8)
C(45)	6193(6)	413(6)	3786(10)	107(6)
C(46)	6244(5)	1057(4)	4363(8)	69(4)
C(47)	5807(5)	928(4)	5388(8)	77(4)
C(47A)	4948(6)	131(6)	5443(9)	111(6)
C(47B)	6365(6)	942(6)	6248(8)	103(6)
C(48)	7817(6)	2898(5)	2667(8)	92(5)
C(48A)	8663(8)	3201(8)	3078(15)	202(12)
C(48B)	7885(12)	3008(10)	1530(10)	218(15)
Re(2)	3333	6667	5411(1)	44(1)
N(2)	3333	6667	4002(12)	88(7)
P(2)	3333	6667	2776(3)	54(1)
C(21)	3450(5)	7631(4)	2245(7)	63(4)
C(22)	4090(6)	8378(5)	2648(8)	93(5)
C(23)	4208(8)	9131(6)	2266(11)	120(7)
C(24)	3707(8)	9157(6)	1537(9)	103(7)
C(25)	3068(6)	8439(7)	1144(8)	89(6)
C(26)	2927(5)	7658(5)	1502(7)	74(5)
N(5)	2369(3)	5855(3)	5862(5)	53(3)
C(51)	1884(4)	5144(4)	6463(7)	51(4)
C(52)	1694(4)	5238(4)	7505(6)	54(3)
C(53)	1288(5)	4514(5)	8124(8)	70(4)
C(54)	1039(5)	3720(5)	7695(9)	80(5)
C(55)	1173(4)	3638(4)	6652(9)	74(4)
C(56)	1581(4)	4326(4)	6018(7)	62(4)
C(57)	1730(5)	4243(5)	4858(7)	78(4)
C(57A)	980(6)	3530(7)	4325(9)	118(6)
C(57B)	2492(7)	4182(8)	4721(9)	133(8)
C(58)	1911(4)	6090(4)	7907(6)	62(4)
C(58A)	1335(5)	6370(5)	7462(8)	77(5)
C(58B)	1941(6)	6175(5)	9081(7)	86(5)
Re(3)	10000	10000	8759(1)	54(1)
N(3)	10000	10000	7371(12)	90(7)
P(3)	10000	10000	6126(3)	54(1)
C(31)	9418(5)	10470(5)	5585(7)	69(4)
C(32)	9524(5)	11201(5)	6029(8)	85(5)
C(33)	9088(7)	11569(6)	5638(11)	110(7)
C(34)	8530(8)	11204(9)	4830(13)	123(8)
C(35)	8423(7)	10494(8)	4400(9)	112(8)
C(36)	8852(6)	10099(6)	4771(8)	85(5)
N(6)	8970(4)	9600(4)	9193(5)	73(3)
C(61)	8259(5)	9455(5)	9767(8)	80(5)
C(62)	8036(7)	8957(6)	10659(9)	100(6)
C(63)	7321(8)	8857(8)	11196(11)	142(8)
C(64)	6849(9)	9186(9)	10841(15)	153(10)
C(65)	7078(8)	9656(7)	9997(14)	143(9)
C(66)	7798(6)	9829(6)	9405(12)	106(6)
C(67)	8028(5)	10338(6)	8435(11)	103(6)
C(67A)	7664(6)	9758(7)	7503(10)	121(7)
C(67B)	7778(8)	11006(7)	8376(12)	167(9)
C(68)	8524(9)	8548(10)	11006(12)	151(10)
C(68A)	8152(12)	7722(11)	10686(19)	244(21)
C(68B)	8593(18)	8503(18)	12105(13)	529(62)

Der molekulare Aufbau von **2** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)⁸⁾ ermittelt werden.

In der Elementarzelle des Kristalls liegen drei unabhängige Moleküle von **2** auf dreizähligen kristallographischen Achsen; damit sind die jeweiligen Re-, N- und P-Atome exakt linear angeordnet. Es fällt auf, daß die P(1)–Re(1)-Anordnung in der Zelle den umgekehrten P(2)–Re(2)- und P(3)–Re(3)-Richtungen entspricht. Auch stehen die Substituenten an P(2) und Re(2) ekliptisch zueinander, obwohl die Moleküle 1 und 3 gestaffelt sind. Die unterschiedlichen Re–N-Abstände entlang den dreizähligen Achsen sind auf einer statistischen Anhäufung systematischer Fehler (z. B. Absorption) entlang der dreizähligen Achsen zurückzuführen, und sie sollten nicht als chemisch signifikant betrachtet werden. Die übrigen Re–N-Bindungslängen (174.2–176.1 pm) liegen zwischen denen von $\text{PhNReCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ [172.6(6) pm]⁹⁾ und denen der nicht verbrückenden Stickstoffatome in $\text{Li}(\text{tmeda})\text{Re}(\text{NtBu})_4$ [178(2), 177(2) pm]⁶⁾.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **2**

Re(1)–N(1)	196.1 (13)	Re(1)–N(4)	176.1 (7)
Re(1)–N(4A)	176.1 (5)	Re(1)–N(4B)	176.1 (4)
N(1)–P(1)	144.8 (14)	Re(2)–N(2)	181.5 (15)
Re(2)–N(5)	174.6 (5)	Re(2)–N(5A)	174.6 (7)
Re(2)–N(5B)	174.6 (4)	N(2)–P(2)	158.0 (16)
Re(3)–N(3)	178.8 (16)	Re(3)–N(6)	174.2 (6)
Re(3)–N(6A)	174.2 (8)	Re(3)–N(6B)	174.2 (6)
N(3)–P(3)	160.5 (16)		
N(1)–Re(1)–N(4)	109.5(2)	N(1)–Re(1)–N(4A)	109.5(2)
N(4)–Re(1)–N(4A)	109.4(2)	N(1)–Re(1)–N(4B)	109.6(2)
N(4)–Re(1)–N(4B)	109.4(2)	N(4A)–Re(1)–N(4B)	109.4(3)
Re(1)–N(1)–P(1)	180.0(1)		

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. – NMR: Bruker AP 250 und WP 80 SY. – MS: Finnigan MAT 8230. – IR: Bio Rad FTS-7. – Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium Beller, Göttingen, FRG.

Tris[(2,6-diisopropylphenyl)imido](triphenylphosphoranyliden-amido)rhenium(VII) (2): 0.41 g (0.8 mmol) **1**⁷⁾ werden mit 0.55 g (2.7 mmol) 2,6-diisopropylphenylisocyanat versetzt und 16 h auf 110°C unter Rühren erhitzt. Die gebildete tiefrote ölige Masse wird in 5 ml heißem Heptan gelöst und 3 d bei Raumtemp. kristallisiert. Man erhält 0.40 g (50%) tiefrote analysenreine Kristalle von **2**, Schmp. 158°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1334 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1288 sst (Re=N). – ^1H -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = 0.9$ (d, $^3J = 7 \text{ Hz}$, HCCCH_3), 3.6 (m, $^3J = 7 \text{ Hz}$, HCCCH_3), 6.7–7.3 (m, C_6H_3), 7.5–7.9 (m, C_6H_3). – ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6/\text{CD}_3\text{CN}$): $\delta = 19.9$ (s). – EI-MS: m/z (%) = 988 (100) [M^+].

$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_4\text{PRe}$ (988.3) Ber. C 65.6 H 6.7 N 5.7 P 3.1
Gef. C 65.7 H 6.9 N 5.7 P 3.0

Einkristall-Strukturanalyse von 2: $M_r = 988.3$, trigonal, $P3$, $a = 1834.1(6) \text{ pm}$, $c = 1288.4(3) \text{ pm}$, $V = 3.753 \text{ nm}^3$, $Z = 3$, $d = 1.31 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.53 \text{ mm}^{-1}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.8 \text{ mm}$, Stoe-Siemens-AED 2-Vierkreisdiffraktometer, 4862 unabhängige Reflexe, davon 4562 mit $F > 3\sigma(F)$ in der Verfeinerung verwendet (SHELX-76): $R = 0.025$, $R_w = 0.028$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0002 F^2$. Die Richtung der polaren Achse wurde mit Hilfe der Rogers-Methode¹⁰⁾ [$\eta = 1.02(3)$] festgelegt.

CAS-Registry-Nummern

1: 127932-72-3 / 2: 130984-18-8 / 2,6- $\text{iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NCO}$: 28178-42-9

- ¹⁾ Herrn Professor Kurt Dehnicke zum 60. Geburtstag gewidmet.
²⁾ J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **6** (1987) 1373.
³⁾ R. R. Schrock, R. De Pue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1423.
⁴⁾ A. D. Horton, R. R. Schrock, *Polyhedron* **7** (1988) 1841; R. R. Schrock, I. A. Weinstock, A. D. Horton, A. H. Liu, M. H. Schofield, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2686.
⁵⁾ J. T. Anhaus, T. P. Kee, M. H. Schofield, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1642.

- ⁶⁾ A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 896.
⁷⁾ H. W. Roesky, D. Hesse, M. Rietzel, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 72.
⁸⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54892, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
⁹⁾ E. Forsellini, U. Casellato, R. Graziani, M. C. Carletti, L. Magon, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **40** (1984) 1795.
¹⁰⁾ D. Rogers, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **37** (1981) 734.

[333/90]