

Reaktionen von Oxo-Rhenium- und Diazenido-Rhenium-Komplexen mit funktionalisierten Hydrazinen. Kristall- und Molekülstrukturen von $[\text{Re}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})_2]\text{I} \cdot \text{OPPh}_3 \cdot \text{MeOH}$, $\text{ReO}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})$, $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{Ph})$ und $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{O})\text{SMe})$

Reactions of Oxo and Diazenido Complexes of Rhenium with Functionalized Hydrazines. Crystal and Molecular Structures of $[\text{Re}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})_2]\text{I} \cdot \text{OPPh}_3 \cdot \text{MeOH}$, $\text{ReO}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})$, $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{Ph})$ and $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{O})\text{SMe})$

Alfons Möhlenkamp und Rainer Mattes*

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-W-4400 Münster

Z. Naturforsch. **47b**, 969–977 (1992); eingegangen am 12. Januar 1992

Diazeno Complexes of Rhenium, Hydrazido Complexes of Rhenium

The reaction of thiobenzoylhydrazine with $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ and $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ yields $[\text{Re}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})_2]\text{I} \cdot \text{OPPh}_3 \cdot \text{MeOH}$ (**1**), $\text{ReO}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{S})\text{Ph})$ (**2**) and $\text{Re}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (**3**). $\text{Re}(\text{NNC}(\text{S})\text{OMe})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (**4**) is obtained from O-methylthiocarbamate and $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$. $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})$ reacts with functionalized hydrazines H_2NNHR ($\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{Ph}$, $\text{C}(\text{S})\text{OMe}$, $\text{C}(\text{O})\text{SMe}$, $\text{C}(\text{S})\text{SMe}$) to the diazenido-hydrazino complexes $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHR})$ (**5–8**). The structures of **1**, **2**, **5** and **6** have been determined. **1**: monoclinic, space group Cc, $a = 1892.1(2)$, $b = 1227.3(1)$, $c = 1858.4(2)$ pm, $\beta = 98.34(1)^\circ$, $Z = 4$, 4544 reflections, $R = 0.034$; **2**: monoclinic, space group $\text{P}2_1$, $a = 938.6(2)$, $b = 637.0(1)$, $c = 1356.0(3)$ pm, $\beta = 98.96(3)^\circ$, $Z = 2$, 1905 reflections, $R = 0.026$; **5**: triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 1236.4(2)$, $b = 1414.8(2)$, $c = 1780.8(3)$ pm, $\alpha = 111.02(2)^\circ$, $\beta = 98.19(2)^\circ$, $\gamma = 108.29(1)^\circ$, $Z = 2$, 4576 reflections, $R = 0.067$; **6**: triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 1185.9(2)$, $b = 1195.8(2)$, $c = 1625.4(3)$ pm, $\alpha = 96.36(3)^\circ$, $\beta = 99.54(3)^\circ$, $\gamma = 103.93(3)^\circ$, $Z = 2$, 8006 reflections, $R = 0.032$. **1** and **2** contain N,S-chelating HNNR and HNNHR ligands. The ligand structures can be considered as intermediate between hydrazido(2–) or (1–) and diazene or protonated diazene type structures. In **5–8** the hydrazine derived ligands are monodentate N-coordinated.

Einleitung

Das gegenwärtige Interesse an der Struktur und Reaktivität von Metall-Diazen-, Metall-Diazenido- und Metall-Hydrazido-Komplexen beruht auf ihrer bio-anorganischen und katalytischen Bedeutung. Als Metallzentren stehen neben Molybdän neuerdings auch Technetium – wegen seiner Bedeutung in der diagnostischen Medizin – und Rhenium im Vordergrund der Forschung [1–4]. In einer früheren Publikation haben wir bereits einige Rheniumkomplexe dieser Art beschrieben, die durch Reaktionen von NaReO_4 und $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ mit Thio-

benzoylhydrazin dargestellt wurden [1]. In Fortsetzung dieser Arbeiten haben wir jetzt auch die Reaktionen der Oxorheniumkomplexe $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ und $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ sowie die Reaktion von $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})$ mit funktionalisierten Hydrazinen H_2NNHR untersucht und dabei als Substituenten R die Gruppen $-\text{C}(\text{S})\text{Ph}$, $-\text{C}(\text{S})\text{OMe}$, $-\text{C}(\text{O})\text{SMe}$ sowie $-\text{C}(\text{S})\text{SMe}$ gewählt. $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})$ wurde schon früher als Ausgangsprodukt zur Synthese von Rhenium-Komplexen des hier diskutierten Typs verwendet [5, 6]. Die jetzt erstmals dargestellten Komplexe enthalten Liganden des Diazenido-, des Hydrazido(1–)- und des Hydrazido(2–)- bzw. Diazen-Typs, die teils einzähnig, teils chelatartig gebunden sind. Vier Verbindungen wurden durch vollständige Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. R. Mattes.

Experimentelles

Synthesen

$[Re(HNNC(S)Ph)(HNNHC(S)Ph)_2]I \cdot OPh_3 \cdot MeOH$ (**1**)

210 mg (0,25 mmol) $ReO_2I(PPh_3)_2$ werden in 20 ml absolutem Methanol gelöst. Zu der violetten Lösung wird unter Rückfluß langsam eine Lösung von 110 mg (0,75 mmol) Thiobenzoylhydrazin in 10 ml Methanol zugetropft. Nach 1 h kühlt man ab und überschichtet die Lösung mit Petrolether. Über Nacht fällt ein violettes Pulver aus, das abfiltriert und über Phosphorpentoxid getrocknet wird. Kleine, dunkelviolet gefärbte Einkristalle erhält man durch langsames Eindampfen einer methanolischen Lösung.

Ausbeute: 160 mg (60%). – IR (cm^{-1}): 3174 m, br, 1590 m, 1433 s, 1144 vs, 1120 vs, 762 vs, 727 vs, 691 vs, 527 s.

$ReO(HNNC(S)Ph)(HNNHC(S)Ph)$ (**2**)

210 mg (0,25 mmol) $ReO_2I(PPh_3)_2$ werden in 20 ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Unter Rückfluß gibt man langsam eine Lösung von 110 mg (0,75 mmol) Thiobenzoylhydrazin in 10 ml Methylenchlorid zu, wobei sich die Lösung nach orange verfärbt. Nach dem Abkühlen fällt ein dunkelgelbes Pulver aus, welches abfiltriert und über Phosphorpentoxid getrocknet wird. Durch vorsichtiges Überschichten einer methanolischen Lösung mit Petrolether erhält man quaderförmige, gelbe Einkristalle.

Ausbeute: 101 mg (80%). – IR (cm^{-1}): 3279 s, 1590 m, 1371 s, 1251 s, 954 s, 756 s, 746 s.

$Re(HNNC(S)Ph)_2(S_2CNEt_2)$ (**3**)

506 mg (0,5 mmol) $Re_2O_3(S_2CNEt_2)_4$ werden in 25 ml absolutem Methylenchlorid gelöst. Unter Rückfluß wird eine Lösung von 227 mg (1,5 mmol) Thiobenzoylhydrazin in 15 ml Methylenchlorid zugetropft. Nach zwei Stunden filtriert man die braune Lösung und überschichtet mit Diethylether. Das ausgefallene Produkt wird in Methylenchlorid umkristallisiert. Braune, verwachsene, quaderförmige Kristalle erhält man beim Überschichten einer Lösung in CH_2Cl_2 mit Diethylether.

Ausbeute: 250 mg (80%). – IR (cm^{-1}): 3260 m, 1529 vs, 1282 s, 1152 m, 761 s, 692 s.

$Re(NNC(S)OMe)(S_2CNEt_2)_2$ (**4**)

Die Darstellung von **4** erfolgt analog zu **3** unter Verwendung von O-Methylthiocarbamat anstelle

von Thiobenzoylhydrazin. Kleine, grüne Kristalle erhält man durch Überschichten einer Lösung in Methylenchlorid mit Diethylether.

Ausbeute: 200 mg (70%). – IR (cm^{-1}): 1345 s, 1278 s, 1233 vs, 1204 s, 1152 s, 664 s.

$ReCl_2(PPh_3)_2(NNC(O)Ph)(H_2NNHC(S)Ph)$ (**5**)

500 mg (0,55 mmol) $ReCl_2(PPh_3)_2(NNC(O)Ph)$ werden in 50 ml Methylenchlorid gelöst. Unter Rückfluß tropft man eine Lösung von 250 mg (1,66 mmol) Thiobenzoylhydrazin in 30 ml absolutem Methylenchlorid zu. Die zunächst hellgrüne Lösung verfärbt sich nach Zugabe des Liganden dunkelgrün. Nach zwei Stunden wird das Produkt abfiltriert. Aus dem Filtrat fällt bei Zugabe von Ether weiteres Produkt an. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Umkristallisation in Methylenchlorid und anschließendes Überschichten mit Diethylether.

Ausbeute: 381 mg (65%). – IR (cm^{-1}): 3168 w, 1601 m, 1571 m, 1260 s, br, 1171 s, 744 s, 696 s, 495 s.

$ReCl_2(PPh_3)_2(NNC(O)Ph)(H_2NNHC(O)SMe)$ (**6**)

250 mg (0,27 mmol) $ReCl_2(PPh_3)_2(NNC(O)Ph)$ werden in 25 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rückfluß wird eine Lösung von 106 mg (1 mmol) S-Methylthiocarbamat in 10 ml Methylenchlorid zugetropft. Dabei verfärbt sich die Suspension von hellgrün nach dunkelgrün. Nach 1 h filtriert man den dunkelgrünen Niederschlag ab. Aus dem Filtrat läßt sich durch Zugabe von Ether weiteres Produkt gewinnen. Blättchenförmige, dunkelgrüne Kristalle erhält man durch Auflösen von **6** in Methylenchlorid und vorsichtiges Überschichten der Lösung mit Ether.

Ausbeute: 207 mg (75%). – IR (cm^{-1}): 3224 m, 3204 w, 1673 vs, 1598 s, 1566 s, 1258 s, 1248 s.

$ReCl_2(PPh_3)_2(NNC(O)Ph)(H_2NNHC(S)OMe)$ (**7**)

Die Darstellung von **7** erfolgt analog zu **6** unter Verwendung von O-Methylthiocarbamat anstelle von S-Methylthiocarbamat. Trapezförmige, dunkelgrüne Kristalle erhält man durch Überschichten einer Lösung in CH_2Cl_2 mit Ether.

Ausbeute: 160 mg (60%). – IR (cm^{-1}): 3195 w, 3156 w, 1602 m, 1572 m, 1246 s, br, 1172 m.

$\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{SMe})$
(8)

8 erhält man analog zu **6** unter Verwendung von S-Methyldithiocarbazat.

Ausbeute: 180 mg (65%). – IR (cm^{-1}): 3175 w, 3134 w, 1593 m, 1562 m, 1258 s, 1247 s, 1170 s.

Analy- sen	C [%] Gef.	Ber.	H [%] Gef.	Ber.	N [%] Gef.	Ber.
1	44,47	44,65	3,81	3,65	7,87	7,81
2	33,58	33,39	2,44	2,60	11,19	11,12
3	36,01	35,95	3,44	3,49	11,23	11,03
4	24,62	24,60	4,00	3,96	9,16	9,56
5	56,03	56,28	4,22	4,06	5,06	5,25
6	53,11	52,94	4,24	4,05	5,65	5,59
7	50,21	52,94	4,21	4,05	5,38	5,49
8	51,81	52,12	4,18	3,98	5,51	5,40

Strukturuntersuchungen

Kristallographische Daten, Angaben zu den Meßbedingungen und zur Strukturverfeinerung sind in Tab. I zusammengestellt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit Patterson-Methoden, die Verfeinerung nach dem „Kleinste Quadrate“-Verfahren mit voller Matrix und der Gewichtsfunktion $w^{-1} = \sigma^2(\text{F}_o) + 0,0003 \text{ F}_o^2$. CH-Gruppen wurden als starre Gruppen mit $U_{\text{H}} = 0,08 \text{ \AA}^2$ verfeinert.

H-Atome an Stickstoffatomen konnten mit Ausnahme von **6** nicht lokalisiert werden*.

Diskussion

Die Reaktion der Dioxorhenium(V)-Verbindung $\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2$ mit Thiobenzoylhydrazin führt in Abhängigkeit vom Lösungsmittel in guten Ausbeuten zu zwei unterschiedlichen Produkten. Das violette **1** entsteht in Methanol, das gelbe **2**, das im Gegensatz zu **1** noch eine terminale Oxo-Gruppe enthält, bei der Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Die Bildung von **1** und **2** läuft vermutlich über ein Zwischenprodukt der Zusammensetzung $\text{IRe}(\text{OH})_2(\text{HNNHR})_3$, das im protischen Lösungsmittel unter Abspaltung von zwei Molekülen H_2O zu **1** weiterreagiert, während im aprotischen CH_2Cl_2 neben HI lediglich ein Molekül H_2O abgespalten wird und somit eine Oxo-funktion erhalten bleibt. Die Abspaltung von H_2O bzw. HI wird durch die Fähigkeit der Hydrazin-liganden zu chelatartiger Koordination erleichtert.

* Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56197, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. I. Kristallographische Daten und Daten zur Strukturaufklärung.

	1	2	5	6
Formel	$\text{ReC}_{40}\text{H}_{39}\text{N}_6\text{S}_3\text{O}_2\text{PI}$	$\text{ReC}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{S}_2\text{O}$	$\text{ReCl}_2\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{OP}_2\text{S}$	$\text{ReCl}_2\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{S}$
Molmasse	1076,1	503,62	1067,04	1020,97
Raumgruppe	Cc	$\text{P}2_1$	$\text{P}\bar{1}$	$\text{P}\bar{1}$
<i>a</i> (pm)	1892,1(2)	938,6(2)	1236,4(2)	1185,9(2)
<i>b</i> (pm)	1227,3(1)	637,0(1)	1414,8(2)	1195,8(2)
<i>c</i> (pm)	1858,4(2)	1356,0(3)	1780,8(3)	1625,4(3)
α (°)	90	90	111,02(2)	96,36(3)
β (°)	98,34(1)	98,96(3)	98,19(2)	99,54(3)
γ (°)	90	90	108,29(1)	103,93(3)
<i>V</i> ($10^6 \cdot \text{pm}^3$)	4270,5(6)	800,8(3)	2644,3(8)	2178,7(7)
<i>D_m</i> ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,666	2,04	1,446	1,560
<i>D_c</i> ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,673	2,09	1,336	1,552
Absorptionskoeff. μ (mm^{-1})	3,816	7,945	2,563	3,108
Absorptionskorrektur	–	ψ -scan	–	ψ -scan
Kristallgröße (mm)	$0,29 \times 0,15 \times 0,08$	$0,40 \times 0,32 \times 0,15$	$0,34 \times 0,15 \times 0,05$	$0,38 \times 0,21 \times 0,04$
Meßtemperatur (K)	298	140	298	298
Diffraktometer-Typ	CAD4	Siemens R 3 m	CAD4	Siemens R 3 m
Meßbereich in 2θ (°)	4–54	4–54	4–54	4–54
gemessene Reflexe	5039	2032	6729	9947
unabh. Reflexe mit $I \geq 1,96 \sigma(I)$	4544	1905	4576	8006
Anzahl der Parameter	485	199	371	526
<i>R</i>	0,034	0,026	0,067	0,032
<i>R_w</i>	0,032	0,039	0,084	0,030

Die Bruttozusammensetzung von **1** und **2** ergab sich aus den Analysendaten. Hinweise auf Struktur und Funktion der Liganden konnten wegen der zu geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln nicht aus NMR-Spektren erhalten werden. Die IR-Spektren von **1** bzw. **2** enthalten Banden bei 3174 bzw. 3279 cm^{-1} , die die Gegenwart von NH-Gruppen anzeigen und Banden bei 1590 cm^{-1} , die der Thioamid-I-Bande sekundärer Thioamide, d. h. $-\text{NH}-\text{CS}$ -Gruppen zuzuordnen sind. Eine intensive Bande bei 954 cm^{-1} in **2** weist auf eine $\text{Re}=\text{O}$ -Gruppe hin. Die vollständige Charakterisierung von **1** und **2** erfolgte durch Röntgenstrukturanalysen.

Die Reaktion von $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ mit den substituierten Hydrazinen H_2NNHR im Molverhältnis 1:3 ergab in guten Ausbeuten mit $\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{Ph}$ den Komplex $\text{Re}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)$ (**3**), und mit $\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{OMe}$ den Komplex $\text{Re}(\text{NNC}(\text{S})\text{OMe})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ (**4**). Die angegebene Zusammensetzung folgt aus den analytischen Daten, der Annahme der Beibehaltung der formalen Oxidationsstufe +V des Rheniums und den IR-Spektren. Bei der genannten Reaktion kommt es zur üblichen Abstraktion der Oxogruppen als Wasser. **3** und **4** unterscheiden sich hinsichtlich der aus dem Hydrazin gebildeten Ligandentypen. Bei der Bildung von **3** bleibt die Deprotonierung des Thiobenzoylhydrazins auf der Stufe des Diazens HNNR , $\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{Ph}$, stehen. Das IR-Spektrum von **3** enthält eine NH-Valenz-Schwingung bei 3260 cm^{-1} . Dagegen wird O-Methylthiocarbazat bei der Synthese von **4** vollständig, d. h. bis zum Diazenidoliganden NNR , $\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{OMe}$, deprotoniert. Das Spektrum von **4** enthält keine NH-Valenz- oder Deformationsschwingungen. Vermutlich ist die unterschiedliche Reaktionsweise von Thiobenzoylhydrazin und O-Methylthiocarbazat auf Unterschiede in der Basizität zurückzuführen. Der Diazenido-Ligand in **4** ist sehr wahrscheinlich chelatartig(N,S) gebunden und ist somit ein 5-Elektronen-Donor wie im strukturell charakterisierten Diazenido-Komplex $[\text{Mo}(\text{NNC}(\text{S})\text{SMe})(\text{Me}_2\text{CN}(\text{S})\text{SMe})(\text{MeSC}(\text{S})\text{NNC}(\text{S})\text{SMe})]$ [7]. In **3** ist das Zentralatom vermutlich wie im kürzlich beschriebenen, mit **3** eng verwandten Technetium(V)-Komplex $[\text{Tc}(\text{HNNC}(\text{S})\text{Ph})_2(\text{S}_2\text{CPh})]$ trigonal prismatisch koordiniert [8]. Bei den vorgeschlagenen Strukturen erfüllen **3** und **4** die Edelgasregel.

Nicholson und Zubieta stellten aus $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})]$ gemischte Hydrazido-(2-)-hydrazido(1-)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNHR})(\text{HNNHR}')] \text{ mit } \text{R}, \text{R}' = \text{C}(\text{O})\text{Ph} \text{ bzw. } \text{C}(\text{O})\text{OMe} \text{ dar. Die von uns durchgeführten analogen Reaktionen mit anderen substituierten Hydrazinen } \text{H}_2\text{NNHR} \text{ führten in hohen Ausbeuten zu folgenden Verbindungen:}$

$\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{Ph}$: $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})-(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{Ph})$ (**5**),

$\text{R} = \text{C}(\text{O})\text{SMe}$: $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})-(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{O})\text{SMe})$ (**6**),

$\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{OMe}$: $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})-(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{OMe})$ (**7**) und

$\text{R} = \text{C}(\text{S})\text{SMe}$: $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})-(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{SMe})$ (**8**).

Die Formeln für **5–8** ergaben sich aus den analytischen Daten. Die IR-Spektren zeigen die Anwesenheit von NH- und/oder NH_2 -Gruppen an. Eine eindeutige Unterscheidung ist wegen der Beteiligung der N–H-Bindungen an Wasserstoffbrücken kaum möglich. NMR-Spektren konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht registriert werden. Die Übereinstimmung der Spektren in den Bereichen um 1590–1605, 1560–1575 oder 1245–1260 cm^{-1} legt nahe, daß **5–8** sehr ähnliche Strukturen besitzen. Röntgenographische Strukturuntersuchungen (s. u.) bestätigten dies für **5** und **6**. Bei der Reaktion von $[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})]$ kommt es in allen Fällen nach Öffnung des ReNNCO -Chelatrings zur Koordination des weiteren Hydrazinliganden über das endständige Stickstoffatom. Überraschenderweise treten aber keinerlei Folgereaktionen auf. Erwarten kann man eine Deprotonierung des neu in die Koordinationssphäre eingetretenen Hydrazinliganden unter HCl -Abspaltung, die Koordination der Thiocarbonylfunktion unter Ausbildung eines N,S-Chelatrings oder auch eine Übertragung von NH-Protonen der neu eingeführten Hydrazinkomponente auf den Diazenido-Liganden $\text{NNC}(\text{O})\text{Ph}$, wie es Nicholson und Zubieta postulieren (s. u.). Für das Ausbleiben solcher Reaktionen sind vermutlich neben elektronischen auch sterische Gründe verantwortlich. **5**, **6**, **7** und **8** stellen somit eine Serie eng verwandter Komplexe dar, die sich lediglich im Rest R des koordinierten neutralen Hydrazinderivats NH_2NHR unterscheiden.

Beschreibung der Strukturen

In **1** (s. Abb. 1) ist Rhenium verzerrt trigonal prismatisch von einem HNNR- und zwei HNNHR-Liganden ($R = C(S)Ph$) jeweils chelatartig(N,S) koordiniert. Das N-Atom eines HNNHR-Liganden liegt zusammen mit den S-Atomen der beiden anderen Liganden in einer Dreiecksfläche. Die Dreiecksflächen liegen zueinander fast völlig parallel und sind um *ca.* 8° gegeneinander in Richtung einer oktaedrischen Koordination verdreht. Die beobachtete Anordnung der Chelatringe ist eine von drei möglichen isomeren Strukturen, die sich hinsichtlich der Orientierung der Chelatringe unterscheiden. Alle drei Isomeren gleichzeitig enthält die Verbindung $[Re(HNNR)(HNNHR)_2]Cl \cdot 1/3 EtOH \cdot 1/3 H_2O$ [1]. Deutlicher als dort unterscheiden sich in **1** die Bindungsparameter der beiden Ligandentypen (s. Tab. II). Obwohl bei der Strukturbestimmung die an Stickstoff gebundenen H-Atome nicht lokalisiert wurden, können sie eindeutig den Stickstoffatomen N(11), N(12), N(22), N(31) und N(32) zugeordnet werden, da diese durch Ausbildung von

H-Brückenbindungen sehr kurze Abstände zu den Sauerstoffatomen der Solvatmoleküle (O1 und O2) bzw. zum Iodidion besitzen. Auch in **2** enthält die Koordinationssphäre des Rheniums zwei unterschiedlich deprotonierte chelatartig(N,S) gebundene Liganden. Rhenium ist hier quadratisch-pyramidal, mit der Oxogruppe an der Spitze, koordiniert (s. Abb. 2). Der $Re=O$ -Abstand beträgt 165,1(6) pm. Werte von 166 pm wurden in vergleichbaren Verbindungen mit $ReOS_4$ bzw. $ReONS_3$ Ligandensphäre gefunden [9]. Im sechsfach koordinierten Rhenium ist $d(ReO)$ um 5–

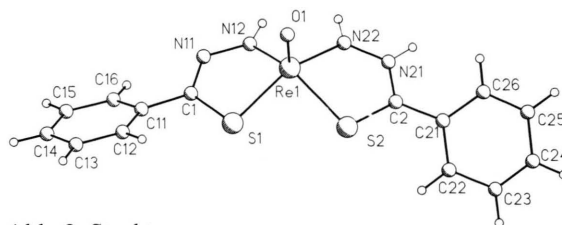


Abb. 2. Struktur von $ReO(HNNC(S)Ph)(HNNHC(S)Ph)$ (**2**).

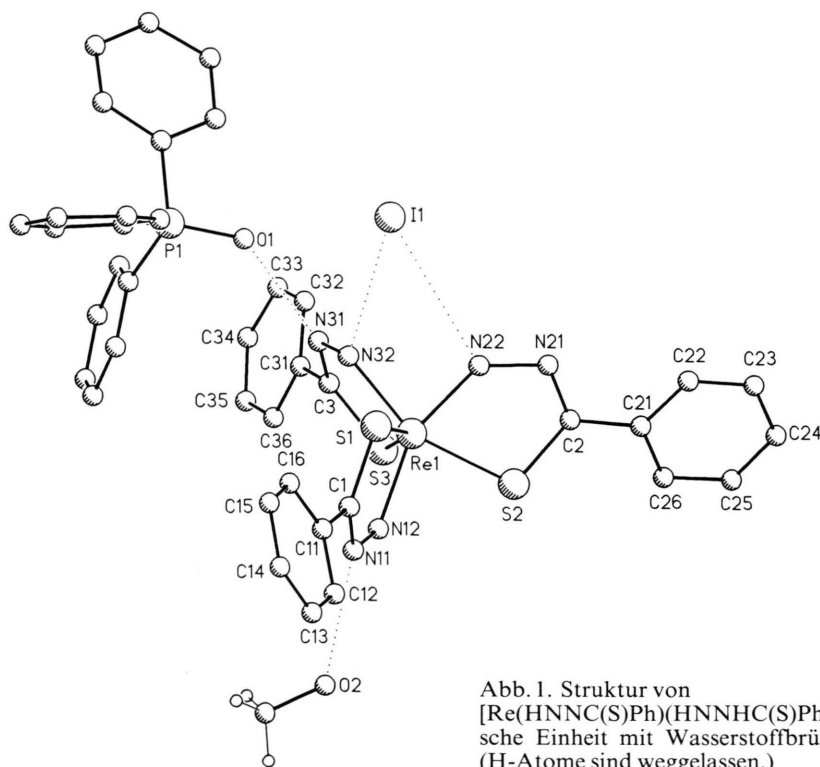


Abb. 1. Struktur von $[Re(HNNC(S)Ph)(HNNHC(S)Ph)_2]I \cdot OPPh_3 \cdot MeOH$ (**1**). Asymmetrische Einheit mit Wasserstoffbrückenbindungen (punktierte Linien). (H-Atome sind weggelassen.)

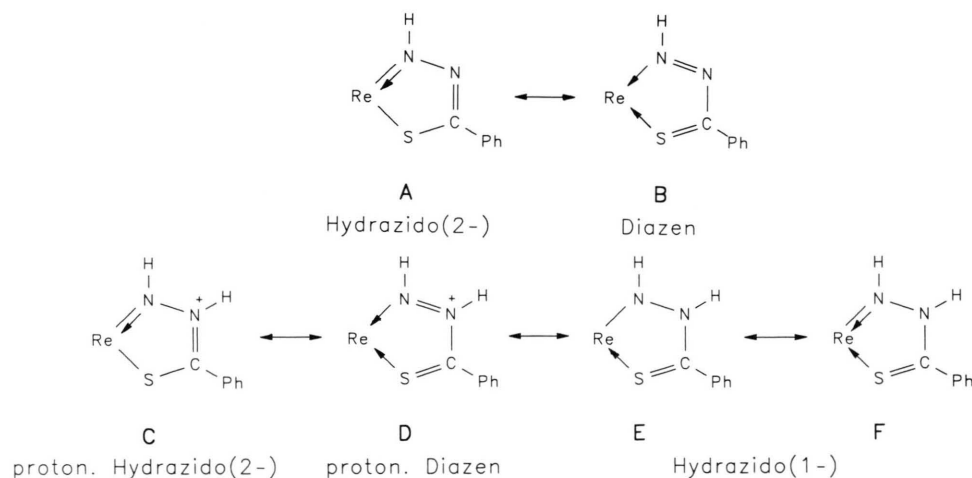
Re(1)–S(1)	236,4(2)	Re(1)–S(2)	231,6(3)
Re(1)–S(3)	237,6(2)	Re(1)–N(22)	195,7(10)
Re(1)–N(12)	202,2(9)	S(2)–C(2)	172,7(12)
Re(1)–N(32)	199,8(7)	N(21)–N(22)	135,6(13)
S(1)–C(1)	170,1(10)	N(21)–C(2)	129,1(15)
S(3)–C(3)	170,5(10)	Wasserstoffbrückenbindungen	
N(11)–N(12)	135,0(12)	I(1)⋯N(12)	375(1)
N(31)–N(32)	136,8(10)	I(1)⋯N(22)	371(1)
N(11)–C(1)	132,3(13)	I(1)⋯N(32)	366(1)
N(31)–C(3)	134,3(12)	O(1)⋯N(31)	254(2)
		O(2)⋯N(11)	273(2)
Re(1)–S(1)–C(1)	101,7(3)	S(1)–Re(1)–S(2)	122,1(1)
Re(1)–S(3)–C(3)	101,6(3)	S(1)–Re(1)–S(3)	148,5(1)
Re(1)–N(12)–N(11)	124,2(6)	S(2)–Re(1)–S(3)	84,2(1)
Re(1)–N(32)–N(31)	125,1(5)	S(1)–Re(1)–N(12)	78,0(2)
N(12)–N(11)–C(1)	119,5(9)	S(2)–Re(1)–N(12)	86,0(3)
N(32)–N(31)–C(3)	118,5(7)	S(3)–Re(1)–N(12)	87,9(2)
S(1)–C(1)–N(11)	116,7(7)	S(1)–Re(1)–N(22)	85,4(3)
S(3)–C(3)–N(31)	116,5(7)	S(2)–Re(1)–N(22)	76,8(3)
		S(3)–Re(1)–N(22)	119,9(3)
Re(1)–S(2)–C(2)	100,6(3)	S(1)–Re(1)–N(32)	85,8(2)
Re(1)–N(22)–N(21)	130,5(8)	S(2)–Re(1)–N(32)	145,3(2)
N(22)–N(21)–C(2)	112,5(10)	S(3)–Re(1)–N(32)	78,2(2)
S(2)–C(2)–N(21)	119,4(8)	N(12)–Re(1)–N(22)	144,8(4)
		N(12)–Re(1)–N(32)	122,6(3)
		N(22)–Re(1)–N(32)	86,3(4)

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **1**.

10 pm größer [10]. Auf die Lagen der an Stickstoff gebundenen H-Atome kann man wiederum indirekt aus kurzen H-Brückenbindungen schließen. So beträgt z.B. der Abstand N(21)⋯O(1) nur 276(1) pm.

Struktur und Bindung der Liganden in **1** und **2**: **1** und **2** enthalten die Liganden HNNR und HNNHR; ihre Bindung läßt sich durch folgende Resonanzstrukturen beschreiben:

Die beiden Ligandentypen besitzen in **1** signifikant unterschiedliche Re–N-, Re–S-, C–N- und C–S-Abstände, sowie Re–N–N- und C–N–N-Bindungswinkel (s. Tab. II). In **2** sind die Unterschiede sogar noch deutlicher (s. Tab. III). Die Re–N-Abstände sind beim HNNR-Liganden um 5–10 pm kürzer als bei HNNHR. Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den Re–S-Abständen, wobei die Unterschiede in **2** größer sind. Lediglich



Re(1)–S(1)	226,1(2)	Re(1)–S(2)	236,0(2)
Re(1)–N(12)	195,5(6)	Re(1)–N(22)	205,4(7)
S(1)–C(1)	176,2(8)	S(2)–C(2)	172,7(8)
N(11)–N(12)	137,9(11)	N(21)–N(22)	137,9(9)
N(11)–C(1)	129,6(10)	N(21)–C(2)	133,8(10)
Re(1)–O(1)	165,1(6)	O(1)···N(21)	276(1)
S(2)–Re(1)–N(12)	137,9(2)	S(1)–C(1)–N(11)	118,9(6)
S(1)–Re(1)–N(22)	141,6(2)	S(1)–C(1)–C(11)	120,7(6)
S(1)–Re(1)–O(1)	110,6(2)	N(11)–C(1)–C(11)	120,3(7)
S(2)–Re(1)–O(1)	109,3(2)	Re(1)–N(22)–N(21)	122,3(5)
N(12)–Re(1)–O(1)	112,5(3)	Re(1)–S(2)–C(2)	101,6(3)
N(22)–Re(1)–O(1)	107,8(3)	N(22)–N(21)–C(2)	119,3(6)
Re(1)–N(12)–N(11)	124,0(6)	S(2)–C(2)–N(21)	116,6(6)
Re(1)–S(1)–C(1)	98,4(3)	S(2)–C(2)–C(21)	123,8(6)
N(12)–N(11)–C(1)	114,5(7)	N(21)–C(2)–C(21)	119,6(7)

Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **2**.

die N–N-Abstände sind mit 136–138 pm für beide Ligandentypen praktisch konstant und damit um 5–7 pm kürzer als im freien Liganden (s. u.). Nach den Bindungsabständen innerhalb des ReNNCS-Rings, insbesondere wegen des kurzen Re–N-Abstands, beschreibt die Hydrazido(2–)-Struktur **A** die tatsächlichen Bindungsverhältnisse im HNNR-Liganden besser als die Diazen-Struktur **B**. Die Re–N-Bindungsabstände von 196 pm besitzen partiellen Doppelbindungscharakter. Die Re–S-Abstände, 231,6(3) pm in **1** und 226,1(2) pm in **2**, sind relativ kurz im Vergleich zu Re(V)–S-Aryl-Abständen, wofür Werte von 232–237 pm gefunden wurden [9, 11]. Vergleichbare Abstände wie in **1** oder **2** wurden u. a. in Re(HNNC(S)Ph)₃ [1] oder einigen Molybdänkomplexen gefunden [12, 13]. In [Tc(HNNC(S)Ph)₂(S₂CCPh)] dagegen entspricht die Struktur des Liganden eher der eines koordinierten Diazens HN=NR (Form **B**) [8]. Die sehr kurzen N···O- und N···I-Abstände von 254–276 bzw. 366–375 pm in **1** und **2** zeigen eindeutig an, daß das zusätzliche H-Atom des HNNHR-Liganden an das nicht koordinierte Stickstoffatom gebunden und die N–H-Bindung entsprechend den Resonanzformen **C** oder **D** stark polarisiert ist. In analogen Komplexen des Molybdäns sind die einfach deprotonierten Hydrazinliganden stets in der tautomeren Form H₂NNC(S)R als N,S-Chelat gebunden [12, 13]. Vergleicht man die Bindungsparameter innerhalb der ReNNCS-Ringe mit den für die Grenzstrukturen **C**, **D**, **E** und **F** erwarteten Werten, geben **D**, **E** und **F** die Bindungsverhältnisse am besten wieder. Die Re–N- und Re–S-Abstände sind mit 201 bis 205 bzw. 236 bis

237 pm länger als beim HNNR-Ligand. Die Chelatringe beider Liganden sind weitgehend planar; doch sind die Abweichungen von der mittleren Ebene in **2** für beide Ligandentypen deutlich größer als in **1**. **1** und **2** erfüllen die 18-Elektronenregel, wenn man bei **1** HNNHR einmal als 3-Elektronen-(Form **E**) und einmal als 5-Elektronendonator (Form **F**) zählt.

Die Strukturen von **5** und **6** unterscheiden sich nur im Rest R der Hydrazinliganden H₂NNHC(S)R, im übrigen sind die Strukturen völlig identisch (s. Abb. 3 und 4 bzw. Tab. IV und V). Wir beschränken uns daher im folgenden auf die Diskussion der mit hoher Genauigkeit – einschließlich der Lagen der N–H-Protonen – bestimmten Struktur von **6**. Rhenium ist hier verzerrt oktaedrisch von zwei PPh₃ (in *trans*-Stellung), zwei Cl-Atomen (in *cis*-Stellung) und den jeweils über das endständige N-Atom gebundenen Hydrazinderivaten NNC(O)Ph und NH₂NHC(O)SMe koordiniert. NNC(O)Ph ist ein Diazenido-Ligand mit (fast) linearer ReNN-Gruppe, sowie sehr kurzen Re=N- (173,2(3) pm) und N=N-Abständen (124,8(5) pm). Der Re←N-Abstand des koordinierten Hydrazins ist mit 219,2(4) pm erheblich länger als die Re–N-Abstände in **1** und **2**. Ähnliche Werte wurden für Re=N- und Re←N-Abstände in [ReCl₂(PPh₃)₂(NNC(O)Ph)(L)], mit L = MeCN bzw. Pyridin gefunden [5]. Die übrigen Abstände, einschließlich des N–N-Abstandes von 142,1(5) pm, entsprechen denen des freien Liganden [14]. Im Gegensatz zur Struktur von **6** beschreiben Nicholson und Zubieta einen von der Bruttozusammensetzung her völlig analogen Kom-

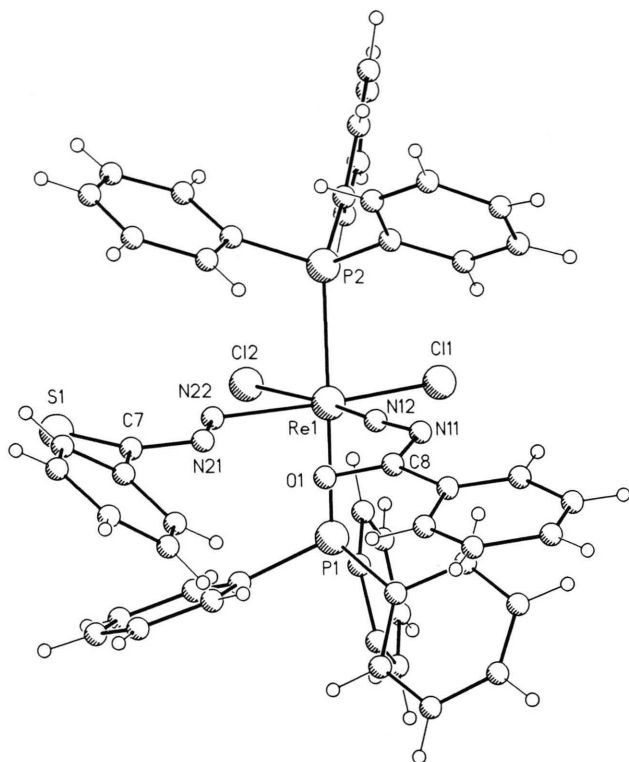


Abb. 3. Struktur von $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{S})\text{Ph})$ (**5**) (ohne H-Atome an Stickstoffatomen).

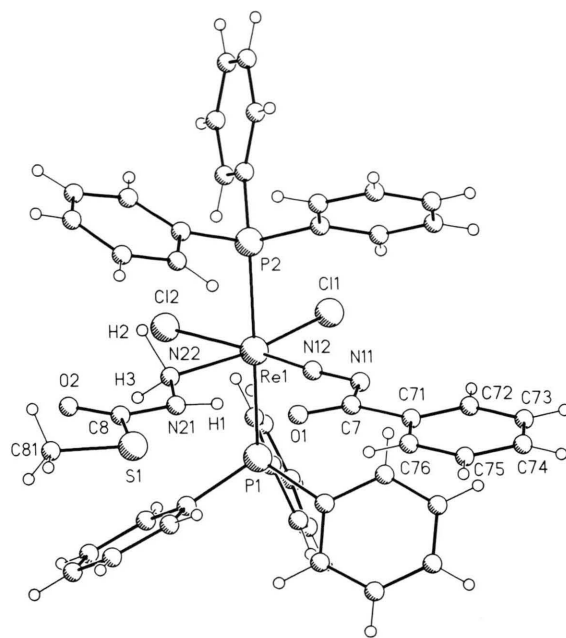


Abb. 4. Struktur von $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{H}_2\text{NNHC}(\text{O})\text{SMe})$ (**6**).

plex als $\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{HNNC}(\text{O})\text{Ph})(\text{HNNHC}(\text{O})\text{Ph})$ d. h. als gemischten Hydrazido(1-)-Hydrazido(2-)-Komplex [15]. Für die Bindungslänge der kovalenten $\text{Re}-\text{N}(\text{Hydrazido}(1-))$ -Bindung geben die genannten Autoren den Wert 221,2(8) pm an. Dieser Wert ist sehr groß, insbesondere im Vergleich

zur koordinativen $\text{Re} \leftarrow \text{N}$ -Bindung in **5** oder **6** mit Bindungslängen von 220 ± 1 pm.

Bei der Bildung von **5** und **6** kommt es offensichtlich nicht zu einem Protonentransfer. Gemischte Diazenido(1-)-Hydrazino-Komplexe wie **5** und **6** sind auch vom Molybdän bekannt [16]. **5**

$\text{Re}(1)-\text{P}(1)$	246,1(6)	$\text{Re}(1)-\text{N}(12)$	171,2(17)
$\text{Re}(1)-\text{P}(2)$	247,2(6)	$\text{N}(12)-\text{N}(11)$	126,7(24)
$\text{Re}(1)-\text{Cl}(1)$	241,0(6)	$\text{N}(11)-\text{C}(8)$	131,8(28)
$\text{Re}(1)-\text{Cl}(2)$	241,4(5)	$\text{O}(1)-\text{C}(8)$	123,3(42)
$\text{Re}(1)-\text{N}(22)$	222,4(17)	$\text{N}(21)-\text{C}(7)$	135,1(28)
$\text{N}(22)-\text{N}(21)$	142,7(20)	$\text{S}(1)-\text{C}(7)$	165,0(21)
$\text{P}(1)-\text{Re}(1)-\text{P}(2)$	175,2(2)	$\text{Re}(1)-\text{N}(22)-\text{N}(21)$	119,9(11)
$\text{Cl}(1)-\text{Re}(1)-\text{N}(22)$	168,1(4)	$\text{N}(22)-\text{N}(21)-\text{C}(7)$	116,8(15)
$\text{Cl}(2)-\text{Re}(1)-\text{N}(12)$	172,2(6)	$\text{N}(21)-\text{C}(7)-\text{C}(71)$	114,7(17)
$\text{Re}(1)-\text{N}(12)-\text{N}(11)$	170,5(16)	$\text{S}(1)-\text{C}(7)-\text{N}(21)$	123,3(14)
$\text{N}(12)-\text{N}(11)-\text{C}(8)$	117,4(20)	$\text{S}(1)-\text{C}(7)-\text{C}(71)$	122,0(17)
$\text{N}(11)-\text{C}(8)-\text{O}(1)$	121,6(21)		
$\text{N}(11)-\text{C}(8)-\text{C}(81)$	116,6(25)		
$\text{O}(1)-\text{C}(8)-\text{C}(81)$	121,7(21)		

Tab. IV. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **5**.

Re(1)–P(1)	246,2(1)	Re(1)–N(22)	219,2(4)
Re(1)–P(2)	246,3(1)	N(21)–N(22)	142,1(5)
Re(1)–Cl(1)	241,5(1)	N(21)–C(8)	134,4(7)
Re(1)–Cl(2)	241,2(1)	O(2)–C(8)	120,6(6)
Re(1)–N(12)	173,2(3)	S(1)–C(8)	176,5(5)
N(11)–N(12)	124,8(5)	S(1)–C(81)	180,4(8)
N(11)–C(7)	136,1(6)		
O(1)–C(7)	123,1(7)		
Re(1)–N(12)–N(11)	172,0(3)	S(1)–C(8)–O(2)	123,6(4)
N(12)–N(11)–C(7)	119,6(4)	S(1)–C(8)–N(21)	112,1(3)
N(11)–C(7)–C(71)	114,3(4)	O(2)–C(8)–N(21)	124,3(5)
O(1)–C(7)–N(11)	123,3(4)	C(8)–S(1)–C(81)	98,0(3)
O(1)–C(7)–C(71)	122,5(4)	P(1)–Re(1)–P(2)	177,8(1)
Re(1)–N(22)–N(21)	119,6(3)	Cl(2)–Re(1)–N(12)	173,9(1)
N(22)–N(21)–C(8)	114,3(4)	Cl(1)–Re(1)–N(22)	166,1(1)

Tab. V. Ausgewählte Bindungsabstände (in pm) und Winkel (in Grad) von **6**.

und **6** enthalten kurze intramolekulare H-Brückenbindungen zwischen dem nichtkoordinierten Stickstoffatom N(21) und dem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe des Diazenidoliganden. Die betreffenden Abstände betragen 269(1) bzw. 283,1(2) pm. Die Atome beider Liganden liegen (mit Ausnahme eines Phenylrings in **5**) in einer gemeinsamen Ebene.

Die vielfältigen Bindungsarten einfacher und funktionalisierter Hydrazinderivate an die Zen-

tralatome Titan, Molybdän, Wolfram und Rhenium (und ihre verwirrende Nomenklatur) sind schon mehrfach zusammenfassend diskutiert worden [1, 5, 13, 17, 18]. Welche Faktoren im einzelnen den Ligandentyp und seine Bindungsart bestimmen, ist aber trotz zahlreicher Untersuchungen noch unklar. Ein großer Einfluß kommt sicher den Koliganden und der Möglichkeit zu, Chelatringe oder intramolekulare H-Brückenbindungen auszubilden.

- [1] A. Möhlenkamp und R. Mattes, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1167 (1990).
- [2] C. Bustos, C. Manzur, H. Gonzalez, R. Schrebler, D. Carrillo, C. Bois, Y. Jeannin und P. Gouzerh, *Inorg. Chim. Acta* **185**, 25 (1991).
- [3] T. Nicholson, A. Mahmood, G. Morgan, A. G. Jones und A. Davison, *Inorg. Chim. Acta* **179**, 53 (1991).
- [4] M. J. Abrams, S. K. Larsen und J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **30**, 2031 (1991).
- [5] T. Nicholson und J. Zubieta, *Polyhedron* **7**, 171 (1988).
- [6] T. Nicholson und J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **134**, 191 (1987).
- [7] R. Mattes und U. Mikloweit, *Inorg. Chim. Acta* **122**, L19 (1986).
- [8] M. J. Abrams, S. N. Shaikh und J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **171**, 133 (1990).
- [9] T. Nicholson, P. Lombardi und J. Zubieta, *Polyhedron* **6**, 1577 (1987).
- [10] H. W. W. Ehrlich und P. G. Owston, *J. Chem. Soc.* **1963**, 4368.
- [11] T. Nicholson und J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **26**, 2094 (1987).
- [12] R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit und V. Schrenk, *Z. Naturforsch.* **42b**, 589 (1987).
- [13] R. Mattes, H. Scholand, U. Mikloweit und V. Schrenk, *Chem. Ber.* **120**, 783 (1987).
- [14] R. Mattes, H. Weber und K. Scholten, *Chem. Ber.* **113**, 1981 (1980).
- [15] J. R. Dilworth und R. A. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 529.
- [16] V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, G. Olivares, F. Robert, T. C. Hsieh und J. Zubieta, *Polyhedron* **8**, 29 (1989).
- [17] T. Nicholson, N. de Vries, A. Davison und A. G. Jones, *Inorg. Chem.* **28**, 3813 (1989).
- [18] S. Liu und J. Zubieta, *Polyhedron* **8**, 677 (1989).