

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Reagenzien wurden von den Firmen ACROS, Aldrich, Fluka, Merck oder Sigma bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die folgenden Edukte wurden nach Literaturmethoden synthetisiert:

- $(\text{NEt}_4)_2[\text{TcCl}_3(\text{CO})_3]$ [39]
- $(\text{NBu}_4)[\text{TcNCl}_4]$ [119]
- $(\text{NEt}_4)_2[\text{ReBr}_3(\text{CO})_3]$ [39]
- $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ [39]
- $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ [120]

3.2 Analytische Methoden

3.2.1 Spektroskopische Methoden

Die IR-Spektren wurden von KBr Presslingen mit einem FTIR-Spektrometer 8300 der Firma Shimadzu aufgenommen. Die FAB-Massenspektren wurden mit einem

TSQ Instrument der Firma Finnigan aufgenommen, Nitrobenzylalkohol diente als Matrix. Die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte wurde mit einem Elementaranalysator der Firma Heraeus (vario EL) bestimmt. Die Bestimmung der Technetiumgehalte wurde mit einem Flüssigszintillationszähler der Firma Beckman (LS 6500) ausgeführt. Anhand der ermittelten Zählraten ließ sich die spezifische Aktivität des Technetiums ermitteln und der Technetiumgehalt berechnen. NMR-Spektren wurden an einem JEOL 400 MHz Multikernspektrometers aufgenommen.

3.2.2 Röntgenkristallstrukturanalyse

Luftstabile Einkristalle wurden mit Klebstoff auf einem Glasfaden montiert. Empfindliche Einkristalle wurden mit Fett fixiert und bei tiefen Temperaturen gemessen.

Die Reflexintensitäten wurden mit drei verschiedenen Diffraktometern registriert.

1. Ein automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius mit Graphitmonochromator. Dabei wurden anhand von 25 genau vermessenen Reflexen mit einer Ausgleichsrechnung die Gitterkonstanten der Elementarzelle bestimmt. Die Messung der Reflexe erfolgte mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und, wenn nötig, eine empirische (DIFABS) bzw. eine semiempirische (PSI-Scans) Absorptionskorrektur durchgeführt.

2. Ein *Bruker*-SMART-CCD-1000-M. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensitäten reduziert und, wenn nötig, eine semiempirische Absorptionskorrektur durch Annäherung symmetrieäquivalenter Reflexe (SADABS) vorgenommen.

3. Ein STOE IPDS II T. Die Messung erfolgte unter Stickstoffkühlung mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Daten wurden zu Intensi-

täten reduziert und, wenn nötig, eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt (Gaußsche Integrationsmethode).

Mit dem Programm CHECHKL [121] konnten anhand von systematischen Auslösungen die Raumgruppen bestimmt werden. Zur Strukturlösung wurden die Programme SIR 92 [122], SHELXS 86 [123] oder SHELXS 97 [123] verwendet. Nachfolgende Verfeinerungen mit dem Programm SHELXL 97 [124] ergaben die Lagen der Nichtwasserstoffatome, die zunächst isotrop, später (falls nicht anders vermerkt) anisotrop verfeinert wurden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden für idealisierte Positionen berechnet.

Nähere Angaben zu den Messungen der Einkristalle und den Strukturrechnungen sind in den Tabellen im kristallographischen Anhang zu finden. Definitionen der Wichtungsfaktoren, R-Werte und Schwingungsfaktoren sind in den Beschreibungen der verwendeten Programmpakete [123, 124] enthalten.

3.3 Synthesen

3.3.1 Allgemeines

Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit wurden die trimethylsilylierten Phosphorane unter Inertbedingungen hergestellt und verarbeitet. Falls nicht anders vermerkt, wurden alle Manipulationen unter Ar-Schutzgas und mit Standardschlenktechnik durchgeführt. Die Aufarbeitung der Reaktionen fand, sofern nicht anders beschrieben, ebenfalls unter diesen Bedingungen statt. Die organischen Lösungsmittel wurden nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden getrocknet und destilliert.

⁹⁹Tc ist ein schwacher β⁻-Strahler. Alle Reaktionen mit diesem Isotop wurden in einem speziell ausgerüsteten Labor, das für das Arbeiten mit schwachen β⁻-Strahlern geeignet ist, durchgeführt. Die Strahlung wird von der Glaswand der Geräte oder dünnen Plexiglasscheiben vollständig absorbiert. Bei der Verwendung größerer Menge an ⁹⁹Tc-Verbindungen ist auf das Auftreten von Bremsstrahlung zu achten und diese Reaktionen sind mit geeignetem Abschirmmaterial zu versehen.

3.3.2 2-Pyridylphosphane

Die Synthese der Polypyridylphosphane erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Kurtev et al. [9]. n-Butyllithium (50 ml einer 1.6 molar n-Hexan Lösung; 80 mmol) wurde in einem 100 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter unter Schutzgasatmosphäre auf -70°C gekühlt. 2-Brompyridin (7.7 ml; 80 mmol) wurde mit 50 ml abs. Et_2O gemischt, und unter Rühren langsam zur Reaktionslösung getropft. Die Lösung verfärbte sich von gelb nach rotbraun. Danach wurden weitere 20 ml abs. Et_2O zugegeben. Nach vier Stunden Rühren wurde tropfenweise eine Lösung des entsprechenden Phosphorchlorids in 10 ml abs. Et_2O zugegeben. Anschließend wurden erneut 40 ml abs. Et_2O zugegeben. Es bildete sich eine milchig orangebraune, zähe Suspension, die weitere 2 h bei -70°C gerührt wurde. Dann wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde mit entgaster Schwefelsäure (2 m, 100 ml) extrahiert. Der pH-Wert der wässrigen Phase wurde mit gesättigter NaOH-Lösung ins Basische verschoben. Dabei fiel ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser und Petrolether gewaschen wurde. Der Niederschlag wurde zweimal aus Aceton/Petrolether umkristallisiert. Die Kristalle wurden pulverisiert und mit Wasser und Petrolether gewaschen. Das erhaltene helle Pulver wurde im Vakuum getrocknet und unter Ar gelagert.

PPhPy₂

Molare Masse: 264.08 g/mol

Verwendete Menge von PPhCl₂: 5.43 ml (40 mmol).

Ausbeute: 5.1 g (48 %).

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₆H₁₃N₂P: N, 10.61; C, 72.70; H, 4.96 %.

Gef.: N, 10.54; C, 72.53; H, 4.63 %.

IR (KBr): 3036 (m), 2985 (w), 2916 (w); 1562 (sst), 1477 (w), 1442 (st), 1416 (st), 1273 (w), 1142 (w), 1092 (m), 1038 (w), 984 (m), 768 (st), 745 (st), 694 (st), 617 (w), 478 (st), 440 (m) cm^{-1} .

³¹P {¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -2.05 ppm.

^1H -NMR (δ , CDCl_3): 8.71 (*m*, 2H, H^6 -Py); 7.60 – 7.17 (*m*, 11H, andere Aromaten) ppm.

PPy₃

Molare Masse: 265.08 g/mol

Verwendete Menge von PCl_3 : 2.33 ml (26.7 mmol).

Ausbeute: 3.5 g (50 %).

Elementaranalyse:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{P}$: N, 15.85; C, 67.90; H, 4.56 %.

Gef.: N, 15.64; C, 67.78; H, 4.58 %.

IR (KBr): 3035 (*m*), 2978 (*w*), 1566 (*sst*), 1450 (*st*), 1416(*st*), 1276 (*m*), 1215 (*w*), 1150 (*m*), 1084(*w*), 1045 (*m*), 984 (*m*), 771 (*sst*), 740 (*m*), 617 (*w*), 501 (*st*), 432 (*w*) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , CDCl_3): -0.17 ppm.

^1H -NMR (δ , CDCl_3): 8.70 (*m*, 3H, H^6 -Py); 7.63 – 7.19 (*m*, 9H, andere Aromaten) ppm.

3.3.3 Phosphaniminate

Die Synthese erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Appel und Rupert [66]. In einem 20 ml Schlenkrohr wurde das entsprechende Phosphan (1 g) unter Schutzgasatmosphäre mit einer äquivalenten Menge Me_3SiN_3 langsam unter Rühren vermengt. Die Mischung wurde für drei Stunden auf 90°C erhitzt. In der Wärme schmilzt das Gemisch zu einer schwach gelben bis gelbbraunen Lösung (abhängig vom Phosphan). Der Reaktionsfortschritt wurde mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrometrie verfolgt. Bei Bedarf wurde mit weiterem Me_3SiN_3 versetzt und für 1 h auf 120°C erwärmt. Diese Prozedur wurde so lange wiederholt, bis das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einen vollständigen Reaktionsumsatz zeigte. Anschließend wurde im Vakuum das überschüssige Me_3SiN_3 aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch entfernt. Die Lösung wurde mit 10 ml abs. n-Hexan extrahiert und im Kühlschrank zur Kristallisation ruhig gestellt. Das gebildete Produkt wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Auf die Elementaranalyse wurde wegen der Empfindlichkeit der Substanzen verzichtet.

Me₃SiNP(Ph₂)CH₂PPh₂

Molare Masse: 471.2 g/mol

Ausbeute: 0.65 g (53 %).

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -26.99 (d, Ph₂PCH₂-); -0.53 (d, Me₃SiNP(Ph₂)CH₂-) (*J*_{pp} = 57.00 Hz) ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 7.69 – 7.22 (m, 20H, C₆H₅); 3.04 (*dd*, 2H, CH₂) (*J*_{P^VH} = 12.38 Hz, *J*_{P^{III}H} = 1.16 Hz); -0.06 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

Me₃SiNPPPh₂Py

Molare Masse: 350.14 g/mol

Ausbeute: 70 g (50 %).

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -5.09 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 8.71 (*m*, 1H, H⁶-Py); 8.34 – 7.28 (*m*, 13H, andere Aromaten); -0.04 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

Me₃SiNPPPhPy₂

Molare Masse: 351.13 g/mol

Ausbeute: 0.69 g (52 %).

IR (KBr): 3035 (w), 2939 (m), 2889 (w), 1566 (s), 1427 (w), 1369 (s), 1265 (w), 1238 (w), 1180 (w), 1099 (m), 1034 (w), 991 (s), 860 (w), 829 (m), 736 (m), 691 (m), 583 (w), 536 (sst), 443 (m) cm⁻¹.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -4.92 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 8.71 (*m*, 2H, H⁶-Py); 8.69 – 7.28 (*m*, 11H, andere Aromaten); -0.04 (s, 9H Si(CH₃)₃) ppm.

Me₃SiNPPy₃

Molare Masse: 352.45 g/mol

Ausbeute: 0.54 g (40 %).

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -6.73 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 8.72 (*m*, 3H, H⁶-Py); 8.14 – 7.29 (*m*, 9H, C₅H₄); -0.05 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm.

3.3.4 Technetiumkomplexe

[TcCl(CO)₃(Py₂PhP-N,N')]

(NEt₄)₂[TcCl₃(CO)₃] (54.6 mg, 0.1 mmol) und PPhPy₂ (26.4 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml Acetonitril gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Technetiumkomplex getropft. Nach 2 h Rühren wurde die leicht braun gefärbte Lösung ruhig gestellt. Nach 24 h bildeten sich farblose Kristalle, die mit MeOH gewaschen wurden. Ausbeute: 7 mg (15 %).

Molare Masse: 479.94 g/mol

IR (KBr): 3066 (w), 2033 (sst), 1925 (sst,br), 1585 (m), 1454(m), 1423 (w), 760 (m), 698 (m), 660 (w), 621 (w), 520 (m), 466 (m) cm⁻¹.

⁹⁹Tc (δ, CDCl₃): -990.06 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 9.36 (*m*, 2H, H⁶-Py); 7.77 – 7.05 (*m*, 13H, andere Aromaten) ppm.

[TcCl(CO)₃(Py₃P-N,N')]

(NEt₄)₂[TcCl₃(CO)₃] (54.6 mg, 0.1 mmol) und PPy₃ (26.5 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml THF gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Technetiumkomplex getropft. Nach zwei Stunden Rühren wurde die leicht braun gefärbte Lösung ruhig gestellt. Nach 24 h bildeten sich farblose Kristalle, die mit MeOH gewaschen wurden. Ausbeute: 5 mg (10 %).

Molare Masse: 480.94 g/mol

IR (KBr): 3070 (w), 2033 (sst), 1948 (sst,br), 1882 (sst,br), 1566 (w), 1458(m), 1412 (w), 772 (m), 660 (w), 620 (w), 521 (m), 471 (m) cm⁻¹.

⁹⁹Tc (δ, CDCl₃): -988.42 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 9.36 (*m*, 2H, H⁶-koordiniertes Py); 8.99 (*m*, 1H, H⁶-nicht koordiniertes Py); 8.15 – 6.91 (*m*, 9H, andere Aromaten) ppm.

[TcNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂]Cl

(NBu₄)[TcNCl₄] (50 mg, 0.1 mmol) und Me₃SiNP(Ph₂)CH₂PPh₂ (104 mg, 0.22 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Danach wurde das Phosphaniminat langsam unter Rühren zum Technetiumkomplex getropft. Die Lösung färbte sich von rot nach rotbraun. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf die Hälfte ihres Volumens reduziert und 12 h ruhig gestellt. Es wurden gelbe, luft- und hydrolysestabile Kristalle von [TcNCl(P(Ph₂)CH₂P(Ph₂)NH-P,N)₂]Cl · 2 CH₃CN erhalten. Ausbeute: 85 mg (80 %).

Molare Masse: 1061.16 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für C₅₄H₅₂N₅P₄Cl₂Tc: Tc, 9.13 %.

Gef.: Tc, 8.45 %.

IR (KBr): 3135 (w), 3051 (m), 1542 (m), 1435 (sst), 1315 (m), 1115 (st), 1050(m), 1010 (st), 995 (st), 786 (st), 744 (st), 690 (st), 594 (w), 559 (w), 505 (m), 482 (m), 420 (w) cm⁻¹.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): 52.08 (*dd*, *J*_{Pimin-Pcis} = 27 Hz, *J*_{Pimin-Ptrans} = 14 Hz, NPPH₂-CH₂); 37.78 (sehr breit, CH₂PPh₂) ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 7.99 – 6.84 (*m*, 40H, C₆H₅); 6.29 (*s*, 2H, NH); 3.12 (*t*, *J*_{P-H} = 12 Hz, 4H, CH₂) ppm.

3.3.5 Rheniumkomplexe

[ReBr(CO)₃(Py₂PhP-N,N')]]

(NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (76.8 mg, 0.1 mmol) und PPh₂Py (26.4 mg, 0.1 mmol) wurden in 1.5 ml Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde bei Raumtemperatur das Phosphan zum Rheniumkomplex getropft. Nach einer Stunde Rühren wurde 1 ml Xylol zugegeben, um NEt₄Br auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde aus Xylol umkristallisiert. Das Produkt kristallisiert in Form gelber Blöcke. Ausbeute 12.2 mg (20 %).

Molare Masse: 614.41 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{19}H_{13}N_2O_3PBrRe$: N, 4.56; C, 37.14; H, 2.13 %.

Gef.: N, 4.35; C, 36.59; H, 2.32 %.

IR (KBr): 3074 (w), 2924 (w), 2021 (sst), 1909 (sst), 1581 (w), 1454 (m), 1423 (w), 1099 (w), 763 (m), 689 (w), 640 (w), 475 (w) cm^{-1} .

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (δ , $CDCl_3$): 1.04 ppm.

1H -NMR (δ , $CDCl_3$): 9.54 (*m*, 2 H^{δ} -Py); 7.77-7.05 (*m*, 11H, andere Aromaten) ppm.

FAB⁺-MS: *m/z* 613.9 ($[ReBr(CO)_3(PPhPy_2)]^+$, 0.60 %); 535.0 ($[Re(CO)_3(PPhPy_2)]^+$, 2.00 %); 451.0 ($[Re(PPhPy_2)]^+$, 2.80 %).

$[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3-N,N')]$

$(NEt_4)_2[ReBr_3(CO)_3]$ (76.8 mg, 0.1 mmol) wurde in 10 ml THF und 2 ml H_2O gelöst. Dazu wurde $AgNO_3$ (51.0 mg, 0.3 mmol) bei Raumtemperatur gegeben. Nach 2 h Rühren wurde $AgBr$ abfiltriert und die Mutterlauge unter Vakuum zur Trockne eingengt. Unter Argon wurde das erhaltene Öl in 1.5 ml THF gelöst und mit einem Äquivalent PPy_3 in 1.5 ml THF umgesetzt. Sofort fiel $[Re(CO)_3(NO_3)(PPy_3-N,N')]$ als farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h Rühren wurde das THF unter Vakuum abgezogen. Der entstandene Niederschlag wurde mit Acetonitril gewaschen und abfiltriert. Aus einer Methanol-Lösung kristallisierte die Verbindung in Form farbloser Platten. Ausbeute 25.4 mg (42.5 %).

Molare Masse: 598.01 g/mol

IR (KBr): 3055 (w), 2939 (w), 2029 (sst), 1913 (sst), 1643 (w), 1566 (w), 1474 (m), 1281 (m), 1227 (w), 988 (w), 764 (w), 633 (w), 525 (w) cm^{-1} .

$(NBu_4)[Re_2O_2Cl_5(\mu-PPhPy_2)(\mu-O)]$

$(NBu_4)[ReOCl_4]$ (234 mg, 0.4 mmol) und $PPhPy_2$ (53 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 6 ml THF gelöst. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde das Phosphan langsam zum Rheniumkomplex getropft. Nach 30 Minuten Reaktionszeit wurde die grüne Lösung eingengt und von einem braunen Öl abgetrennt. Es kristallisierten beim

weiteren langsamen Einengen grüne, luft- und hydrolysestabile Blöcke von (NBu₄)-[ReO₂Cl₅(μ-PPhPy₂)(μ-O)] · ½ THF · ¼ H₂O. Ausbeute: 22 mg (8 %).

Molare Masse: 1103.12 g/mol

Elementaranalyse.

Ber. für C₃₂H₄₉N₃O₃PCl₅Re₂: N, 3.67; C, 35.68; H, 4.48 %.

Gef.: N, 3.56; C, 35.86; H, 4.45 %.

IR (KBr): 3062 (w), 2955 (m), 2874 (m), 1647 (w), 1466 (m), 1427 (w), 1099 (w), 876 (w), 702 (sst), 520 (w) cm⁻¹.

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): -7.79 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 9.38 (m, 2H⁶-Py); 7.80-7.23 (m, 11H, andere Aromaten); 3.75 (m, 4H, THF); 3.28 (m, 8H N-CH₂-, NBu₄); 1.85 (m, 4H THF); 1.69 (m, 8H CH₂-CH₂-CH₂-, NBu₄); 1.49 (m, 8H -CH₂-CH₂-, NBu₄); 1.00 (t, 12H -CH₂-CH₃, NBu₄) ppm.

FAB⁻-MS: m/z 860.6 ([ReOCl₃(PPhPy₂)OReOCl₂]⁻, 8.00 %); 596.6 ([ReOCl₃OReOCl₂]⁻, 25.00 %); 561.6 ([ReOCl₂OReOCl₂]⁻, 18.00 %); 544.6 ([ReCl₂OReOCl₂]⁻, 7.00 %).

[ReCl₃(PPh₃)(OPPhPy₂-O,N)]

[ReOCl₃(PPh₃)₂] (8.32 mg, 0.1 mmol) wurde in 4 ml THF suspendiert. Zu der gelbgrünen Suspension wurde PPhPy₂ (132 mg, 0.5 mmol), gelöst in 4 ml THF, gegeben. Die Lösung wurde 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde eingeeengt. Es bildete sich ein braunes Pulver, das aus THF umkristallisiert wurde. Das Produkt kristallisiert in Form brauner Blöcke der Zusammensetzung [ReCl₃(PPh₃)(OPPhPy₂-O,N)] · THF. Ausbeute: 48.8 mg (58.5 %).

Molare Masse: 834.03 g/mol

Elementaranalyse, einer im Vakuum getrockneten Probe:

Ber. für C₃₄H₂₈N₂OP₂Cl₃Re: N, 3.36; C, 48.92; H, 3.38 %.

Gef.: N, 3.40; C, 48.33; H, 3.92 %.

IR (KBr): 3044 (m), 2866 (w), 1744 (w), 1647 (w), 1515 (m), 1479 (m), 1431 (st), 1118 (st), 1094 (m), 1053 (st), 995 (w), 906 (w), 745 (sst), 694 (sst), 563 (st), 532 (st), 420 (w) cm^{-1} .

FAB⁺-MS: m/z 834.2 ($[\text{ReCl}_3(\text{PPh}_3)(\text{OPhPy}_2)]^+$, 4.00 %); 799.2 ($[\text{ReCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{OPhPy}_2)]^+$, 2.12 %); 572.1 ($[\text{ReCl}_3(\text{OPhPy}_2)]^+$, 2.41 %); 262.4 ($[\text{PPh}_3]^+$, 2.78 %).

[ReBr(CO)₃(PyPh₂PNH-N,N')]

(NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (76.8 mg, 0.1 mmol) und Me₃SiNPPPh₂Py (35 mg, 0.1 mmol) wurden jeweils in 1.5 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Die Lösung färbte sich langsam gelblich. Nach einer Stunde Rühren wurde 1 ml Xylol zugegeben, um NEt₄Br auszufällen. Die Lösung wurde filtriert und am Vakuum zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene gelbe Öl wurde an der Luft aus MeOH umkristallisiert. Es wurden luft- und hydrolysestabile gelbe Nadeln erhalten. Ausbeute: 22 mg (25 %).

Molare Masse: 627.96 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für C₂₀H₁₅N₂O₃PBrRe: N, 4.46; C, 38.22; H, 2.41 %.

Gef.: N, 4.4; C, 38.26; H, 2.54 %.

IR (KBr): 3310 (w), 3051 (w), 2916 (w), 2013 (sst), 1909 (sst), 1879 (sst), 1586 (w), 1434 (m), 1287 (w), 1111 (st), 1042 (w), 1018 (w), 740 (m), 691 (m), 648 (w), 575 (m), 525 (st) cm^{-1} .

³¹P{¹H}-NMR (δ, CDCl₃): 48.11 ppm.

¹H-NMR (δ, CDCl₃): 9.26 (m, H⁶-Py); 7.43 – 7.97 (m, 13H, andere Aromaten); 6.97 (breit, 1H, N-H) ppm.

FAB⁺-MS: m/z 627.9 ($[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH})]^+$, 9.09 %); 548.8 ($[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PyPh}_2\text{PNH})]^+$, 100 %).

[ReBr(CO)₃(Py₂PhPNH-N,N')] und [{Re(CO)₃(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}₂]

(NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (154 mg, 0.2 mmol) und Me₃SiNPPPhPy₂ (70 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 4 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Die Lösung färbte sich langsam schwach gelb. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde das Schlenkgefäß geöffnet und THF zugegeben, um NEt₄Br auszufällen. Die Lösung wurde filtriert und zur Trockne eingeeengt. Zum erhaltenen gelbem Öl wurde CH₂Cl₂ gegeben. Es trennte sich ein farbloser Niederschlag von einer gelben Lösung. Dieser Niederschlag wurde aus MeOH umkristallisiert und ergab eine kleine Menge luft- und hydrolysestabiler farbloser Nadeln.

Molare Masse: 628.95 g/mol

³¹P{¹H}-NMR (Acetonitril): 48.21 ppm.

Aus der CH₂Cl₂ Lösung kristallisiert eine kleine Menge farbloser Kristalle von [{Re(CO)₃(μ-O,NN'-OPPhPyNH)}₂] · 2 H₂O.

[ReOCl₃(OPPh₂Py-O,N)]

In einem Schlenkgefäß wurde Me₃SiNPPPh₂Py (35 mg, 0.1 mmol) in 1.5 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von (NBu₄)[ReOCl₄] (58.5 mg, 0.1 mmol) in 1.5 ml trockenem Acetonitril getropft. Die Reaktionsmischung verfärbte sich langsam nach grünbraun. Nach 30 Minuten wurde die Lösung an der Luft ruhig gestellt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde abfiltriert, die Lösung wurde eingeeengt und das gebildete Öl aus Aceton/Xylol umkristallisiert. Die enthaltenen grünen Kristalle wurden mit THF gewaschen. Ausbeute: 16 mg (27.76 %).

Molare Masse: 586.94 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₇H₁₄NO₂PCl₃Re: N, 2.39; C, 34.76; H, 2.40 %.

Gef.: N, 2.3; C, 34.87; H, 2.56 %.

IR (KBr): 3062 (w), 1585 (w), 1676 (w), 1434 (m), 1292 (w), 1123 (st), 1057 (m), 1022 (w), 988 (st), 914 (w), 787 (w), 740 (m), 687 (m), 563 (st), 532 (st), 428 (w) cm^{-1} .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (δ , DMSO): 56.22 ppm.

FAB⁺-MS: m/z 587.1 ($[\text{ReOCl}_3(\text{OPPh}_2\text{Py})]^+$ 0.51 %); 552.2 ($[\text{ReOCl}_2(\text{OPPh}_2\text{Py})]^+$ 1.19 %).

$[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2]$

Methode a. In einem Schlenkgefäß wurde $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ (105.4 mg, 0.3 mmol) in 12 ml trockenem Acetonitril gelöst. Dazu wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von $(\text{NBu}_4)[\text{ReOCl}_4]$ (175.5 mg, 0.3 mmol) in 4 ml trockenem Acetonitril gegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich grün. Langsam fiel ein blaues Pulver aus. Nach 1 h Rühren wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und aus CH_2Cl_2 und Aceton umkristallisiert. Blaue Kristalle. Ausbeute: 54.5 mg (37.1 %).

Methode b. In einem Schlenkgefäß wurde $\text{Me}_3\text{SiNPPPhPy}_2$ (35.2 mg, 0.1 mmol) und $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ (8.32 mg, 0.1 mmol) in 3 ml trockenem Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 1 h unter Rückfluss erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung rot. Langsam fiel ein blaues Pulver aus, das abfiltriert und aus CH_2Cl_2 und Aceton umkristallisiert wurde. Blaue Kristalle der Zusammensetzung $[\{\text{ReOCl}_2(\mu\text{-O}, \text{NN}'\text{-OPPhPyNH})\}_2] \cdot 2 \text{ Aceton}$. Ausbeute: 50 %.

Molare Masse: 1095.97 g/mol

Elementaranalyse.

Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Re}_2$: N, 5.72; C, 26.94; H, 2.06 %.

Gef.: N, 5.95; C, 26.50; H, 1.49 %.

IR (KBr): 3267 (st), 3090 (w), 3051 (w), 1593 (w), 1435 (w), 1406 (w), 1290 (w), 1189 (st), 1142 (sst), 1026 (w), 984 (sst), 934 (st), 756 (m), 745 (m), 694 (m), 664 (m), 602 (w), 532 (st), 482 (w), 432 (w) cm^{-1} .

NMR- und Massenspektren konnten aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz nicht angefertigt werden.

[Re(CO)₃{Py₂P(O)NH₂-N,N',N''}]Br

(NEt₄)₂[ReBr₃(CO)₃] (154 mg, 0.2 mmol) und Me₃SiNPPy₃ (70 mg, 0.2 mmol) wurden jeweils in 2 ml absolutiertem Acetonitril gelöst. Unter Rühren wurde das Phosphaniminat langsam zum Rheniumkomplex gegeben. Nach ca. 5 min wurde die Reaktionslösung für ca. 1 h ohne Schutzgas am Rückfluss erhitzt. Die Lösung färbte sich langsam gelb. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Vakuum eingeeengt und im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen farblosen NEt₄Br-Kristalle wurden abfiltriert. Aus der Mutterlauge kristallisierten luft- und hydrolysestabile farblose Kristalle von [Re(CO)₃{Py₂P(O)NH₂-N,N',N''}]Br · NEt₄Br. Ausbeute: 7.3 mg (5 %).

Molare Masse: 777.99 g/mol

Elementaranalyse:

Ber. für C₁₃H₁₀N₃O₄PBrRe: N, 7.38; C, 27.42; H, 1.77 %.

Gef.: N, 7.21; C, 28.7; H, 1.96 %.

IR (KBr): 3060 (w), 2812 (m,br), 2588 (w), 2037 (sst), 1929 (sst,br), 1440 (w), 1273 (m), 1161 (w), 1053 (w), 1022 (w), 775 (m), 637 (w), 529 (m), 482 (w) cm⁻¹.

FAB⁺-MS: m/z 489.9 ([Re(CO)₃{Py₂P(O)NH₂}]⁺, 27.11 %).