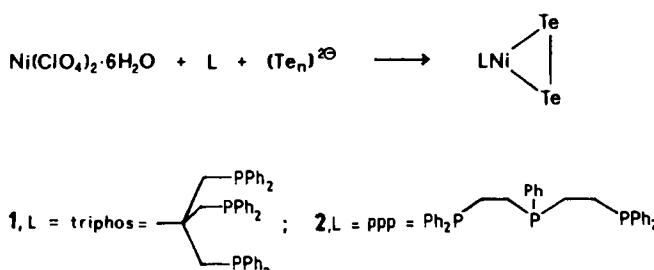


## Synthese und Struktur von side-on-Ditellur-Nickelkomplexen

Von Massimo Di Vaira, Maurizio Peruzzini und Piero Stopponi\*

In jüngster Zeit hat das Interesse an der Chemie der schwereren Chalkogenatome zugenommen<sup>[1]</sup>. Metallkomplexe mit Te-Liganden sind jedoch vermutlich aufgrund ihrer geringen Stabilität und wegen der – im Vergleich zu den leichteren Chalkogenen – relativ schwachen Neigung des Tellurs zur Bildung von Ketten aus Metall- und Telluratomen noch extrem selten<sup>[2]</sup>. Die  $\text{Te}_2$ -Einheit wurde bisher in drei durch Zufallsreaktionen erhaltenen Verbindungen eindeutig identifiziert: In einem Trimetall-Komplex, in dem sie sowohl endständig als auch *side on* gebunden vorliegt<sup>[3]</sup> und in zwei Dimetall-Verbindungen mit im einen Fall einer *side-on*<sup>[4]</sup>, im anderen einer unsymmetrisch verbrückenden<sup>[5]</sup>  $\text{Te}_2$ -Einheit. Die Stabilisierung von  $\text{Te}_2$  in derartigen Verbindungen könnte auf die Anwesenheit sterisch abschirmender und/oder sperriger Liganden zurückzuführen sein. Kürzlich wurde ein Carbonylwolfram-Komplex mit einem *cyclo*- $\text{Te}_2$ -Liganden synthetisiert<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über zwei Monometall-Verbindungen mit sterisch nur schwach abgeschirmten  $\text{Te}_2$ -Gruppen. Sie wurden durch Umsetzung einer Polytellurid-Lösung mit  $\text{LNi}^{II}$ -Fragmenten erhalten. Mit dieser Reaktion war bereits eine dinucleare  $\text{Te}_2$ -Verbindung synthetisiert worden<sup>[4]</sup>; möglicherweise ist dies eine allgemeine anwendbare Methode zur Synthese tellurreicher Übergangsmetallverbindungen.

Die Reaktion von  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mit einer Natriumtellurid-Lösung (hergestellt durch Reduktion von Tellur mit  $\text{NaBH}_4$ ) in Gegenwart der dreizähnigen Liganden 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan (triphos) oder Bis(2-diphenylphosphinoethyl)phenylphosphan (ppp) führt in guter Ausbeute zu den diamagnetischen Verbindungen 1 bzw. 2 (Schema 1), die im Dunkeln im festen Zustand stabil und in organischen Solventien nahezu unlöslich sind.



Schema 1.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen von 1 und 2<sup>[7]</sup> zeigten, daß in beiden Fällen eine  $\text{Te}_2$ -Einheit als zweizähniger Ligand Ni-gebunden vorliegt. Das Nickelatom ist zusätzlich an die drei P-Donoratome der Liganden L koordiniert; Abbildung 1 zeigt die Struktur von 2. Das  $\text{NiTe}_2$ -Fragment, das in beiden Verbindungen praktisch identische Dimensionen aufweist, steht nahezu senkrecht auf der durch die drei P-Atome aufgespannten Ebene (Abweichungen von  $0.9^\circ$  bzw.  $0.8^\circ$  in 1 bzw. 2).

[\*] Dr. P. Stopponi, Prof. Dr. M. Di Vaira  
Dipartimento di Chimica, Università di Firenze  
Via Maragliano 77, I-50144 Florenz (Italien)  
Dr. M. Peruzzini  
Istituto I.S.S.E.C.C., C.N.R.  
Via J. Nardi 39, I-50132 Florenz (Italien)

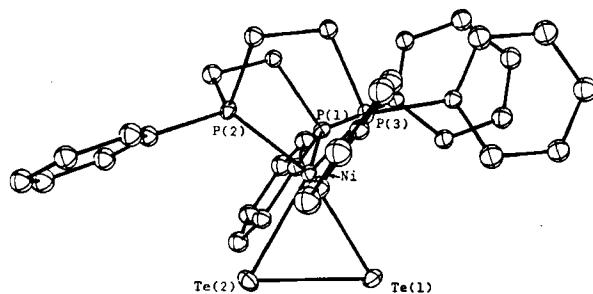
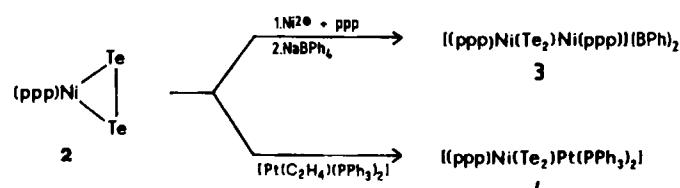


Abb. 1. Molekülstruktur von 2 im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Te1-Te2 2.668(1), Ni-Te1 2.557(2), Ni-Te2 2.555(2), Ni-P1 2.228(4), Ni-P2 2.136(3), Ni-P3 2.203(3); Te1-Ni-Te2 62.9(1), P1-Ni-P2 89.7(1), P1-Ni-P3 108.4(1), P2-Ni-P3 89.0(1).

Obwohl die Ni-Te-Abstände in 1 und 2 (2.570(6) bzw. 2.556(2) Å) dem Wert (2.586(14) Å) ähneln, der in der Verbindung mit einer Brücken- $\text{Te}_2$ -Gruppe zwischen zwei (triphos)Ni-Einheiten gefunden wurde<sup>[4]</sup>, sind die Te-Te-Abstände in 1 und 2 (2.665(2) bzw. 2.668(1) Å) deutlich kürzer als dort (2.802(1) Å). Sie ähneln mehr der Te-Te-Bindungslänge von 2.686(4) Å im Trimetall-Komplex<sup>[3]</sup> und liegen – vermutlich aufgrund der vergleichsweise schwachen Wechselwirkungen mit nur einem Metallzentrum – etwas näher als diese am Wert von 2.59(2) Å des freien  $\text{Te}_2$ <sup>[8]</sup>.

Die *side-on*-Koordination der  $\text{Te}_2$ -Einheit sollte eine Reaktion dieser Gruppe mit anderen Metallkomplex-Fragmenten ermöglichen, wobei polynukleare Komplexe mit „nackten“ Polytellur-Liganden entstünden. Verbindung 2 reagiert tatsächlich mit der  $[(\text{PPP})\text{Ni}^{II}]$ -Einheit und mit  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  zu den Zweikernkomplexen 3 bzw. 4 (Schema 2), die durch Insertion eines LM-Fragments ( $\text{LM} = (\text{PPP})\text{Ni}$  bzw.  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$ ) in die Te–Te-Bindung gebildet werden.



Schema 2.

### Arbeitsvorschriften

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter Stickstoff im Dunkeln durchgeführt.

1/2: Eine nach 6 h Refluxieren von 255 mg (2 mmol) Tellur und 75 mg (2 mmol)  $\text{NaBH}_4$  in 35 mL wasserfreiem Ethanol erhältene klare rote Lösung wird unter Rühren zu einer Lösung von 365.7 mg (1.0 mmol)  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 10 mL Ethanol und 1.0 mmol Ligand in 40 mL THF gegeben. Innerhalb kurzer Zeit bilden sich zusammen mit geringen Mengen eines schwarzen Pulvers dunkelrote Kristalle der Verbindungen 1 (469.8 mg, 50%) bzw. 2 (593.9 mg, 70%); der amorphe Niederschlag wird durch Waschen mit Ethanol von den Kristallen abgetrennt.

3: Lösungen von 73.1 mg (0.2 mmol)  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 5 mL Ethanol und 106.9 mg (0.2 mmol) ppp in 15 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden zu einer Suspension von 169.7 mg (0.2 mmol) 2 in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Die Mischung wird 1 h gerührt. Nach Zugabe von 15 mg (0.4 mmol)  $\text{NaBPh}_4$  in 15 mL Ethanol und anschließendem Einengen der Lösung wird 3 in Form schwarzer Kristalle erhalten (970.5 mg, 60%).

4: Zu einer Suspension von 169.7 mg (0.2 mmol) 2 in 25 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Ethylen 149.5 mg (0.2 mmol) feste  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 min gerührt. Durch Zugabe von 10 mL Benzol und Einengen der resultierenden Lösung unter Stickstoff wird 4 (470.4 mg, 30%) erhalten.

Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, Ni, P, Te).

$^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (32.19 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; Standard:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.): 3:  $\delta = 98.9$  (t, 1 P,  $[\text{NiP}]$ ), 54.5 (d, 2 P,  $[\text{NiP}]$ ,  $J(\text{P}-\text{P}) = 20.6$  Hz); 4:  $\delta = 109.7$  (t, 1 P,  $[\text{NiP}]$ ), 47.7 (d, 2 P,  $[\text{NiP}]$ ,  $J(\text{P}-\text{P}) = 43.8$  Hz), -5.6 (d, 2 P,  $[\text{PtP}]$ ,  $J(\text{Pt}-\text{P}) = 1527$  Hz).

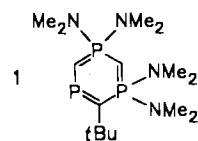
Eingegangen am 21. April 1987 [Z 2215]

- [1] D. Liotta, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 28; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56; W. A. Herrmann, J. Rohrmann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 1437; D. J. Jones, T. Makani, J. Roziere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1275; A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C* 42 (1986) 1878.
- [2] H. Köpf, W. Kahl, A. Wirl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 801; A. P. Ginsberg, J. H. Osborne, C. R. Sprinkle, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1781; M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *ibid.* 25 (1986) 2057; H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 907; H. Köpf, B. Block, M. Schmidt, *Chem. Ber.* 101 (1968) 272; C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 3947.
- [3] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 428.
- [4] M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 374.
- [5] W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. Kneuper, *Angew. Chem.* 99 (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 132.
- [6] R. Faggiani, R. J. Gillespie, C. Campana, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 485.
- [7] 1:  $P_2(2,2)$ ,  $a = 18.233(14)$ ,  $b = 15.341(9)$ ,  $c = 13.473(8)$  Å,  $V = 3768.6$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ . Philips-PW1100-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , 2071 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.068$ . Wichtige Bindungsängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Te1-Te2 2.665(2), Ni-Te1 2.566(3), Ni-Te2 2.574(3), Ni-P1 2.181(6), Ni-P2 2.307(7), Ni-P3 2.188(6); Te1-Ni-Te2 62.5(1), P1-Ni-P2 92.1(2), P1-Ni-P3 95.5(2), P2-Ni-P3 95.6(2). – 2:  $P_1$ ,  $a = 11.088(8)$ ,  $b = 8.579(7)$ ,  $c = 9.186(7)$  Å,  $\alpha = 90.40(5)$ ,  $\beta = 112.80(6)$ ,  $\gamma = 94.25(5)$   $^\circ$ ,  $V = 802.7$  Å $^3$ ,  $Z = 1$ . Philips-PW1100-Diffraktometer,  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ ,  $5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , 2276 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.045$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturer untersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] *Interatomic Distances, Supplement*. Chem. Soc., Specialist Publication No. 18, London 1965.

## Metallinduzierte Cyclotrimerisierung eines $\lambda^3$ -Phosphaalkins: Bildung eines Molybdän-komplexierten 1,3,5-Triphosphabenzols\*\*

Von Andrew R. Barron und Alan H. Cowley\*

Obwohl Phosphaalkine  $\text{RC}\equiv\text{P}$  bezüglich der Valenzelektronen Nitril-Analoga sind, ähneln ihr Reaktionsverhalten eher dem von Alkinen. Phosphaalkine sind daher potentiell hervorragende Bausteine für die Synthese phosphorhaltiger Heterocyclen. In der Tat gelang kürzlich ihre Dimerisierung zu 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen<sup>[1]</sup>. Das bisher einzige 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivat ist 1, das zwei  $\lambda^5$ -Phosphoratome hat<sup>[2]</sup>. Da die Cyclotri-



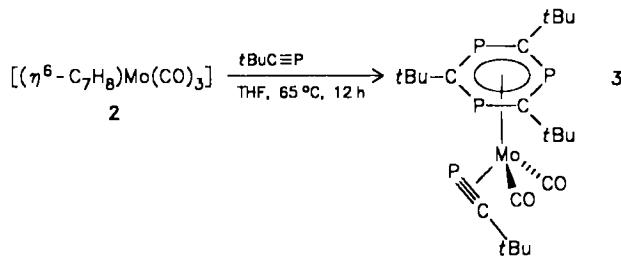
merisierung von Alkinen an Übergangsmetallzentren wohl dokumentiert ist<sup>[3-4]</sup>, untersuchten wir die entsprechende Reaktion von Phosphaalkinen. Im folgenden berichten wir über das erste Beispiel eines koordinierten 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats\*\*\*. Der Cycloheptatrienmolybdän-

[\*] Prof. Dr. A. H. Cowley, Dr. A. R. Barron  
Department of Chemistry, The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

[\*\*\*] Anmerkung der Redaktion: Über eine verwandte Cyclotrimerisierung, bei der ein Valenzisomer eines 1,3,5-Triphosphabenzol-Derivats in der Koordinationssphäre von Vanadium entsteht, wird in der direkt folgenden Zuschrift berichtet: R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) Nr. 9.

Komplex **2<sup>[5]</sup>** reagiert mit  $t\text{BuC}\equiv\text{P}^{[6]}$  zu dem orangen, mikrokristallinen Mo-Komplex **3**, dessen Röntgenstrukturuntersuchung nicht möglich war.



Die Zusammensetzung  $C_{22}H_{36}MoO_2P_4$  von **3** wurde durch hochauflösende Massenspektrometrie bestätigt ( $M^+$ : ber. 554.0721, gef. 554.0712, relative Intensität: 23%). Ein mit geringerer Auflösung registriertes Massenspektrum zeigt Peaks bei  $m/z$  498 (20%), 497 (19%) und 454 (7%), die dem Verlust zweier CO- und einer  $t\text{Bu}$ -Gruppe bzw. einer  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheit entsprechen<sup>[7]</sup>. Der niedrigste  $m/z$ -Peak mit nennenswerter Intensität (12%) röhrt von dem Ion  $[\text{Mo}(t\text{BuCP})_3]^+$  her. Das IR-Spektrum von **3** enthält zwei Banden im Carbonylbereich (1950 und 1890  $\text{cm}^{-1}$ ), die der symmetrischen bzw. asymmetrischen CO-Streckschwingung zuzuordnen sind. Anhand dieser Daten lässt sich ein Intercarbonylwinkel von  $89 + 3^\circ$  berechnen<sup>[8]</sup>, d. h. die CO-Liganden sind *cis*-ständig.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** (300 MHz,  $C_6D_6$ , ext. TMS) zeigt zwei Singulets bei  $\delta = 1.46$  und 1.30 (Intensitätsverhältnis 3:1). Im  $^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum (32.2 MHz,  $C_6D_6$ , ext. 85%  $H_3PO_4$ ) treten gleichfalls nur zwei Singulets im Intensitätsverhältnis 3:1 auf:  $\delta = +25.2$  und  $-228.2$ . Die Resonanz bei hohem Magnetfeld liegt in einem Bereich, in dem bereits früher  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von an Mo  $\eta^2$ -gebundenen  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheiten gefunden wurden<sup>[9]</sup>. Die chemische Verschiebung für nicht koordinierte Phosphabenzol-Derivate liegt bei  $\delta = 150-300$ <sup>[2, 10]</sup>; obwohl bisher keine Vergleichswerte existieren, ist eine chemische Verschiebung von  $\delta = 25.2$  für ein  $\eta^6$ -koordiniertes Triphosphabenzol plausibel.

### Arbeitsvorschrift

3: Zu einer Lösung von 0.476 g (1.75 mmol) **2** in 60 mL THF werden 1.05 g (10.5 mmol)  $t\text{BuC}\equiv\text{P}$  gegeben. Die Mischung wird 12 h refluxiert. Anschließend wird das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Cyclopentan (2 × 50 mL) extrahiert. Durch Einengen und Kühlen ( $-20^\circ\text{C}$ ) wird ein oranger Feststoff erhalten. Ausbeute: 0.57 g (59%),  $F_p = 83^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 4. Mai 1987 [Z 2225]

- [1] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 644; P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 737.
- [2] E. Fluck, G. Becker, B. Neumüller, R. Knebl, G. Heckmann, H. Riffel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1002.
- [3] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, London 1980, S. 165.
- [4] Die formale Cyclotrimerisierung von  $P_2$  gelang ebenfalls: O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 351.
- [5] E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1958, 4559.
- [6] G. Becker, G. Gressner, U. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; G. Becker, Z. *Anorg. Allg. Chem.* 430 (1974) 66.
- [7] Die Isotopenverteilungsmuster aller Fragment-Ionen wurden computersimuliert.
- [8] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1982, S. 1094f; *Advanced Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Wiley, London 1980, S. 1074.
- [9] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) C41.
- [10] K. Dimroth in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 1, Pergamon, Oxford 1984, S. 506.