

tausch^[3, 4]), waren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer von derselben Lösung entnommenen Probe nach 6 h keine Anzeichen für die Disproportionierung zu **2** und $(R^*, R^*)/(R^*, S^*)$ -**3** erkennbar.

Untersuchungen zur Stereochemie bei Reaktionen von (S_p) -**(-)-1** in koordinierter und freier Form sind derzeit im Gange.

Experimentelles

(±)-1: Eine Mischung aus Chlorisopropylphenylphosphan (11.75 g, 63.0 mmol) und Natriumfluorid (14.36 g, 342.0 mmol) in Sulfolan (120 mL) wurde 80 min unter Rühren auf 140 °C erhitzt. Das Produkt, Sdp. 93 °C (14 mmHg), wurde bei -196 °C aufgefangen. Ausbeute 6.09 g (55%). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.42 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, H_2PO_4): δ = 183.10 (d, $^1J(\text{P}, \text{F})$ = 855.3 Hz) (ca. 86%); ^1H -NMR (299.95 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS): δ = 0.91 (ddd, $^3J(\text{H}, \text{P})$ = 15.6 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 6.9 Hz, $^4J(\text{H}, \text{F})$ = 1.2 Hz, 3 H; CH_3), 1.21 (ddd, $^3J(\text{H}, \text{P})$ = 13.5 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 6.9 Hz, $^4J(\text{H}, \text{F})$ = 1.2 Hz, 3 H; CH_3), 1.94–2.14 (m, 1 H; CH), 7.44–7.62 (m, 5 H; C_6H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.43 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C, TMS): δ = 15.30 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 19.2 Hz, $^3J(\text{C}, \text{F})$ = 5.5 Hz; CH_3), 16.85 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 15.3 Hz, $^3J(\text{C}, \text{F})$ = 2.7 Hz; CH_3), 34.09 (dd, $^1J(\text{C}, \text{P})$ = 21.4 Hz, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 12.1 Hz; CH), 128.71 (dd, $^3J(\text{C}, \text{P})$ = 7.7 Hz, $^4J(\text{C}, \text{F})$ = 1.7 Hz; *meta*-CH), 129.64 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 23.1 Hz, $^3J(\text{C}, \text{F})$ = 8.2 Hz; *ortho*-CH), 130.66 (s; *para*-CH), 140.66 (dd, $^1J(\text{C}, \text{P})$ = 29.1 Hz, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 10.5 Hz; *ipso*-C); ^{19}F -NMR (282.20 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CFCl_3): δ = -208.44 (dd, $^1J(\text{F}, \text{P})$ = 857.5 Hz, $^3J(\text{F}, \text{H})$ = 13.7 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **(±)-1** nach 16 h bei 25 °C: δ = -13.18 (td, $^1J(\text{P}, \text{F}_{\text{ax}})$ = 849.8 Hz, $^1J(\text{P}, \text{F}_{\text{eq}})$ = 979.6 Hz) (**2**); -8.98 (s) und -15.30 (s), $[(R^*, R^*)/(R^*, S^*)$ -**3**].

(R,R_p)-5: Eine Lösung von **(R)-4** (7.67 g, 10.0 mmol) in Dichlormethan (200 mL) wurde innerhalb von 5 min zu einer Lösung von **(±)-1** (4.07 g, 86proz., 20.3 mmol) im gleichen Solvens (100 mL) gegeben. Nach 18 h Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether (400 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und auf 60 mL eingeeengt, worauf ein farbloser, feinkristalliner Feststoff ausfiel. Das Rohprodukt wurde mit 25 mL kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Einengen der Mutterlauge lieferte zusätzliches Produkt. Dreimaliges Umkristallisieren des gesamten Rohproduktes aus Diethylether ergab das reine Produkt. Ausbeute 6.65 g (64%), Schmp. 182 °C. $[\alpha]_D^{20}$ = +35.2 (*c* = 0.88 in CH_2Cl_2). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.42 MHz, CDCl_3 , 25 °C, H_2PO_4): δ = 185.14 (d, $^1J(\text{P}, \text{F})$ = 927.8 Hz); ^1H -NMR (299.95 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 1.00 (dd, $^3J(\text{H}, \text{P})$ = 14.3 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 7.1 Hz, 3 H; *iPr*- CH_3), 1.68 (dd, $^3J(\text{H}, \text{P})$ = 20.3 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 7.4 Hz, 3 H; *iPr*- CH_3), 1.97 (d, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 6.3 Hz, 3H; Benzyl- CH_3), 2.58 (d, $^4J(\text{H}, \text{P})$ = 1.8 Hz, 3 H; N- CH_3), 2.90 (d, $^4J(\text{H}, \text{P})$ = 3.9 Hz, 3 H; N- CH_3), 2.92–3.06 (m, 1 H; *iPr*-CH), 4.31 (d von quart., $^4J(\text{H}, \text{P})$ = 6.8 Hz, $^3J(\text{H}, \text{H})$ = 6.3 Hz, 1 H; Benzyl-CH), 7.20–8.20 (m, 11 H; aromatische CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.31 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 14.95 (dd, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 6.0 Hz, $^3J(\text{C}, \text{F})$ = 3.1 Hz; *iPr*- CH_3), 18.27 (d, $^2J(\text{C}, \text{P})$ = 4.2 Hz; *iPr*- CH_3), 23.64 (s; Benzyl- CH_3), 34.28 (dd, $^1J(\text{C}, \text{P})$ = 28.5 Hz, $^2J(\text{C}, \text{F})$ = 12.5 Hz; *iPr*-CH), 47.66 (d, $^3J(\text{C}, \text{P})$ = 2.7 Hz; N- CH_3), 50.93 (d, $^3J(\text{C}, \text{P})$ = 3.3 Hz; N- CH_3), 72.60 (d, $^3J(\text{C}, \text{P})$ = 3.5 Hz; Benzyl-CH), 123.09–148.94 (aromatische C); ^{19}F -NMR (282.20 MHz, CDCl_3 , 25 °C, CFCl_3): δ = -185.08 (dd, $^1J(\text{F}, \text{P})$ = 927.8 Hz, $^3J(\text{F}, \text{H})$ = 24.4 Hz); MS (70 eV): 511.1 [M^+]; korrekte Elementaranalysen.

(S_p)-(-)-1: Eine Lösung von **6** (67.5 mg, 209.4 µmol) in Benzol (1 mL) wurde unter Rühren zu einer Lösung von **(R,R_p)-5** (106.8 mg, 209.3 µmol) in Benzol (1 mL) gegeben. Das Gemisch wurde sofort mit Benzol (4 mL) verdünnt und zentrifugiert, wobei eine farblose Lösung von **(S_p)-(-)-1**, $[\alpha]_D^{20}$ = -210 (*c* = 0.59 in C_6H_6), und ein Sediment aus **(R,R_p)-5_p** und **(R,S_p,R_p)-7** erhalten wurde. Durch Umsetzung dieser Lösung mit **(R)-4** wurde **(R,R_p)-5** quantitativ regeneriert, was durch Spektrenvergleiche belegt wurde.

Eingegangen am 24. März,
veränderte Fassung am 19. Mai 1994 [Z 6792]

intermolekularer Racemisierung und erneuter Koordination des Fluorophosphans verursacht werden.

- [11] Kristallstrukturanalyse (Rigaku-AFC6S-Diffraktometer): (R,R_p) -**5** kristallisiert aus Benzol/Diethylether, $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{ClFNPd}$, $M = 510.31$, Kristallgröße $0.20 \times 0.16 \times 0.13 \text{ mm}^3$, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 9.967(2)$, $b = 10.998(4)$, $c = 21.324(3) \text{ Å}$, $V = 2337.3(7) \text{ Å}^3$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.450 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$ (Meßtemperatur 25 °C), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\mu = 9.93 \text{ cm}^{-1}$), $2\theta = 4\text{--}46.4^\circ$, Gesamtzahl der Reflexe 1923, Zahl der Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ 1528, verfeinerte Parameter 253, analytische Absorptionskorrektur, $R = 0.031$, $R_w = 0.020$, $S = 2.09$, Restelektronendichte 0.37 e Å^{-3} , Lösung und Verfeinerung mit dem teXsan-Computerprogramm. H-Atome wurden auf berechnete idealisierte Positionen gesetzt. Absolute Konfiguration aus bekannter Chiralität des Ausgangsstoffs und durch Analyse von Friedel-Paaren. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] L. Heuer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 243–254; T. G. Meyer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B.* **1993**, *48*, 875–885.
- [13] W. S. Sheldrick, O. Stelzer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 926–929.
- [14] H. Oberhammer, R. Schmutzler, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1254–1258.
- [15] P. H. Leung, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1406–1410; P. Guggier, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1169–1170.
- [16] N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6254–6260.

Synthese und Struktur von $[\text{WOTe}_3]^{2-}$

Donna R. Gardner, James C. Fettingner und
Bryan W. Eichhorn*

Während man eine große Zahl von Verbindungen mit terminalen Oxido-^[1], Sulfido-^[2] oder Selenidoliganden kennt^[3], sind Verbindungen mit terminalen Telluridoliganden^[4] nur selten beschrieben worden. So kennt man $[\text{MQ}_4]^{2-}$ -Ionen z.B. für $M = \text{Mo}$, W und $Q = \text{O}$, S , Se aber nicht für $Q = \text{Te}$ ^[5]. Die erste Verbindung mit terminalen Telluridoliganden, $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4(\text{Te}_2)]$, wurde erst vor wenigen Jahren isoliert^[6]. In der Zwischenzeit sind einige Telluridokomplexe der frühen Übergangsmetalle (Zr , Hf , Nb , Ta , W) hergestellt und charakterisiert worden^[7–11]. Die Wege zur Synthese dieser Verbindungen variieren von der direkten oxidativen Addition elementaren Tellurs bis zur Eliminierung von Disilyltellurid. Es ist überraschend, daß Reaktionen zwischen Polytellurid-Anionen und Übergangsmetallkomplex-Vorstufen, im Gegensatz zu ähnlichen Reaktionen mit den leichteren Polychalkogeniden, bisher nicht zu Verbindungen mit terminalen Telluridoliganden führten^[3, 12, 13].

Wir untersuchen zur Zeit die Reaktionen von Polychalkogeniden mit zweikernigen Mo- und W-Carboxylatokomplexen mit Metall-Metall-Vierfachbindung. Die Reaktion von $[\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ mit K_2Te_4 in Ethylendiamin (*en*), bei der das ungewöhnliche $[\{\text{Mo}_2(\mu\text{-Te}_2)_2(\text{en})_2\}_2(\mu\text{-Te}_3)_2(\mu\text{-Te}_2)]^{2-}$ -Ion entsteht, wurde bereits beschrieben^[14]. Um diese Chemie auf die zweikernigen Wolframsysteme zu übertragen, führten wir ähnliche Experimente mit $[\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ und K_2Te_2 durch und berichten nun über die Synthese und Charakterisierung eines neuen Produkts dieser Reaktionen, $[\text{WOTe}_3]^{2-}$, das drei terminale Telluridoliganden enthält. Die Existenz dieser Verbindung läßt vermuten, daß homoleptische $[\text{MTe}_4]^{n-}$ -Ionen entgegen früheren Vermutungen^[12] doch isolierbar sind.

* Prof. B. W. Eichhorn, D. R. Gardner, Dr. J. C. Fettingner
Department of Chemistry, University of Maryland
College Park, MD 20742 (USA)
Telefax: Int. + 301/314-9121

- [1] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161–166.
- [2] R. D. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 773–774.
- [3] L. Horner, M. Jordan, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1980**, *8*, 235–242.
- [4] J. Omelańczuk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1718–1719.
- [5] G. Salem, G. B. Shaw, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *444*, 147–154; *ibid.* **1993**, *455*, 185–192.
- [6] M. Fild, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2359–2364; O. Stelzer, R. Schmutzler, *Inorg. Synth.* **1978**, *18*, 173–179.
- [7] J. D. Mitchell, S. O. Grim, *Inorg. Synth.* **1976**, *16*, 195–197.
- [8] **(±)-1** war in einer Benzollösung nach mehreren Monaten gemäß Gleichung (a) disproportioniert; laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war jedoch immer noch eine Spur von **(±)-1** vorhanden.
- [9] E. E. Turner, M. M. Harris, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1947**, *1*, 299–330, zit. Lit.
- [10] Die gegenseitige Umwandlung von **(R,R_p)-5** und **(R,S_p)-5** könnte durch Ligandenaustausch unter Beteiligung von Spuren von **(±)-1** oder dessen Zersetzungsprodukten mit einem oder beiden Diastereomeren und nachfolgender

Bei der Reaktion von $[\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ mit K_2Te_2 in en wurde das $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ -Ion in Form des PPh_4^+ -Salzes in geringer Ausbeute erhalten. Die dunkelrotbraunen Kristalle wurden durch Einkristall-Röntgenbeugung, IR-Spektroskopie und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) charakterisiert. Dieselbe kristalline Verbindung^[15] wurde auch bei der Umsetzung von WCl_4 mit K_2Te_2 in en in geringer Ausbeute erhalten. In beiden Fällen ist die Herkunft des Sauerstoffatoms nicht geklärt. Die chemisch vermeintlich sinnvollere Reaktion von WOCl_4 mit K_2Te_2 in en wird erschwert durch die ausgeprägte Aminolyse von WOCl_4 , so daß kein $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ nachzuweisen ist. Bei derselben Reaktion in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) entsteht $[\text{WO}(\text{Te}_4)_2]^{2-}$, wie schon von Kolis und Flomer^[16] berichtet wurde. Die meisten der bisher beschriebenen Reaktionen zwischen Übergangsmetallkomplexen und Polytelluriden wurden in DMF als Lösungsmittel durchgeführt und ergaben Polytelluridokomplexe. So haben Kolis und Flomer gezeigt, daß auch die Umsetzung von WCl_6 und WCl_4 mit Lösungen von Polytellurid-Anionen (Te_x^{2-} , $x = 2-5$) in DMF zur W^{IV} -Verbindung $(\text{PPh}_4)_2[\text{WO}(\text{Te}_4)_2]$ führt^[16]. Im Gegensatz dazu wurden zahlreiche Verbindungen mit terminalen Sulfido- und Selenidoliganden aus Polychalkogenidvorstufen in DMF hergestellt (z.B. $[\text{WSe}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_2(\text{S}_2)(\mu\text{-S})_2(\eta^2\text{-S}_2)_2]^{2-}$ und $[\text{W}_2\text{Se}_6]^{2-}$)^[17-19].

Die Röntgenstrukturanalyse^[20] von $(\text{PPh}_4)_2[\text{WOTe}_3] \cdot 0.5 \text{ en}$ ergab, daß das Ion $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ zu $[\text{WOS}_3]^{2-}$ ^[22] isostrukturell ist und C_{3v} -Symmetrie hat (Abb. 1). Der Grund für die Abwei-

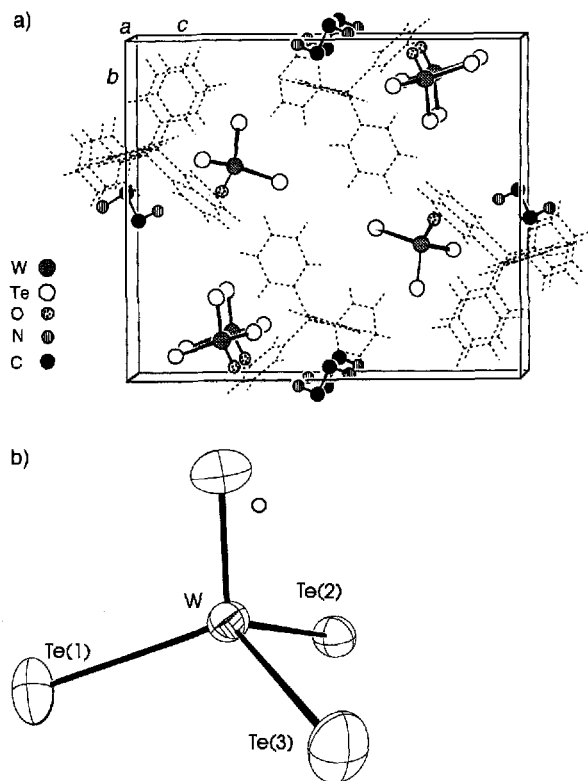


Abb. 1. a) Elementarzelle von $(\text{PPh}_4)_2[\text{WOTe}_3] \cdot 0.5 \text{ en}$ und b) ORTEP-Darstellung des $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ -Ions. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: W-O 1.716(6), W-Te(1) 2.544(2), W-Te(2) 2.542(2), W-Te(3) 2.530(1); Te(1)-W-Te(2) 110.29(6), Te(1)-W-Te(3) 111.68(3), Te(1)-W-O 109.2(2), Te(2)-W-Te(3) 110.20(4), Te(2)-W-O 107.3(2), Te(3)-W-O 108.1(2).

chungen von der idealen Tetraedersymmetrie ist der Größenunterschied zwischen den Te^{2-} - und dem O^{2-} -Liganden. Mit durchschnittlich 2.54(1) Å gehören die W-Te-Bindungslängen in

$[\text{WOTe}_3]^{2-}$ zu den kürzesten bisher bekannten M-Te-Kontakten^[6, 7, 9-11] und werden am besten als Doppelbindungen beschrieben (siehe unten). Die kurze Bindung steht in Einklang mit der hohen Wolframoxidationsstufe und der, im Vergleich zu anderen bekannten Wolframverbindungen, kleinen Koordinationszahl am Metall-Ion. Die W-O-Bindungslänge liegt mit 1.716(6) Å im Bereich derer anderer W^{VI} -Komplexe (1.89-1.57 Å)^[11b] und ist kleiner als die in $[\text{WO}_4]^{2-}$ und $[\text{WOS}_3]^{2-}$ mit 1.79 bzw. 1.760 Å^[22]. Dieser offensichtliche Trend zu abnehmenden W-O-Abständen in den $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Ionen mit Q = O, S, Se, Te wird mit der abnehmenden π -Donorstärke der schwereren Chalkogenide begründet^[22]. Das Solvatmolekül Ethylendiamin und die zwei PPh_4^+ -Ionen sind vom Anion separiert und kristallographisch problemlos zu bestimmen.

Die im IR-Spektrum (KBr-Preßling) des $[\text{WOTe}_3]$ -Salzes auftretenden Banden sind dem PPh_4^+ -Ion, dem en-Solvatmolekül und einer $\nu_{\text{W-O}}$ -Schwingung (intensive Bande bei 904 cm^{-1}) zuzuordnen. Die strukturellen und IR-spektroskopischen Daten für die $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Ionen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die

Tabelle 1. Strukturelle und IR-spektroskopische Daten der $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Ionen mit Q = O, S, Se, Te.

Verbindung	W-O [Å][a]	W-Q [Å][a]	$\tilde{\nu}_{\text{W-O}}$ [cm^{-1}]	$f_{\text{W-O}}$ [mdyn Å ⁻¹]	Lit.
$[\text{WO}_4]^{2-}$	1.79	1.79	931[b], 829	6.38	[23]
$[\text{WOS}_3]^{2-}$	1.76	2.20	878	6.66	[23]
$[\text{WOS}_3]^{2-}$	—	—	878	6.66	[23]
$[\text{WOTe}_3]^{2-}$	1.716(6)	2.54(1)	904	7.09	[24]

[a] Gegebenenfalls gemittelt. [b] Raman-aktive Bande.

Zunahme der W-O-Kraftkonstante $f_{\text{W-O}}$ für die $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Ionen mit Q = O, S, Se, Te verläuft in die gleiche Richtung wie die Abnahme der W-O-Abstände und W-Q- π -Bindungsordnungen. Dazu kommt, daß sich die Farbe der $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Ionen von farblos (Q = O) über gelb (Q = S) und orangerot (Q = Se) nach dunkelrotbraun (Q = Te) ändert, wie es aus der abnehmenden Energie des $^1\text{A} \rightarrow ^1\text{E}$ -Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer-Übergangs zu erwarten ist (siehe unten). Die maximale M-Q-Bindungsordnung in einem tetraedrischen $[\text{MQ}_4]^{2-}$ -Ion beträgt 2.25, d.h. es resultieren insgesamt neun M-Q-Bindungen ($4\sigma + 5\pi$)^[25]. Haben alle vier Liganden Q die gleiche π -Donor-

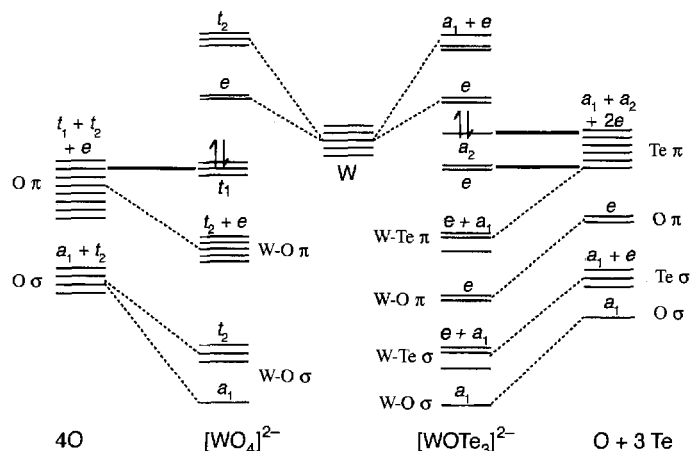


Abb. 2. Qualitative MO-Wechselwirkungsschemata für $[\text{WO}_4]^{2-}$ und $[\text{WOTe}_3]^{2-}$. Letzteres ist ein Beispiel für den Grenzfall mit $\text{W} = \text{O}^+$ und $\text{W} = \text{Te}$. In der Mitte sind die d-Orbitale von Wolfram angegeben.

stärke (z.B. in $[\text{WO}_4]^{2-}$), so transformieren die π -Wechselwirkungen mit $e + t_2$ -Symmetrie und sind selbstverständlich gleichmäßig über die vier Q-Atome verteilt (Abb. 2). Ist die π -Donorstärke der Liganden Q unterschiedlich, dann können die einzelnen Bindungsordnungen so variiert werden, daß die fünf stärksten π -Bindungen resultieren. Beispielsweise können als Grenzfall für das $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ -Ion eine W-O-Bindungsordnung von drei und W-Te-Bindungsordnungen von zwei erhalten werden (Abb. 2)^[26]. Die Trends der Bindungslängen und der Werte für $f_{\text{w-o}}$ in der $[\text{WOQ}_3]^{2-}$ -Reihe lassen vermuten, daß $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ sich diesem Grenzfall annähert. Daher kann man in diesem Komplex der W-Te-Bindung formal eine Bindungsordnung von zwei zuordnen. Die einzigen bisher beschriebenen Telluridometall-Komplexe mit W-Te-Bindungsordnungen möglicherweise größer als zwei sind die Verbindungen $\text{cis-}[\text{WTe}_2(\text{PMe}_3)_2(\eta^2\text{-OCR}_2)]$ mit $\text{R} = \text{H}, \text{Ph}$ ^[11]. Das $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ -Ion ist die tellurreichste Variante eines tetraedrischen $[\text{WQ}_4]^{2-}$ -Ions, die keine W-Te-Bindungsordnung größer als zwei erfordert. Derzeit laufen Versuche zur Synthese von $[\text{WTe}_4]^{2-}$.

Experimentelles

Methode 1: $[\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ (100 mg, 0.14 mmol) und K_2Te_2 (54 mg, 0.16 mmol) wurden in ca. 8 mL en gelöst (Schlenk-Technik). Nach 8 h Rühren bei Raumtemperatur wurde $\text{K}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)$ abfiltriert und festes PPh_4Br zur Kristallisation zugegeben. Rotbraune Nadeln von $(\text{PPh}_4)_2[\text{WOTe}_3] \cdot 0.5 \text{ en}$ wurden nach 6 d in geringer Ausbeute (ca. 8 mg, 6% Ausbeute bezogen auf Te) erhalten.

Methode 2: 3 mL en wurden in einem Handschuhkasten in einen Kolben zu WCl_4 (32.6 mg, 0.10 mmol) gegeben. Die grüne Suspension wurde 30 min gerührt und anschließend mit festem K_2Te_x (20 mg, ca. 0.10 mmol) und K_2Te_2 (20 mg, 0.06 mmol) versetzt. Die nun rotbraune Lösung wurde weitere 4.5 h gerührt. Nach dem Filtrieren wurde die Kristallisation durch Zugabe von PPh_4Br (84 mg, 0.20 mmol) eingeleitet. Rotbraune Nadeln von $(\text{PPh}_4)_2[\text{WOTe}_3] \cdot 0.5 \text{ en}$ (ca. 6 mg, 5% Ausbeute bezogen auf W) wurden nach 8 d isoliert.

Die Kristalle wurden durch EDX, Einkristall-Röntgenbeugung (Zellindizierung) und IR-Spektroskopie ($\tilde{\nu}_{\text{w-o}} = 904 \text{ cm}^{-1}$) charakterisiert.

$[\text{W}_2(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)_4]$ wurde nach Lit. [27] mit $\text{Na}(\text{O}_2\text{CC}_3\text{H}_7)$ anstelle von $\text{Na}(\text{O}_2\text{CtBu})$ hergestellt. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.92$ (t, 12H), 1.80 (sex., 8H) 3.12 (t, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 13.7, 21.6, 38.2, 183.6$. K_2Te_2 und K_2Te_x ($x \approx 1$) wurden aus stöchiometrischen Mengen K und Te in DMF unter Rückfluß hergestellt.

Eingegangen am 11. April 1994 [Z 6837]

- [1] a) J. M. Mayer, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3899; b) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley-Interscience, New York, **1988**, S. 173, zit. Lit.
 [2] A. Müller, *Polyhedron* **1986**, 5, 323, zit. Lit.
 [3] M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 223, zit. Lit.
 [4] U. Siemeling, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 67.

- [5] A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 957, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 934; zit. Lit.
 [6] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9421.
 [7] V. Christou, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6240.
 [8] U. Siemeling, V. C. Gibson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1670.
 [9] V. Christou, J. Arnold, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1450.
 [10] W. A. Howard, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 606.
 [11] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9822.
 [12] J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 105, 195.
 [13] B. W. Eichhorn, D. R. Garnder, A. Nichols-Ziebarth, K. J. Ahmed, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5412.
 [14] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4084.
 [15] Probencharakterisierung durch Röntgenbeugung und IR-Spektroskopie.
 [16] W. A. Flomer, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2513.
 [17] S. C. O'Neal, J. W. Kolis, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1971.
 [18] W.-H. Pan, M. A. Harmer, T. R. Halbert, E. I. Steifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 459.
 [19] Y.-j. Lu, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4049.
 [20] Kristallstrukturanalyse: Monoklin, $P2_1/n$, $a = 14.290(5)$, $b = 16.693(4)$, $c = 19.75(2)$ Å, $\beta = 99.73(6)^\circ$, $V = 4644(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.855 \text{ g cm}^{-3}$. 4491 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ ($T = 20^\circ\text{C}$, Enraf-Nonius-CAD4, MoK_α , $\lambda = 0.70930$ Å, $\theta/2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 44.9^\circ$, $\mu = 0.143 \text{ mm}^{-1}$, min./max. Transmission = 0.723/1.00, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans)), Korrekturen für Lorentz- und Polarisationsseffekte sowie sekundäre Extinktion. Strukturlösung durch Direkte Methoden und Fourier-Synthesen. Verfeinerung gegen $|F^2|$ ergab $R(F) = 0.033$ und $R_w(F^2) = 0.077$ (Einheitswichtung, SHELXS, SHELXL-93) [21]. Im letzten Cyclus der Verfeinerung war das maximale $\Delta/\sigma = 0.005$ für 509 Parameter. Die maximale Restelektronendichte im Abstand von 2.4 Å zu W (in Nachbarschaft zu O) ließ sich als Te (ca. 5%) oder Br (ca. 7%) verfeinern. Die EDX-Analyse ergab W, Te und P in allen und geringe Mengen Br in zwei der untersuchten Kristalle. Für die abschließende Verfeinerung wurde eine Zusammensetzung von $\text{WTe}_{3.05}\text{O}_{0.95}\text{NP}_2\text{C}_{49}\text{H}_{44}$ mit einer zu 5% besetzten Tellurlage in der Nähe der O-Position angenommen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58291 angefordert werden.
 [21] a) SHELXS-86-Programmpaket zur Strukturlösung, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467; b) SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Siemens XRD, Madison, WI.
 [22] B. Krebs, B. Buss, A. Ferwanah, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 387, 142.
 [23] K. H. Schmidt, A. Müller, *Spectrochim. Acta Part A* **1972**, 28, 1829.
 [24] Diese Arbeit, Kraftkonstanten wurden nach Standardmethoden berechnet. R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, 2. Aufl. Saunders College Publishing, New York, **1972**, S. 151.
 [25] Z. Lin, M. B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 1233, 149.
 [26] Formal muß die W-O-Wechselwirkung entweder als Einfachbindung (W^+-O^-) oder als Dreifachbindung ($\text{W}^{\equiv}\text{O}^-$) beschrieben werden, da die W-O- π -Wechselwirkungen im $[\text{WOTe}_3]^{2-}$ -Ion (C_{3v}) unter e -Symmetrie transformieren. Es existieren jedoch zwei Linearkombinationen der drei Te- π -Orbitale mit e -Symmetrie, und diese können mit O um die W-zentrierten e -Akzeptororbitale konkurrieren. Eine Analyse der Bindungsverhältnisse in $[\text{WSe}_3]^{2-}$ findet sich in A. Müller, E. Diemann, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2044.
 [27] D. J. Sature, A. P. Sattelberger, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 219.