

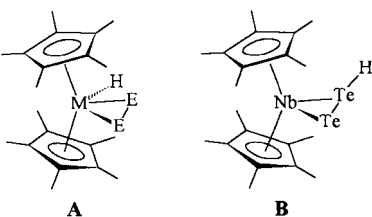
Das erste metallorganische Derivat eines Tellur-Allotrops besteht aus einem gefalteten Vierring (hier in Aufsicht) aus Te-Atomen (hellbraun), an die jeweils *trans*-ständig zueinander $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen (Cr-Atome grün) koordiniert sind.

$[\text{cyclo-Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ wurde aus dem Niobocenkomplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})]$, der den neuartigen $\eta^2\text{-Te}_2\text{H}$ -Liganden enthält, und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ synthetisiert. Mehr über *cyclo*-Tetratellur erfahren Sie auf den Folgeseiten.

Koordinative Stabilisierung von *cyclo*-Tetratellur als $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$: erstes metallorganisches Derivat eines Tellur-Allotrops**

Olivier Blacque, Henri Brunner, Marek M. Kubicki, Bernhard Nuber, Bernhard Stubenhofer, Joachim Wachter* und Bernd Wrackmeyer

Typisch für die anorganische Chemie von Tellur sind Polytelluridketten, die oftmals unter Erweiterung der Koordinationszahl Verzweigungsstellen enthalten.^[1] Als Liganden in Carbonylübergangsmetallkomplexen eröffnen Polytelluride einen Zugang zu interessanten Strukturen.^[2] Weniger zahlreich sind Komplexe mit kationischen Liganden, wie Te_4^{2+} ^[3] und $\eta^3\text{-Te}_3^+$.^[4] Komplexe mit neutralen Liganden sind bisher nicht bekannt. Allerdings gelang kürzlich die Stabilisierung von *cyclo*- Te_8 im Schichtgitter von $\text{Cs}_3\text{Te}_{22}$,^[5] was als Meilenstein auf der Suche nach allotropen Formen des Elements Tellur gewürdigt wurde.^[1] Wir berichten nun über die komplexchemische Stabilisierung des ersten molekularen Derivats eines neutralen Te_4 -Ringes durch Tellureliminierung aus $[\text{Cp}_2^*\text{Nb}(\text{Te}_2\text{H})]$ **1**, ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ (Cp^*) oder $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ (Cp^*), unter Einwirkung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$. Die Komplexe **1**, die aus $[\text{Cp}_2^*\text{NbBH}_4]$ ^[6] und elementarem Tellur in sehr guten Ausbeuten erhältlich sind, verdienen nicht nur Beachtung als „Lieferanten“ für hochreaktives Tellur, sie sind auch wegen ihrer Struktur interessant.



(M = Nb: E = S;
M = Ta: E = S, Se, Te)

Im Gegensatz zu der in Niobocen- (E = S) und Tantalocendichalkogeniden (E = S, Se, Te) üblichen Ligandenkombination (Komplextyp A)^[7] enthalten sie den neuartigen $\eta^2\text{-Te}_2\text{H}$ -Liganden (Komplextyp B). Dies folgt aus den ^1H -NMR-Spektren von **1**, die im Bereich um $\delta = -3.55$ das entsprechende Signal mit ^{125}Te -Satelliten (gemittelte Kopplung $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 115 \text{ Hz}$) zeigen. Durch ^1H - ^{125}Te -Polarisationstransfer wird dagegen im ^{125}Te -NMR-Spektrum von **1**(Cp^*) ($\delta = -207.9$) die Kopplung $^1J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 230 \text{ Hz}$ gefunden. Dies weist für Lösungen von **1** auf einen raschen dynamischen Prozeß hin, bei dem das Wasserstoffatom seine terminale Position an den Telluratomen wechselt. Das ^{125}Te -NMR-Signal ist breit (Halbwertsbreite ca. 60 Hz), nicht nur auf Grund der angesprochenen Dynamik, sondern auch als Folge partiell relaxierter skalarer ^{125}Te - ^{93}Nb -Wechselwirkungen. Es gelang nicht, das ^{93}Nb -NMR-Signal zu registrieren, möglicherweise wegen zu rascher ^{93}Nb -Quadrupolrelaxation.

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, B. Stubenhofer

Institut für Anorganische Chemie der Universität

D-93040 Regensburg

Telefax: Int. + 941/943-4439

O. Blacque, Prof. M. M. Kubicki

Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organométalliques

Université de Bourgogne

F-21100 Dijon (Frankreich)

Dr. B. Nuber

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

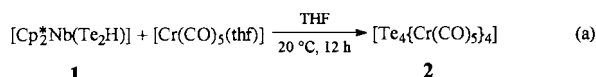
Prof. Dr. B. Wrackmeyer

Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Prof. Dr. G. Huttner, Heidelberg, danken wir für Mittel zur Strukturbestimmung. Dr. E. Keller, Freiburg, danken wir für Hilfe bei der Erstellung des Farbbildes (S. 361).

In einer Röntgenstrukturanalyse von **1**(Cp^*)^[8] konnte das in Frage kommende H-Atom nicht lokalisiert werden. Das nahezu gleichschenklige Dreieck aus Nb und den beiden Te-Atomen ($d_{\text{Nb-Te}} = 2.785(1)$ und $2.958(1) \text{ Å}$) wird von der Ebene durch die Mittelpunkte der Fünfringe und Nb annähernd halbiert, und die beiden Te-Atome ($d_{\text{Te}_1\text{-Te}_2} = 2.686(2) \text{ Å}$) sind beidseitig dieser Ebene im Abstand von $+1.53$ und -1.14 Å angeordnet. Dieser Befund ist mit dem Vorliegen von Komplextyp **B** im festen Zustand vereinbar.

Während die Lösungen von **1** in gängigen Lösungsmitteln langsam grauschwarzes Tellur abscheiden, wird dieser Vorgang in Gegenwart von überschüssigem $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ unterdrückt: Die Reaktion von **1** mit vier Äquivalenten $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ in THF unter Lichtausschluß führt nach chromatographischer Aufarbeitung zu einer rotbraunen Substanz **2** [Gl. (a)]. Deren



IR-Spektrum enthält das typische $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Absorptionsmuster ($2023, 1950 \text{ cm}^{-1}$), jedoch keine Te-H- und C-H-Absorptionen mehr, wie sie bei der Addition von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ an das Niobocendichalkogenidgerüst zu erwarten gewesen wären.^[9] Die Verbindung **2** löst sich in polaren Solventien wie Aceton. Die Lösungen sind ziemlich empfindlich, was die Aufnahme von Felddesorptions(FD)-Massen- und Te-NMR-Spektren bisher verhindert hat.

Die Röntgenstrukturanalyse^[10] an aus Aceton/Dichlormethan/Toluol (1:2:1) gewonnenen Einkristallen von **2** zeigt als wesentliches Ergebnis einen gefalteten Te-Vierling (Diederwinkel $\text{Te}_1\text{-Te}_2\text{-Te}_3/\text{Te}_1\text{-Te}_2\text{-Te}_4 = 134.2^\circ$), an den abwechselnd nach oben und unten $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente koordiniert sind (Abb. 1). Die Bindungen $\text{Te}_3\text{-Cr}_3$ und $\text{Te}_4\text{-Cr}_4$ stehen im Winkel von 68.0 bzw. 64.45° auf den angrenzenden Dreiecksflächen.

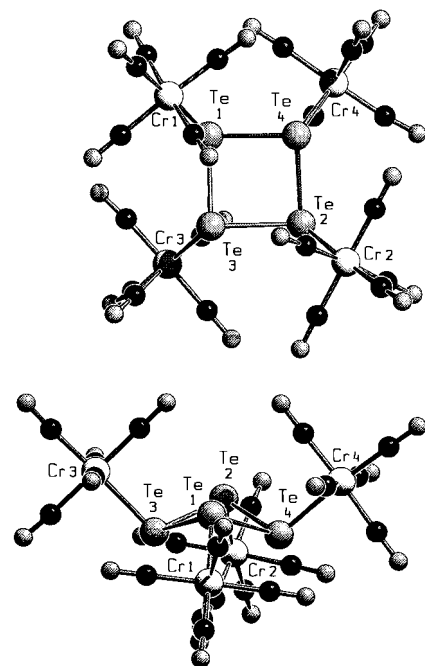


Abb. 1. Schakal-Plot von $[\text{Te}_4\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_4]$ **2** in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Te}_1\text{-Te}_3$ 2.854(2), $\text{Te}_1\text{-Te}_4$ 2.818(2), $\text{Te}_2\text{-Te}_3$ 2.895(2), $\text{Te}_2\text{-Te}_4$ 2.857(2), $\text{Te}_1\text{-Cr}_1$ 2.581(2), $\text{Te}_2\text{-Cr}_2$ 2.599(2), $\text{Te}_3\text{-Cr}_3$ 2.576 (3), $\text{Te}_4\text{-Cr}_4$ 2.592(3), $\text{Te}_1\text{-Te}_2$ 3.903, $\text{Te}_3\text{-Te}_4$ 3.842; $\text{Te}_3\text{-Te}_1\text{-Te}_4$ 85.3(0), $\text{Te}_3\text{-Te}_2\text{-Te}_4$ 83.8(0), $\text{Te}_1\text{-Te}_3\text{-Te}_2$ 85.5(0), $\text{Te}_1\text{-Te}_4\text{-Te}_2$ 86.9(0), $\text{Te}_3\text{-Te}_1\text{-Cr}_1$ 106.3(1), $\text{Te}_4\text{-Te}_1\text{-Cr}_1$ 103.7(1).

Die Te-Te-Abstände betragen im Mittel 2.856(3) Å und sind damit länger als in **1** oder in $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Te}_2)]$.^[11] Die Ringwinkel an den Te-Atomen betragen im Mittel 85.3°, die Winkelsummen an den Te-Atomen reichen von 294.0° bis 302.5°. Gegenüberliegende Te-Atome, wie Te1 und Te2, dürften keine bindenden Wechselwirkungen eingehen ($d_{\text{Te}\cdots\text{Te}} = 3.903(2)$ Å). Die Cr-Te-Abstände (2.587(3) Å) sind ca. 0.16 Å kürzer als in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Te}_3]^{2-}$ ^[12] oder $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Te}_4]^{2-}$.^[13] Bei den CO-Gruppen ist kein *trans*-Effekt feststellbar.

2 ist das erste molekulare Derivat eines Tellur-Allotropes. Extended-Hückel-Molekülorbital(EHMO)-Rechnungen^[14] für *cyclo*-Te₄ lassen nur geringe Unterschiede in der Gesamtenergie von ca. 0.2 eV zwischen einer quadratisch-planaren (*D*_{4h}) und einer Butterfly-Geometrie (*D*_{2d}) erwarten. Die Struktur des *cyclo*-Te₄-Derivats **2** im Festkörper wird somit von den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmenten bestimmt. Im Gegensatz hierzu wurde für das von *cyclo*-S₄ abgeleitete $[(\text{Cp}^*_2\text{Rh}_2(\mu\text{-CH}_2)_2)_2(\mu\text{-S}_4)]^{2+}$ -Kation ein planarer Ring gefunden.^[15]

Die Niobocenkomplexe **1** eignen sich also als Lieferanten für hochreaktives Tellur. Die überraschend einfache koordinative Stabilisierung von *cyclo*-Te₄ legt nahe, daß die Bildung ähnlicher Verbindungen durch Tellurtransfer aus in Lösung labilen Übergangsmetalltelluriden breiteres Anwendungspotential haben dürfte.^[16]

Experimentelles

1: Die grüne Lösung von 2.0 mmol $[\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4]$ in 50 mL THF wird mit 642 mg (5.0 mmol) Tellurpulver versetzt und anschließend 60 h bei 60 °C gerührt. Von der gebildeten orange-braunen Suspension wird das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen und an SiO₂ (Säule 20 × 5 cm) chromatographiert. Die Komplexe **1** werden mit Toluol als orangefarbene Zonen in 87% Ausbeute eluiert. Durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan (2:1) bei –20 °C lassen sie sich bis zu 82% kristallin gewinnen. **1** (Cp^*): ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.59$ (t, 1H, gemittelte Kopplung $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 115.4$ Hz), 1.84 (s, 30H); ¹²⁵Te-NMR (157 MHz, C₆D₆): $\delta = -207.9$ ($J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 230$ Hz); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1790$ cm⁻¹ (Te-H). **1** (Cp^*): ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = -3.55$ (t, 1H, gemittelte Kopplung $J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 113.7$ Hz), 0.76 (t, 6H, ³J = 7.5 Hz), 1.88 (s, 6H), 1.89 (s, 6H), 1.930 (s, 6H), 1.934 (s, 6H), 2.21 (q, 2H, ³J = 7.5 Hz), 2.26 (q, 2H, ³J = 7.5 Hz). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1790$ cm⁻¹ (Te-H). Die Komplexe **1** (Cp^*) ergaben korrekte C,H-Analysen und FD-MS-Spektren.

2: Eine Mischung aus 0.2 mmol **1**, 4.55 mmol $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ und 100 mL THF wird 12 h unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Die braunviolette Lösung wird vom Lösungsmittel befreit. Dann nimmt man den Rückstand in einer Mischung aus 10 mL Toluol und 5 mL Aceton auf und chromatographiert an SiO₂ (Säule 20 × 5 cm). Mit Toluol wird eine violette Zone von noch ungeklärter Natur eluiert, mit Toluol/Aceton (1:4) folgt **2** als rotbraune Zone. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird die lackartige Substanz 8 h bei 80 °C im Hochvakuum getrocknet, was 80 mg (55%) trockenes **2** ergibt. Elementaranalyse [%]: ber. für C₂₀O₂₀Cr₄Te₄: C 18.79; gef. C 19.40.

Eingegangen am 29. Oktober 1996 [Z9701]

Stichworte: Allotropie · Tellur

- [7] H.-J. Bach, H. Brunner, J. Wachter, M. M. Kubicki, J.-C. Leblanc, C. Moise, F. Volpato, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Organometallics* **1992**, *11*, 1403; J. H. Shin, G. Parkin, *ibid.* **1994**, *13*, 2147; J. H. Shin, G. Parkin, *ibid.* **1995**, *14*, 1104.
- [8] Röntgenstrukturanalyse von **1** (Cp^*): Dunkle Prismen, 0.25 × 0.10 × 0.10 mm, monoklin, *C*2/c (Nr. 15), $a = 20.132(3)$, $b = 9.361(1)$, $c = 14.236(2)$ Å, $\beta = 119.65(1)^\circ$; $V = 2331.5(6)$ Å³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.845$ g cm⁻³, Ψ -Scans, $\mu = 29.587$ cm⁻¹, $F(000) = 1248$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $T = 296$ K. 6165 Reflexe gemessen, 1411 Reflexe beobachtet ($I > 4\sigma(I)$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (Nb, Te) und nachfolgenden Fourier-Synthesen gelöst und verfeinert unter Benutzung der Enraf-Nonius MolEN Library. Das Nb-Atom liegt auf einer zweizähligen Achse. Dies bedeutet eine Fehlordnung der Te₂H-Einheit in bezug auf diese Achse, das H-Atom konnte nicht lokalisiert werden. Anzahl der Parameter 138, $R = 0.029$, $R_w = 0.037$, max./min. Restelektrendichte 0.55/–0.62 e Å⁻³ [10].
- [9] H. Brunner, G. Gehart, J.-C. Leblanc, C. Moise, B. Nuber, B. Stubenhofer, F. Volpato, J. Wachter, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *517*, 47.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **2**: Dunkelbraunes Parallelepiped (0.10 × 0.25 × 0.60 mm), monoklin *C*2h/5 (Nr. 14), $a = 11.851(4)$, $b = 17.799(4)$, $c = 17.433(5)$ Å, $\beta = 104.91(2)^\circ$, $V = 3554(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.39$ g cm⁻³, empirische Absorptionskorrektur (6 Reflexe $5.0 < 2\theta < 35.0^\circ$), Ψ -Scans, Transmissionsfaktor 0.77–1.00, $\mu = 4.48$ mm⁻¹, $F(000) = 2336$, Syntex-R3-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $T = 296$ K. 6804 Reflexe gemessen, 3730 beobachtete Reflexe ($I > 2.5\sigma(I)$). Strukturlösung mit Direkten Methoden unter Anwendung des SHELXTL-Plus-Programms [17]. Anzahl der Parameter 433; $R = 0.061$, $R_w = 0.047$, max./min. Restelektrendichte 1.68/–1.12 e Å⁻³. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100092“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-0333; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [11] J. M. Fischer, W. E. Piers, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2499.
- [12] S. Stauf, C. Reisner, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1996**, 1749.
- [13] W. A. Flomer, S. C. O'Neal, J. W. Kolis, D. Jeter, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 969; L. C. Roof, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *ibid.* **1992**, *31*, 2056.
- [14] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397; C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399.
- [15] A. M. Mebel, K. Morokuma, K. Isobe, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1208.
- [16] Der Chalkogenaustausch zwischen $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Se}_2)]$ und $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Te}_2)]$ soll über eine Zwischenstufe verlaufen, wie sie bei Metathesen auftritt, und ergibt schließlich $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-SeTe})]$: J. M. Fischer, W. E. Piers, T. Ziegler, L. R. MacGillivray, M. J. Zaworotko, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1221.
- [17] SHELXTL Plus (release 4.2), Siemens Analytical X-ray Instruments, Karlsruhe, 1989.

Palladiumkomplexe der neuen Porphyrinisomere (Z)- und (E)-Isoporphycen – Pd^{II}-induzierte Cyclisierungen von Tetrapyrrolaldehyden**

Emanuel Vogel,* Martin Bröring, Christoph Erben, Ralf Demuth, Johann Lex, Maja Nendel und Kendall N. Houk*

Professor Günther Wilke zum 70. Geburtstag gewidmet

Die sieben theoretisch möglichen Strukturisomere des Porphyrins mit einem N₄-Kern weisen im Unterschied zum tetrapyrrolischen Stamm-Makrocyclus eine oder zwei formale Doppelbindungen auf.^[1,2] Im Falle dieser – gegenüber den vor

[*] Prof. Dr. E. Vogel, M. Bröring, C. Erben, R. Demuth, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102
Prof. Dr. K. N. Houk, M. Nendel
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles
Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)
Telefax: Int. + 310/206-1843

[**] R. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Stipendium.