

Vierring-Chelatkomplexe von Tellurobis(di-*tert*-butylphosphoran) mit Tetracarbonylmetall(VIA)-Aczeptoren

Ralph Hensel^a, Wolf-Walther du Mont *^a, Roland Boese^b,
Dietmar Wewers^b und Lothar Weber *^b

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg^a,
Carl-von-Ossietzky-Str. 9–11, D-2900 Oldenburg, und

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen^b,
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 10. April 1984

Tellurobis(di-*tert*-butylphosphoran) (**1**) reagiert mit Tetracarbonylnorbornadienchrom(0) und -molybdän(0) unter Verdrängung von Norbornadien zu den Chelatkomplexen $(CO)_4M[(P-t-Bu_2)_2Te]$ **2** ($M = Cr$) und **3** ($M = Mo$). Der entsprechende Wolframkomplex **4** ($M = W$) wird durch Umsetzung von **1** mit dem Acetonitrilkomplexgemisch $W(CO)_{6-n}(CH_3CN)_n$ ($n = 2, 3$) erhalten. **2** entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit dem Schwefelylid-Komplex $(CO)_4Cr[CH_2S(O)(CH_3)_2]_2$. Methylenbis(di-*tert*-butylphosphoran) (**6**) gibt unter gleichen Bedingungen den Vierring-Chelatkomplex $(CO)_4Cr[(P-t-Bu_2)_2CH_2]$ (**8**). Spektroskopische Daten (IR, MS, NMR) sowie die Kristallstrukturanalyse von **2** belegen die Funktion von **1** als sehr sperrigem zweizähnigem Phosphorliganden.

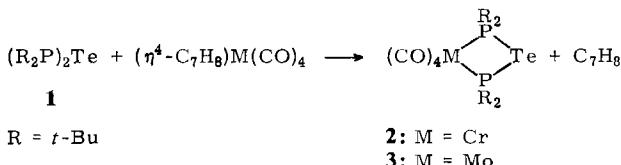
Four-membered Chelate Complexes of Tellurobis(di-*tert*-butylphosphane) with Tetracarbonylmetal(VI A) Acceptors

Tellurobis(di-*tert*-butylphosphane) (**1**) reacts with tetracarbonylnorbornadienechromium(0) and -molybdenum(0) with formation of norbornadiene and the new chelate complexes $(CO)_4M[(P-t-Bu_2)_2Te]$ **2** ($M = Cr$) and **3** ($M = Mo$). The corresponding tungsten complex **4** ($M = W$) is obtained from **1** with the acetonitrile complexes $W(CO)_{6-n}(CH_3CN)_n$ ($n = 2, 3$). The sulfur ylide complex $(CO)_4Cr[CH_2S(O)(CH_3)_2]_2$ reacts with **1** to provide **2** and with methylenbis(di-*tert*-butylphosphane) (**6**) to the four-membered chelate complex $(CO)_4Cr[(P-t-Bu_2)_2CH_2]$ (**8**). Spectroscopic data like IR, MS and NMR and the X-ray crystal structure analysis of the chromium complex **2** provide evidence for the function of **1** as rather bulky bidentate ligand in the chelate complexes **2–4**.

Tellurobis(di-*tert*-butylphosphoran) (**1**), die erste Tellurverbindung, die nur R_2P -Substituenten an Tellur gebunden enthält, ist erst seit kurzem bekannt¹⁾. In **1** sind drei Nichtmetallatome ähnlicher Elektronegativität aneinander gebunden, die aufgrund ihrer nichtbindenden Elektronenpaare als weiche Ligandfunktionen anzusehen sind. Eine Untersuchung des Koordinationsverhaltens des potentiell dreizähnigen sterisch anspruchsvollen Liganden **1** erscheint von Interesse im Vergleich mit anderen Heteroatom-Chelatsystemen²⁾ und unter dem Aspekt der Frage nach der generellen Reaktivität von Molekülen mit dem Strukturelement $P – Te – P^3)$.

1. Reaktionen von **1** mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) und -molybdän(0)

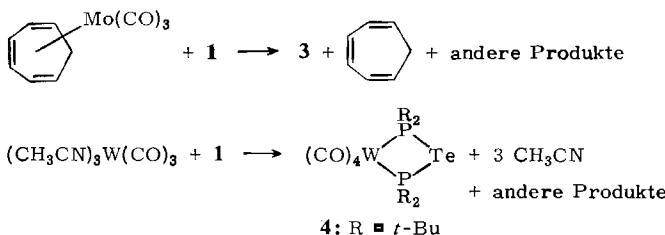
1 wurde hergestellt durch Insertion von Tellur in die P–P-Bindung von Tetra-*tert*-butyldiphosphoran⁴⁾. Es reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0)⁵⁾ und Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) in Toluol glatt unter Verdrängung von Norbornadien zu den *cis*-Tetracarbonylmetall-Komplexen **2** ($M = Cr$) und **3** ($M = Mo$) der Zusammensetzung $M(CO)_4(P_2-t\text{-Bu}_4Te)$. Aus Toluol/Pentan werden die reinen Komplexe **2** und **3** in 60–70% Ausbeute als beständige Kristalle erhalten.



2. Reaktionen mit *fac*-Tricarbonylmetall(VIA)-Komplexen

Reaktionen von *fac*-Tricarbonylmetall(VIA)-Komplexen mit Phosphorliganden führen je nach Art – insbesondere räumlichem Anspruch – der Liganden zu 18-Elektronenkomplexen $M(CO)_3-(PR_3)_3$ ⁶⁾, zu Umlagerungsprodukten wie *cis*- und *trans*- $M(CO)_4(PR_3)_2$ oder zu 16-Elektronenkomplexen $M(CO)_3(PR_3)_2$ ⁷⁾. Wir sahen die entsprechende Reaktion mit dem Liganden **1** als einen Test an in Richtung auf die Einbeziehung des Telluratoms in die Koordinationssphäre des Metalls in Komplexen des Typs $M(CO)_3(P_2-t\text{-Bu}_4Te)$, in denen ohne Koordination mit Tellur das d⁶-Metall nur eine 16-Elektronenschale erreicht.

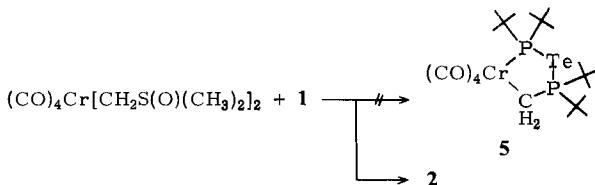
1 reagiert mit Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän(0) in Toluol bei 60°C innerhalb von drei Tagen zu einem Tetracarbonylmolybdän-Komplex, der offenbar (IR, NMR) mit **3** identisch ist. Insbesondere geben die IR-Spektren des Reaktionsproduktes keinen Anhalt für das Auftreten eines beständigen Tricarbonylkomplexes $Mo(CO)_3[(P-t\text{-Bu}_2)_2Te]$, für den niedrigere CO-Wellenzahlen als für **3** zu erwarten sind⁷⁾. In ähnlicher Weise liefert die Umsetzung von **1** mit *fac*-Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram(0) (das allerdings auch noch etwas *cis*-Bis(acetonitril)tetracarbonylwolfram enthält) nach vier Tagen den Tetracarbonylkomplex **4**, der wie **2** und **3** durch Umkristallisation aus Toluol/Pentan in etwa 60% Ausbeute in kristalliner Form erhalten wird.



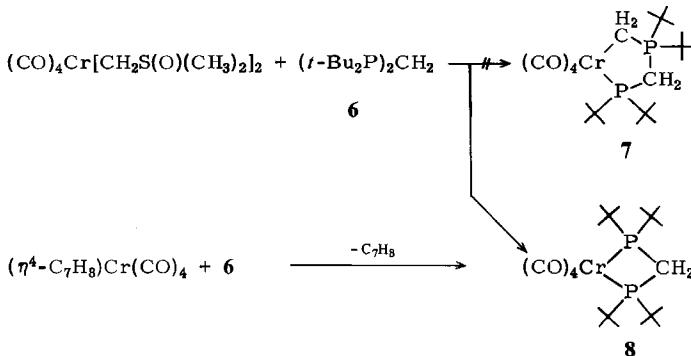
3. Reaktionen mit Schwefelylid-Komplexen

Die Verdrängung von Dimethylsulfoxid aus Schwefelylid-Komplexen durch tertiäre Phosphane stellt einen neuen eleganten Syntheseweg dar für Phosphorylid-Komplexe

insbesondere solcher Phosphorylide, die in nicht-koordinierter Form nicht beständig sind⁹⁾. Da P – C-Ylide von Phosphanen mit P – Te-Bindungen bisher nicht bekannt sind, erschien es naheliegend, die Ylidfunktion in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls auf **1** zu übertragen. Dazu haben wir **1** mit $(CO)_4Cr[CH_2S(O)(CH_3)_2]_2$ ⁹⁾ zur Reaktion gebracht. Hierbei wurde jedoch nicht der erwartete Ylidkomplex **5**, sondern lediglich der Vierring-Chelatkomplex **2** gebildet (20% Ausb.).



Betrachtungen am Molekülmodell des hypothetischen **5** zeigen erhebliche sterische Wechselwirkungen der beiden axialen *tert*-Butylsubstituenten am Fünfring. Andererseits könnten auch elektronische Effekte des Tellurs die Nucleophilie des Phosphans gegenüber dem Schwefelylid-Komplex ungünstig beeinflussen. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, haben wir den Ylidkomplex auch mit dem zu **1** isoelektronischen Methylenbis(di-*tert*-butylphosphan) (**6**)¹⁰⁾ umgesetzt. Auch hier scheitert die Synthese des Ylid-Chelatkomplexes **7**. Statt dessen entsteht der Methylenbis(phosphan)-Komplex **8**, der auch aus $(\eta^4-C_7H_8)Cr(CO)_4$ und **6** in 25 proz. Ausbeute zugänglich ist.



4. Spektroskopische Untersuchungen

Die 1H -NMR-Spektren der Komplexe **2 – 4** und **8** zeigen im Bereich der Wasserstoffatome der *tert*-Butylgruppen täuschend einfache Dublettsignale, an denen $^3J(^{31}P; ^1H)$ leicht abgelesen werden kann (erwartungsgemäß vergrößert gegenüber den entsprechenden Kopplungen in den Liganden **1** und **6**), obwohl die Signale dem $(AX_n)_2$ -Spektrentyp angehören (z. B. **1**: $N = 11.5$ Hz, **2**: $N = 13$ Hz).

$^{31}P(^1H)$ -NMR-Spektren: Die Komplexe **2 – 4** und **8** geben in den 1H -rauschenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren Singulettsignale. Während bei **8** im Vergleich zum Liganden **6** eine Tieffeld-Koordinationsverschiebung auftritt, wie man sie bei derartigen Komplexen erwarten sollte, erscheinen die ^{31}P -Resonanzen der Tellurobis(phosphan)-Chelatkomplexe **2 – 4** gegenüber dem Liganden **1** deutlich zu höherem Feld ver-

schoben. Bei **2 – 4** treten ferner Satellitendoublets auf, aus denen die Kopplung $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ direkt entnommen werden kann. Die Beträge dieser Kopplung sind in den Komplexen deutlich kleiner als in **1**, was auf die Verkleinerung des Winkels PTeP zurückgeführt werden kann; ein direkter Vergleich ist aber nur beschränkt zulässig, da außer der Kopplung $^1J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ noch Beiträge aus dem längeren „Kopplungsweg“ $^3J(^{125}\text{Te-P-M-}^{31}\text{P})$ denkbar sind. So wurde bei dem Vierring (*t*-BuP)₃Te für die entsprechende Te – P-Kopplung ein ungewöhnlich kleiner Betrag von 10.7 Hz ermittelt³⁾. Das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** enthält ein weiteres Satellitendoublett wegen der Kopplung $J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) = 210$ Hz (Tab. 1). Der Betrag dieser Kopplung ist ein guter Beweis für die Koordinationsweise von **1** als P-Ligand.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **2 – 4** [(CO)₄M[(P-*t*-Bu)₂Te]]^{a)}

	δ ¹ H $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$	δ ³¹ P $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$	δ ¹³ CH ₃	δ ¹³ CC ₃
(<i>t</i> -Bu ₂ P) ₂ Te (1)	0.8 $N = \pm 11.5$	85.8 ± 451	31.5	34.4
M = Cr: 2	0.7 $N = \pm 13$	32.3 ± 324	30.9	38.8
M = Mo: 3	0.7 $N = \pm 13$	26.1 ± 342	30.6	37.5
M = W: 4	0.7 $N = \pm 13$	–0.2 ± 327 $J(^{183}\text{W}^{31}\text{P}) \pm 210$	30.5	38.7

a) Lösungen in Benzol/[D₆]Benzol, Standard TMS ext. in CHCl₃ (¹H, ¹³C) bzw. 85 proz. H₃PO₄ (³¹P), NMR-Spektrometer Bruker WP 80 und Varian EM 360. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe lieferten wegen unzureichender Auflösung der AA'X-Systeme nur die Lage der Signalgruppen der primären und tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen. Hochfeld-¹³C-NMR-Messungen sind noch erforderlich. Die ¹²⁵Te-NMR-Signale von **2 – 4** erscheinen als Triplets, die im Vergleich mit dem Triplettsignal von **1** bei wesentlich niedrigerem Feld auftreten⁴⁾. Die Tieffeldverschiebungen bei Koordination von **1** sind mehr als dreimal so groß wie entsprechende Verschiebungänderungen bei Koordination einzähniger Te – P-Liganden an Metallcarbonyle^{5,11)} und übertreffen auch die ¹¹⁹Sn-Koordinationsverschiebungen bei Komplexbildung von Zinn(II)-Verbindungen mit Übergangsmetall-Aczeptoren¹²⁾.

IR-Spektren: Lage und Aufspaltungsmuster der CO-Valenzschwingungsfrequenzen der Telluro- und Methylenbis(phosphan)-Komplexe **2 – 4** und **8** sind sehr ähnlich und für Komplexe vom Typ *cis*-ML₂(CO)₄ mit Liganden geringer π -Acceptorfähigkeit charakteristisch.

Massenspektren: **2 – 4** und **8** geben Peaks der jeweiligen Molekül-Ionen; die Intensitätsverteilungen der Peaks stimmen gut mit den berechneten Isotopenmustern überein. Hauptzerfallswege sind die Abspaltung von Kohlenmonoxid, die Eliminierung von Iso-butlyen (C₄H₈) und bei **2 – 4** schließlich die Spaltung des M(μ -P)₂Te-Vierrings unter Bildung eines Fragments der Masse 307 (TeP₂(C₄H₉)₂H]⁺) mit gerader Elektronenzahl.

5. Kristallstruktur von **2^{*}**

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.35 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Syntex R 3-Vierkreisdiffraktometer vermessen. Die Verfeinerung von 25 zentrierten und automatisch indizierten Reflexen ($30^\circ \geq 2\Theta \geq 25^\circ$) ergab die Zelldimension von $a = 9.776(1)\text{\AA}$, $b = 12.686(2)\text{\AA}$, $c = 21.309(3)\text{\AA}$, $\beta = 96.92(1)^\circ$, $V = 2623.6(7)\text{\AA}^3$. Monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$; $d_r = 1.47 \text{ g/cm}^3$, $F_{000} = 1176$, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$, Graphitmonochromator) = 16.94 cm^{-1} . Die Datensammlung nach der $2\Theta : \omega$ -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von $1 - 10^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I \leq 150$ counts/s, Maximum bei $I \geq 2500$ counts/s) und einem Verhältnis der Meßzeit Peak: Untergrund wie 1:1 erbrachte einen Datensatz von 5380 unabhängigen Intensitäten ($3^\circ \leq 2\Theta \leq 55^\circ$), von denen 4720 als beobachtet behandelt wurden ($F_o \geq 3.5\sigma F_o$). Die Strukturlösung nach Patterson-Methoden, die Strukturverfeinerung nach der Block-Kaskaden-Methode und die Darstellungen erfolgten mit dem SHELXTL-Programmsystem auf einem NOVA 3/12-Rechner von Data General. Die Atomlagen aller Wasserstoffatome wurden berechnet und als starre Gruppen verfeinert (C – H-Abstand 0.96 Å, H – C – H-Winkel der Methylgruppen 109.5°), gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.087(2) \text{ \AA}^2$, $R = 0.023$, $R_w = 0.024$, $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.00014 F^2$. Die maximale Restelektronendichte betrug $0.53 \text{ e/}\text{\AA}^3$.

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **2**

Atom	x	y	z	U_{eq}	Atom	x	y	z	U_{eq}
Te	1678(1)	5843(1)	378(1)	40(1)*	C(11)	4535(3)	6947(3)	– 643(1)	76(1)*
Cr	2924(1)	8081(1)	1472(1)	30(1)*	C(12)	5534(3)	8240(2)	174(1)	63(1)*
P(1)	2875(1)	7562(1)	341(1)	31(1)*	C(13)	2543(3)	5177(2)	1958(1)	49(1)*
P(2)	1701(1)	6356(1)	1507(1)	33(1)*	C(14)	2375(4)	5276(3)	2657(1)	78(1)*
C(1)	2945(2)	8289(2)	2328(1)	42(1)*	C(15)	2016(4)	4099(2)	1703(2)	84(1)*
C(2)	1346(3)	8931(2)	1432(1)	46(1)*	C(16)	4076(3)	5191(3)	1890(2)	72(1)*
C(3)	3751(3)	9364(2)	1353(1)	50(1)*	C(17)	– 187(2)	6406(2)	1658(1)	45(1)*
C(4)	4741(2)	7651(2)	1723(1)	45(1)*	C(18)	– 912(3)	5335(3)	1652(2)	77(1)*
C(5)	1759(2)	8310(2)	– 310(1)	43(1)*	C(19)	– 1005(3)	7061(3)	1138(1)	62(1)*
C(6)	385(3)	8558(2)	– 75(1)	59(1)*	C(20)	– 262(3)	6956(3)	2208(1)	65(1)*
C(7)	2467(4)	9346(2)	– 439(2)	75(1)*	O(1)	2992(2)	8448(2)	2863(1)	69(1)*
C(8)	1393(4)	7686(3)	– 929(1)	73(1)*	O(2)	527(2)	9566(2)	1483(1)	75(1)*
C(9)	4607(2)	7260(2)	49(1)	44(1)*	O(3)	4240(3)	10175(2)	1297(1)	87(1)*
C(10)	5296(2)	6348(2)	436(1)	52(1)*	O(4)	5872(2)	7541(2)	1940(1)	73(1)*

* Äquivalenter isotroper U_{eq} -Wert als ein Drittel der orthogonalisierten U_{ij} -Matrix.

Beschreibung der Struktur

Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **2**, die Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet. Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren der Nicht-Wasserstoffatome, Tab. 3 führt die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel auf. Tellurobis(di-*tert*-butylphosphan) (**1**) fungiert in **2** als über die Phosphoratome koordinierender zweizähniger Chelatligand. Der Vierring Cr(μ -P)₂Te ist planar und lässt sich als Raute beschreiben, da sowohl P – Te- und P – Cr-Abstände ($249 \pm 1 \text{ pm}$) als auch P – Te – P- und P – Cr – P-Winkel ($81.4/81.0^\circ$) sich erstaunlich gleichen. Der kleine Bindungswinkel am Tellur lässt für Spekulationen über bindende transannulare Cr – Te-Wechselwirkungen⁵⁾ keinen Raum. Die verhältnismäßig langen

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50978, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

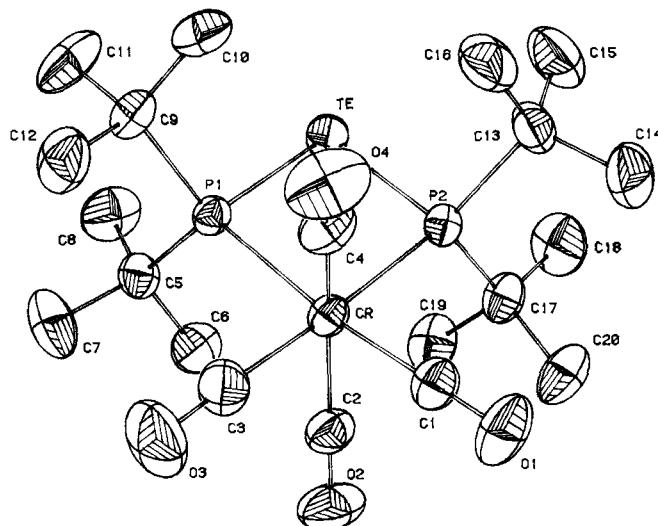


Abb. 1. Molekülstruktur von 2

Tab. 3. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel von 2 [°]

Te-P(1)	2.481(1)	P(1)-Te-P(2)	81.4	Cr-P(1)-C(9)	116.9(1)
Te-P(2)	2.491(1)	P(1)-Cr-P(2)	81.0	Te-P(1)-C(9)	105.9(1)
Cr-P(1)	2.493(1)	Te-P(1)-Cr	99.0	Cr-P(2)-C(17)	116.8(1)
Cr-P(2)	2.499(1)	Te-P(2)-Cr	98.6	Te-P(2)-C(17)	106.0(1)
Cr-C(1)	1.840(2)	C(1)-Cr-C(2)	82.8(1)	Cr-P(2)-C(13)	121.4(1)
Cr-C(2)	1.875(2)	C(1)-Cr-C(3)	93.3(1)	Te-P(2)-C(13)	103.5(1)
Cr-C(3)	1.848(2)	C(1)-Cr-C(4)	82.1(1)	Cr-C(1)-O(1)	177.5(2)
Cr-C(4)	1.874(2)	C(2)-Cr-C(3)	81.9(1)	Cr-C(2)-O(2)	167.5(2)
P(1)-C(5)	1.912(2)	C(2)-Cr-C(4)	158.0(1)		
P(1)-C(9)	1.911(2)	C(5)-P(1)-C(9)	108.3		
P(2)-C(13)	1.909(2)	Cr-P(1)-C(5)	120.9(1)		
P(2)-C(17)	1.912(2)	Te-P(1)-C(5)	103.3(1)		

P-Cr-Abstände sehen wir als die Folge einer sterischen Abstoßung zwischen *tert*-Butylgruppen an den Phosphoratomen und den CO-Gruppen senkrecht zur Ebene der Raute an. Die *tert*-Butylgruppen sind um einige Grade von der $(CO)_4Cr$ -Einheit weg in Richtung auf das Telluratom hinorientiert, die beiden zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen werden aus der ideal linearen Anordnung stark herausgedrängt ($\not\propto C(2)CrC(4) 158^\circ$; $\not\propto CrC(2)O(2) 167.5^\circ$); die CO-Gruppen in der Rautenebene sind von dieser Verzerrung nicht betroffen ($\not\propto C(1)CrC(3) 93^\circ$). **1** erweist sich als sterisch sehr anspruchsvoller Ligand, der wegen der „Weichheit“ des Winkels am Tellur ideale Voraussetzungen für die Bildung von Vierring-Chelaten bieten sollte.

Wir danken Frau *Marlies Rundshagen* und Herrn Dr. *Bernd Meyer* für die Messung der ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn Prof. Dr. *Herbert Schumann* und Dr. *Reza Mohtachemi* (TU Berlin) für die Durchführung von Elementaranalysen sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Versuche und Messungen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Inertgas aufbewahrt.

Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) (2)

a) 6.9 g (26.9 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) und 11.2 g (26.9 mmol) Tellurobis-(di-tert-butylphosphan) (**1**) werden in 100 ml Toluol unter Lichtausschluß 36 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wird die Lösung eingeengt, mit etwa 10 ml Pentan versetzt und zur Kristallisation abgekühlt. Das gewonnene Produkt wird aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Ausb. 10.7 g (68%) reines **2** als rote Kristalle vom Schmp. 160 °C (Zers. ab 100 °C). – IR (CsI/Nujol): $\nu(\text{CO})$: 2000 Sch, 1990 st, 1898 st, 1880 st, 1855 cm^{-1} Sch. – MS (70 eV, 220 °C): $m/e = 584$ (1.8%, M $^+$), 556 (2.0%, M $^+$ – CO), 528 (0.4%, M $^+$ – 2 CO), 500 (12%, M $^+$ – 3 CO), 472 (55.3%, M $^+$ – 4 CO), 416 (36%, M $^+$ – 4 CO, – C_4H_8), 360 (M $^+$ – 4 CO, – 2 C_4H_8), 307 (93%, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HP}_2\text{Te}$), 251 (20%, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}_2\text{PTe}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{Te}$ (582.1) Ber. C 41.27 H 6.23

Gef. C 41.60 H 5.40 Molmasse 630 (kryoskop. in C_6H_6)

b) 0.383 g (1.1 mmol) Tetracarbonylbis(dimethylsulfoniummethyliid)chrom(0) und 0.459 g (1.1 mmol) **1** in 40 ml Toluol werden 60 min bei 60 °C gerührt. Vom Ungelösten (0.13 g) wird heiß abfiltriert und die erhaltene tiefrote Lösung bis auf 3 ml unter vermindertem Druck eingeengt. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether (40/60 °C) kristallisieren innerhalb mehrerer Tage im Kühlfach 0.126 g (20%) **2** aus.

Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]molybdän(0) (**3**): Man röhrt eine Lösung von 7.6 g (25.2 mmol) Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) und 10.5 g (25.2 mmol) **1** in etwa 200 ml Toluol etwa 3 d bei Raumtemp. unter Lichtausschluß. Danach engt man die Lösung um etwa 1/3 des Volumens ein und versetzt sie mit Pentan. Das Produkt, das nach einigen Tagen im Kühlfach ausgefallen ist, wird noch zweimal aus Toluol/Pentan umkristallisiert. Man erhält 10.4 g (66%) **3** als gelborange Kristalle vom Schmp. 145 °C (Zers. beginnt schon oberhalb 95 °C). **3** ist (wie **2** und **4**) gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, mäßig löslich in Pentan. – IR (CsI/Nujol): $\nu(\text{CO})$: 2010 Sch, 1990 st, 1890 st, 1870 st, 1845 cm^{-1} Sch. – MS (70 eV, 220 °C): $m/e = 628$ (2.7%, M $^+$), 600 (4.1%, M $^+$ – CO), 572 (29%, M $^+$ – 2 CO oder M $^+$ – C_4H_8), 544 (5.8%, M $^+$ – 3 CO), 516 (10%, M $^+$ – 4 CO), 460 (18%, M $^+$ – 4 CO, – C_4H_8), 404 (7.3%, M $^+$ – 4 CO, – 2 C_4H_8), 307 (29%, $\text{TeP}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}^+$), 251 (base peak, $\text{TeP}_2(\text{C}_4\text{H}_9)\text{H}_2^+$), 193 (18%, TeP_2H_3^+).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{MoO}_4\text{P}_2\text{Te}$ (626.0) Ber. C 38.37 H 5.80

Gef. C 38.17 H 5.71 Molmasse 630 (mit ^{130}Te und ^{98}Mo) (MS)

*Reaktion von Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)molybdän(0) mit **1**:* Je 3.4 mmol von (η^6 - C_7H_8)- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (0.9 g) und **1** (1.4 g) wurden in 25 ml Toluol 3 d bei 60 °C gerührt. Danach wurden Lösungsmittel und flüchtige Produkte i. Vak. entfernt. IR- sowie ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des Rohproduktes zeigen, daß der Tetracarbonylmolybdän-Komplex **3** entstanden ist. – IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 2000 sst, 1890 Sch, 1870 sst, 1845 cm^{-1} Sch. – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.9$ (d; $N = 13$ Hz). Das Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Tetracarbonyl[tellurobis(di-*tert*-butylphosphoran)]wolfram(0) (4): 1.0 g (2.6 mmol) *fac*-Tris(acetonitril)tricarbonylwolfram und 1.1 g (2.6 mmol) **1** in 50 ml Toluol werden 4 d bei 70°C gerührt, dabei wird Licht weitgehend ausgeschlossen. Anschließend werden Lösungsmittel und flüchtige Produkte i. Vak. entfernt, der Rückstand wird zweimal aus Toluol/Pentan umkristallisiert, wobei 0.8 g (59%) **4** in Form orangeroter Kristalle anfallen. **4** schmilzt bei 228°C, ab etwa 150°C beginnt bereits die Zersetzung. – IR (CsI/Nujol): ν (CO): 2010 Sch, 1990 st, 1880 st, 1865 st, 1850 cm^{-1} Sch. – MS (70 eV, 220°C): m/e = 714 (2.9%, M⁺), 686 (0.7%, M⁺ – CO), 658 (12.3%, M⁺ – 2 CO), 602 (23%, M⁺ – 4 CO), 545 (8.8%, M⁺ – 4 CO, – C₄H₉), 489 (13%, M⁺ – 4 CO, – C₄H₈, – C₄H₉).

C₂₀H₃₆O₄P₂TeW (713.9) Ber. C 33.65 H 5.08

Gef. C 33.47 H 5.11 Molmasse 714 (MS)

Tetracarbonylmethylenbis(di-*tert*-butylphosphoran)chrom(0) (8): 0.399 g (1.15 mmol) (CO)₄Cr-[CH₂S(O)(CH₃)₂]₂ und 0.349 g (1.15 mmol) (*t*-Bu₂P)₂CH₂ (**6**) werden in 40 ml Benzol 10 min bei 60°C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Rotbraun ändert. Von Ungleistem (0.122 g) wird abgetrennt und die verbleibende rote Lösung eingeeengt. Dabei fallen 0.097 g (18%) **8** aus. Die Kristalle (Schmp. 195°C) werden auf einer Fritte abgetrennt, mit 5 ml Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. – IR (CH₂Cl₂): ν (CO): 1982 st, 1882 st, 1855 cm^{-1} sst. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.39 (d, *N* = 12.1 Hz, 36 H, *t*-C₄H₉), 3.07 (t, *J* = 7.5 Hz, 2 H, PCH₂P). – ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 58.1 (s) (³¹P-Verschiebung des Liganden **6**: 21.7 ppm¹⁰). – MS (70 eV, 175°C): m/e = 468 (M⁺), 440 (M⁺ – CO), 384 (M⁺ – 3 CO), 356 (M⁺ – 4 CO), 300 (M⁺ – 4 CO, – (CH₃)₂C=CH₂).

C₂₁H₃₈CrO₄P₂ (468.5) Ber. C 53.84 H 8.18 Cr 11.09

Gef. C 53.19 H 8.10 Cr 10.72 Molmasse 511 (osmometr. in CH₂Cl₂)

- 1) *W.-W. du Mont*, Angew. Chem. **92**, 562 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 554 (1980).
- 2) *O. Stelzer* und *E. Unger*, Chem. Ber. **110**, 3430 (1977).
- 3) *W.-W. du Mont*, *T. Severengiz* und *B. Meyer*, Angew. Chem. **95**, 1025 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 983 (1983).
- 4) *R. Hensel*, Diplomarbeit, Univ. Oldenburg 1983.
- 5) *W.-W. du Mont* und *E. Nordhoff*, J. Organomet. Chem. **198**, C5 (1980).
- 6) *R. B. King* und *T. F. Korenowski*, Inorg. Chem. **10**, 1188 (1971).
- 7) *G. J. Kubas*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 61.
- 8) a) *L. Weber*, J. Organomet. Chem. **131**, 49 (1977). – b) *L. Weber*, *R. Boese* und *W. Meyer*, Angew. Chem. **94**, 938 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 926 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 1934. – c) *L. Weber*, *D. Wewers*, *W. Meyer* und *R. Boese*, Chem. Ber. **117**, 732 (1984).
- 9) *L. Weber*, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 780 (1976).
- 10) *H. H. Karsch*, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 1027 (1983).
- 11) *W.-W. du Mont*, *R. Hensel*, *B. Meyer*, *T. Severengiz*, *K.-H. Köhricht*, *M. Magerstädt* und *H. Schumann*, Veröffentlichung in Vorbereitung; die früher angegebenen Verschiebungen gegenüber Ditolylditellurid [*W.-W. du Mont* und *H.-J. Kroth*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 332 (1981)] bedürfen der Korrektur.
- 12) *W.-W. du Mont* und *H. J. Kroth*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 700 (1980).