

Vierring-Chelatkomplexe von Tellurobis(di-*tert*-butylphosphan) mit Tetracarbonylmetall(VIA)-Acceptoren

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*-butylphosphan) (**1**) reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0) und -molybdän(0) unter Verdrängung von Norbornadien zu den Chelatkomplexen $(\text{CO})_4\text{M}[(\text{P-}t\text{-Bu})_2\text{Te}]$ **2** (M = Cr) und **3** (M = Mo). Der entsprechende Wolframkomplex **4** (M = W) wird durch Umsetzung von **1** mit dem Acetonitrilkomplexbgemisch $\text{W}(\text{CO})_{6-n}(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (n = 2, 3) erhalten. **2** entsteht auch bei der Umsetzung von **1** mit dem Schwefelylid-Komplex $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$. Methylenbis(di-*tert*-butylphosphan) (**6**) gibt unter gleichen Bedingungen den Vierring-Chelatkomplex $(\text{CO})_4\text{Cr}[(\text{P-}t\text{-Bu})_2\text{CH}_2]$ (**8**). Spektroskopische Daten (IR, MS, NMR) sowie die Kristallstrukturanalyse von **2** belegen die Funktion von **1** als sehr sperrigem zweizähnigem Phosphorliganden.

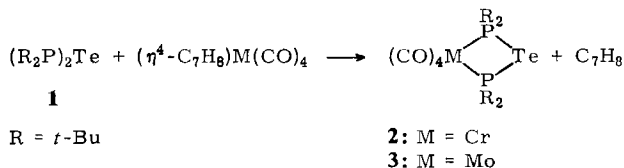
Four-membered Chelate Complexes of Tellurobis(di-*tert*-butylphosphane) with Tetracarbonylmetal(VI A) Acceptors

Tellurobis(di-*tert*-butylphosphane) (**1**) reacts with tetracarbonyl(norbornadiene)chromium(0) and -molybdenum(0) with formation of norbornadiene and the new chelate complexes $(\text{CO})_4\text{M}[(\text{P-}t\text{-Bu})_2\text{Te}]$ **2** (M = Cr) and **3** (M = Mo). The corresponding tungsten complex **4** (M = W) is obtained from **1** with the acetonitrile complexes $\text{W}(\text{CO})_{6-n}(\text{CH}_3\text{CN})_n$ (n = 2, 3). The sulfur ylide complex $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$ reacts with **1** to provide **2** and with methylenebis(di-*tert*-butylphosphane) (**6**) to the four-membered chelate complex $(\text{CO})_4\text{Cr}[(\text{P-}t\text{-Bu})_2\text{CH}_2]$ (**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*-butylphosphan) (**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 $\text{P} - \text{Te} - \text{P}$ ³⁾.

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

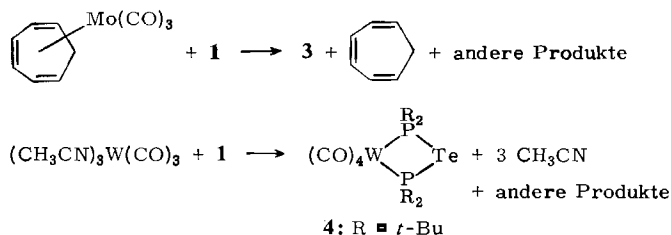
1 wurde hergestellt durch Insertion von Tellur in die P – P-Bindung von Tetra-*tert*-butyldiphosphan⁴⁾. Es reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom(0)⁵⁾ und Tetracarbonyl(norbornadien)molybdän(0) in Toluol glatt unter Verdrängung von Norbornadien zu den *cis*-Tetracarbonylmetall-Komplexen **2** (M = Cr) und **3** (M = Mo) der Zusammensetzung $M(CO)_4(P_2-t-Bu_4Te)$. 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 $M(CO)_3(P_2-t-Bu_4Te)$, 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 $Mo(CO)_3[(P-t-Bu)_2Te]$, 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

schohen. Bei 2–4 treten ferner Satellitendubletts 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“ $^3J(^{125}\text{Te}\text{-P-M-}^{31}\text{P})$ denkbar sind. So wurde bei dem Vierring $(t\text{-BuP})_3\text{Te}$ für die entsprechende Te–P-Kopplung ein ungewöhnlich kleiner Betrag von 10.7 Hz ermittelt³⁾. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von 4 enthält ein weiteres Satellitendublett 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 $[(\text{CO})_4\text{M}[(\text{P-}t\text{-Bu})_2\text{Te}]]^{\text{a)}}$

	$\delta ^1\text{H}$ $^3J(^{31}\text{P}^1\text{H})$	$\delta ^{31}\text{P}$ $J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$	$\delta ^{13}\text{CH}_3$	$\delta ^{13}\text{CC}_3$
$(t\text{-Bu})_2\text{Te}$ (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 CHCl_3 (^1H , ^{13}C) bzw. 85proz. H_3PO_4 (^{31}P). NMR-Spektrometer Bruker WP 80 und Varian EM 360. Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten in Hz.

Die ^{13}C -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- ^{13}C -NMR-Messungen sind noch erforderlich. Die ^{125}Te -NMR-Signale von 2–4 erscheinen als Triplets, die im Vergleich mit dem Triplett-signal von 1 bei wesentlich niedrigerem Feld auftreten⁴⁾. Die Tieffeldverschiebungen bei Koordination von 1 sind mehr als dreimal so groß wie entsprechende Verschiebungsänderungen bei Koordination einzähniger Te–P-Liganden an Metallcarbonyle^{5, 11)} und übertreffen auch die ^{119}Sn -Koordinationsverschiebungen bei Komplexbildung von Zinn(II)-Verbindungen mit Übergangsmetall-Acceptoren¹²⁾.

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*- $\text{ML}_2(\text{CO})_4$ 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 Isobutylen (C_4H_8) und bei 2–4 schließlich die Spaltung des $\text{M}(\mu\text{-P})_2\text{Te}$ -Vierrings unter Bildung eines Fragments der Masse 307 ($\text{TeP}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}^+$) 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 $P2_1/c$; $Z = 4$; $d_r = 1.47 \text{ g/cm}^3$, $F_{000} = 1176$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha, \text{Graphitmonochromator}) = 16.94 \text{ cm}^{-1}$. Die Datensammlung nach der 2Θ : ω -scan-Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit von $1 - 10^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I \leq 150 \text{ counts/s}$, Maximum bei $I \geq 2500 \text{ counts/s}$) 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 \AA , 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 $0.53 e/\text{\AA}^3$.

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)	2288(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 $\text{Cr}(\mu\text{-P})_2\text{Te}$ 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 transannuläre 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.

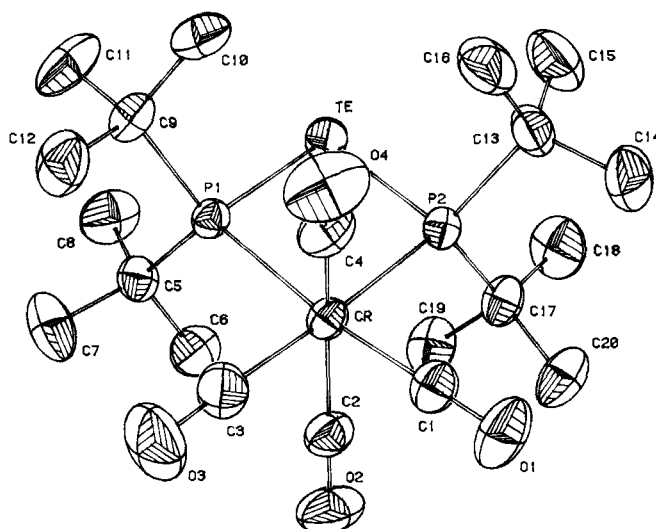


Abb. 1. Molekülstruktur von 2

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 Telluratome hinorientiert, die beiden zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen werden aus der ideal linearen Anordnung stark herausgedrängt (\angle C(2)CrC(4) 158°; \angle CrC(2)O(2) 167.5°); die CO-Gruppen in der Rautenebene sind von dieser Verzerrung nicht betroffen (\angle C(1)CrC(3) 93°). 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 Mohtacheми* (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 eingengt, 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%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 528 (0.4%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 500 (12%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 472 (55.3%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 416 (36%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_8$), 360 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}, - 2\text{C}_4\text{H}_8$), 307 (93%, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HP}_2\text{Te}$), 251 (20%, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}_2\text{Te}$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{CrO}_4\text{P}_2\text{Te}$ (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(dimethylsulfoniummethylid)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 eingengt. Nach Zugabe von 20 ml Petrolether ($40/60^\circ\text{C}$) kristallisieren innerhalb mehrerer Tage im Kühlfach 0.126 g (20%) **2** aus.

Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]molybdän(0) (3): Man rührt 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%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 572 (29%, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ oder $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8$), 544 (5.8%, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 516 (10%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 460 (18%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_8$), 404 (7.3%, $\text{M}^+ - 4\text{CO}, - 2\text{C}_4\text{H}_8$), 307 (29%, $\text{TeP}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}^+$), 251 (base peak, $\text{TeP}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{H}^+$), 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 ($\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8$)- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ (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. — ^1H -NMR ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 0.9$ (d; $N = 13\text{ Hz}$). Das Produkt wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Tetracarbonyl[tellurobis(di-tert-butylphosphan)]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): $\nu(\text{CO})$: 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%, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 658 (12.3%, $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$), 602 (23%, $\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 545 (8.8%, $\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$), 489 (13%, $\text{M}^+ - 4 \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_9$).

$\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}_2\text{TeW}$ (713.9) Ber. C 33.65 H 5.08

Gef. C 33.47 H 5.11 Molmasse 714 (MS)

Tetracarbonyl[methylenbis(di-tert-butylphosphan)]chrom(0) (8): 0.399 g (1.15 mmol) $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2$ und 0.349 g (1.15 mmol) $(t\text{-Bu}_2\text{P})_2\text{CH}_2$ (**6**) werden in 40 ml Benzol 10 min bei 60 °C gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von Gelb nach Rotbraun ändert. Von Ungelöstem (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 (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$: 1982 st, 1882 st, 1855 cm^{-1} sst. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.39$ (d, $N = 12.1$ Hz, 36 H, $t\text{-C}_4\text{H}_9$), 3.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, PCH_2P). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 58.1$ (s) (^{31}P -Verschiebung des Liganden **6**: 21.7 ppm¹⁰⁾). – MS (70 eV, 175 °C): $m/e = 468$ (M^+), 440 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 384 ($\text{M}^+ - 3 \text{CO}$), 356 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO}$), 300 ($\text{M}^+ - 4 \text{CO} - (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{CrO}_4\text{P}_2$ (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 CH_2Cl_2)

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) ^{8a)} *L. Weber*, J. Organomet. Chem. **131**, 49 (1977). – ^{8b)} *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. – ^{8c)} *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. Köhrich*, *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).