

Verbindungen mit Vanadium-Chalkogen- und Chrom-Chalkogen-Mehrfachbindungen Kristallstrukturen von $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ und $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$

Norbert Albrecht, Peter Hübener, Ulrich Behrens und Erwin Weiss *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 10. Dezember 1984

Die Verbindungen $(\mu\text{-S})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (1), $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (2) und $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (3) wurden auf mehreren Reaktionswegen dargestellt und ausführlicher untersucht. Ihre Röntgenstrukturen zeigen lineare VEV-Systeme mit sehr kurzen Bindungsabständen in 1 und 2 (isostrukturell), wogegen die Tellurido-Verbindung 3 im Zentrum eine schwach gebogene VTev-Gruppe (165.9°) enthält. Bindungsordnungen zwischen 2 und 3 werden für 1–3 angenommen. Auf ähnliche Weise wurden $(\mu\text{-S})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (4), $(\mu\text{-Se})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (5) und $(\mu\text{-Te})[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (6) dargestellt. Sie werden kurz beschrieben.

Compounds with Vanadium-Chalkogen and Chromium-Chalkogen Multiple Bonds Crystal Structures of $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ and $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$

The compounds $(\mu\text{-S})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (1), $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (2), and $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (3) have been prepared by a number of routes and investigated in some detail. Their X-ray structures show linear VEV systems with very short bond distances in 1 and 2 (isostructural), whereas the tellurido compound 3 has in its center a slightly bent VTev group (165.9°). Bond orders between 2 and 3 are assumed in 1–3. In similar ways $(\mu\text{-S})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (4), $(\mu\text{-Se})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (5), and $(\mu\text{-Te})[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (6) have been prepared. They are briefly described.

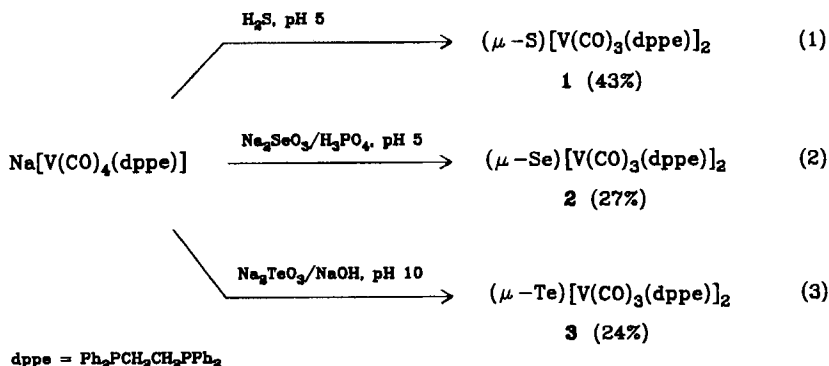
Vanadiumcarbonylverbindungen mit Chalkogenbrücken¹⁾

Wir berichteten kürzlich über Synthesen erster Vanadium-Chalkogen-Komplexe $(\mu\text{-E})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (dppe = diphos = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$) mit linearen VEV-Mehrfachbindungssystemen (E = S, Se, Te)²⁾. Diese Verbindungen entstehen bei der Reaktion von $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4(\text{dppe})]$ mit verschiedenen Chalkogen-Verbindungen, was auf eine große Bildungstendenz hinweist.

Ausgangspunkt für diese Untersuchungen war die unerwartete Entdeckung der Sulfido-Verbindung 1 bei Verwendung von $\text{S}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ (THF, -78°C , Ausbeute 1%). Mit Na_2SO_3 (H_3PO_4 , pH 5, 20°C) und Na_2S (H_2SO_4 , pH 5, 20°C) konnten wir die Ausbeuten auf 25 bzw. 50% steigern, wogegen Versuche mit SCl_2 und S_2Cl_2 (THF, 20°C) erfolglos waren. Auch von H_2S ausgehend gelingt die Darstellung von 1 entsprechend Gleichung (1).

Ähnliches gilt für die Darstellung der Selenido- (2) und Tellurido-Verbindung (3). Zusätzlich zu den bereits beschriebenen²⁾ Umsetzungen (2) (3) konnten mit SeO_2 (H_2O ,

33%), Na_2Se (H_2SO_4 , pH 5, 62%) und TeO_2 (H_2O , 36%) die bisher höchsten Ausbeuten erzielt werden (alle Ausbeuten bezogen auf eingesetztes $\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_4(\text{dppe})]$). Dagegen eignet sich Se_2Br_2 (in THF) nicht zur Darstellung von **2**.



Diese Ergebnisse zeigen, daß die Reaktionen bevorzugt über die Hydride EH_2 ablaufen, welche dann unter H_2 -Entwicklung zu **1**–**3** weiterreagieren. Dementsprechend sind die Ausbeuten bei Verwendung von EO_2 bzw. EO_3^{2-} niedriger.

Eine bereits früher²⁾ durchgeführte Röntgenstrukturanalyse ergab für **1** ein zentrosymmetrisches Molekül mit sehr kurzen V–S-Abständen (217.2 pm), so daß Mehrfachbindungen anzunehmen sind. Die Bindungsordnung ist mit 2–3 anzusetzen, ähnlich den Bindungsverhältnissen³⁾ in $(\mu\text{-S})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ⁴⁾, $(\mu\text{-S})[\text{Ni}(\text{triphos})]_2^{2+}$ (triphos = $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$)⁵⁾, $(\mu\text{-S})[\text{Co}(\text{np}_3)]_2$ ($\text{np}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$)⁵⁾, $(\mu\text{-Se})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ⁶⁾, $(\mu_3\text{-Te})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_3$ ⁷⁾, $(\mu\text{-Te})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$ ⁸⁾, $(\mu\text{-Ge})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]_2$ ⁹⁾, $(\mu\text{-Ge})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ¹⁰⁾, $(\mu_3\text{-Ge})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})]_3$ (*Mn-Mn*)⁹⁾ und $(\mu_3\text{-Ge})[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_3$ (*Mn-Mn*)¹⁰⁾.

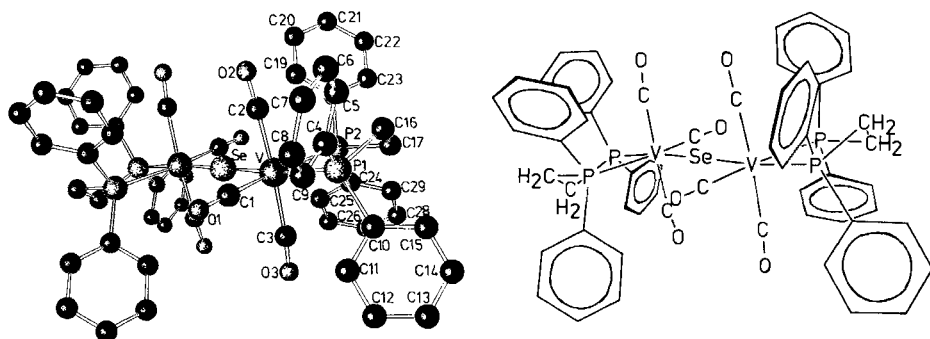
Wir untersuchten nun eingehender die Selen- und Tellurverbindungen **2** und **3**.

Röntgenstrukturanalyse von $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**2**)

Die aus einer Toluol/Hexan-Lösung gezüchteten Einkristalle enthalten 3 Moleküle Toluol pro Formeleinheit und erwiesen sich als isostrukturell zu **1**. Somit liegt ein zentrosymmetrisches Molekül mit einer linearen V–Se–V-Gruppe vor (Abb. 1, Tab. 1).

Die V–Se-Abstände sind mit 229.8 pm extrem kurz und belegen den ausgeprägten Mehrfachbindungscharakter. **2** ist sowohl in Lösung als auch im Kristall diamagnetisch, so daß eine Formulierung mit Dreifachbindungen gerechtfertigt erscheint. Da das Ausmaß der π -Bindungen nicht bekannt ist, können über die Bindungsordnung keine genauen Angaben gemacht werden. Eine Bindungsordnung geringer als drei ist daher möglich.

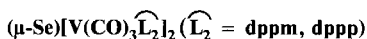
2 ist die erste bekannte Vanadiumcarbonyl-Verbindung mit Se-Brücken. Es scheinen aber auch keine Strukturdaten anderer vergleichbarer V–Se-Verbindungen vorzuliegen. Aus V–S-Abständen ergeben sich folgende Rückschlüsse: Die bisher kürzeste V–S-(Mehrfach)Bindung (206.1 pm) wurde in *N,N'*-Ethylenbis(acetylacetonylidenamin)thiovanadium¹¹⁾ gefunden. In anderen S-haltigen Vanadiumverbindungen sind

Abb. 1. Molekülstruktur von $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (**2**) (SCHAKAL-Zeichnung)Tab. 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in $(\mu\text{-Se})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (**2**)

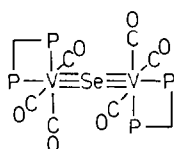
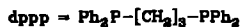
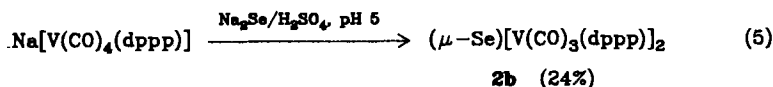
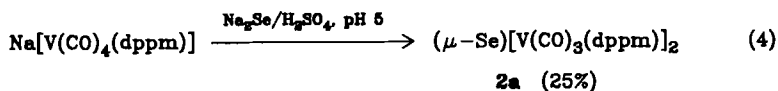
Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Se - V	229.8(2)	Se - V - P(1)	174.5(1)
V - P(1)	247.9(4)	Se - V - P(2)	96.0(1)
V - P(2)	248.6(5)	Se - V - C(1)	94.5(4)
V - C(1)	194.2(18)	Se - V - C(2)	90.2(4)
V - C(2)	198.8(12)	Se - V - C(3)	91.4(3)
V - C(3)	197.9(11)	P(1) - V - P(2)	80.4(1)
P(1) - C(4)	184.7(10)	P(2) - V - C(1)	169.5(4)
P(1) - C(10)	183.4(15)	C(2) - V - C(3)	174.3(7)
P(1) - C(16)	183.4(15)	V - C(1) - O(1)	177.9(1.1)
P(2) - C(17)	183.9(12)	V - C(2) - O(2)	174.8(1.4)
P(2) - C(18)	185.1(14)	V - C(3) - O(3)	176.5(1.5)
P(2) - C(24)	184.9(10)		
C(1) - O(1)	114.1(23)		
C(2) - O(2)	113.5(15)		
C(3) - O(3)	113.8(15)		
C(16) - C(17)	153.2(21)		

die Abstände gewöhnlich größer als 230 pm. Da sich die Kovalenzradien von S und Se um etwa 15 pm unterscheiden, kann von einem V–Se-Einfachbindungs-Abstand 245 pm ausgegangen werden. Der in **2** erheblich kürzere Abstand von 229.8 pm weist, in Übereinstimmung mit den Werten für **1** (V–S 217.2 pm), deutlich auf Mehrfachbindungen hin.

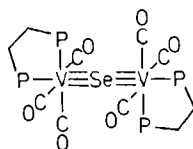
Die Anzahl der beobachteten νCO -Stretschwingungen in **1** und **2** (vier in CH_2Cl_2 ²⁾, drei in Toluol) läßt auf einen Verlust des Symmetriezentrums im gelösten Zustand schließen. Wahrscheinlich erlaubt eine Drehbarkeit der beiden Molekülhälften gegeneinander das Auftreten von Rotameren.



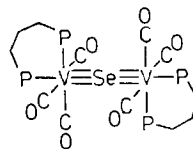
Wir untersuchten ferner den Einfluß der Chelat-Ringgröße der Phosphan-Liganden auf die Bildungstendenz der Se-Verbindungen. Die durchgeführten Reaktionen (4) und (5) ergeben im Vergleich zur Darstellung von **2** deutlich geringere Ausbeuten.



2a



2



2b

Röntgenstrukturanalyse von $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (3)

Entgegen der ursprünglichen Annahme²⁾ ist **3** nicht isostrukturell mit **1** und **2**, die Verbindung kristallisiert auch nur mit einem Molekül Toluol pro Formeleinheit.

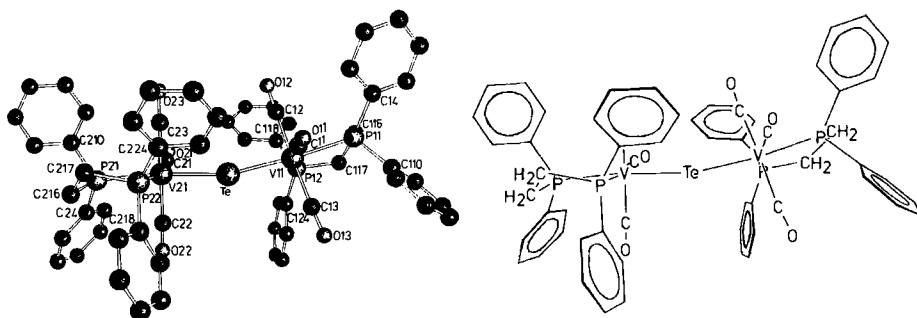
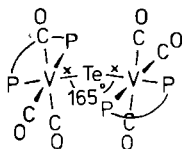


Abb. 2. Molekülstruktur von $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2$ (**3**) (SCHAKAL-Zeichnung)

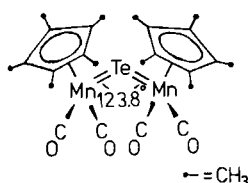
Wie in Abbildung 2 gezeigt, ist die V – Te – V-Gruppe geknickt (Winkel 165.9°), jedoch sind die V – Te-Abstände (251.4(3) und 252.2(3) pm) immer noch sehr kurz. In jüngster Zeit beschrieben Herrmann et al.¹²⁾ die Verbindung $(\mu\text{-Te})[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ mit Cr – Te-Einfachbindungen (280.6 pm) mit einer entsprechend stärkeren Abwinkelung (117.2°) am zentralen Te-Atom. Damit verglichen ist der Mehrfachbindungscharakter in **3** evident. Eine Valenzstruktur mit Dreifachbindungen für **3** wird auch hier dem experimentell gefundenen Diamagnetismus gerecht, jedoch soll dadurch ähnlich der Argumentation für **2** keine eindeutige Festlegung der Bindungsordnung getroffen werden. **3** besitzt eine noch im wesentlichen lineare Struktur und unterscheidet sich klar von **3a**⁶⁾ und **3b**⁷⁾ mit deutlich abgewinkelten Skeletten.

Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel in $(\mu\text{-Te})[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (3)

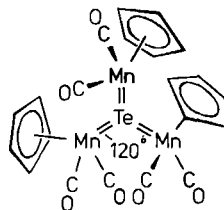
Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
V11 - Te	251.4(3)	V21 - Te	252.2(3)
V11 - P11	249.4(5)	V21 - P21	247.2(5)
V11 - P12	250.1(5)	V21 - P22	250.5(5)
V11 - C11	192.9(20)	V21 - C21	194.4(19)
V11 - C12	199.9(22)	V21 - C22	200.5(22)
V11 - C13	199.8(22)	V21 - C23	195.5(24)
P11 - C14	182.0(19)	P21 - C24	185.6(16)
P11 - C110	182.4(18)	P21 - C210	184.1(19)
P11 - C116	183.3(17)	P21 - C216	186.5(16)
P12 - C117	187.2(16)	P22 - C217	185.5(15)
P12 - C118	188.0(17)	P22 - C218	184.9(18)
P12 - C124	184.8(18)	P22 - C224	184.6(17)
C11 - O11	117.8(24)	C21 - O21	118.3(23)
C12 - O12	115.9(27)	C22 - O22	116.5(27)
C13 - O13	114.5(27)	C23 - O23	115.2(28)
C116 - C117	150.4(24)	C216 - C217	150.7(24)
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
V11 - Te - V21	165.9(1)	Te - V21 - P21	174.9(2)
Te - V11 - P11	173.1(2)	Te - V21 - P22	100.1(1)
Te - V11 - P12	80.8(2)	Te - V21 - C21	91.4(5)
Te - V11 - C11	90.1(5)	Te - V21 - C22	95.4(6)
Te - V11 - C12	90.1(5)	Te - V21 - C23	86.7(6)
Te - V11 - C13	89.8(5)	P21 - V21 - P22	81.2(2)
P11 - V11 - P12	80.8(2)	P21 - V21 - C21	87.3(5)
P11 - V11 - C11	87.2(6)	P21 - V21 - C22	89.5(6)
P11 - V11 - C12	96.1(6)	P21 - V21 - C23	88.3(6)
P12 - V11 - C11	163.5(6)	P22 - V21 - C21	168.5(5)
P12 - V11 - C12	82.1(6)	P22 - V21 - C22	94.1(5)
P12 - V11 - C13	100.9(6)	P22 - V21 - C23	87.7(6)
V11 - C11 - O11	177.1(18)	V21 - C21 - O21	177.9(15)
V11 - C12 - O12	179.9(4)	V21 - C22 - O22	177.2(17)
V11 - C13 - O13	177.2(15)	V21 - C23 - O23	177.1(17)



3



3a



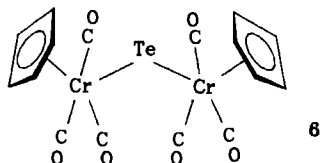
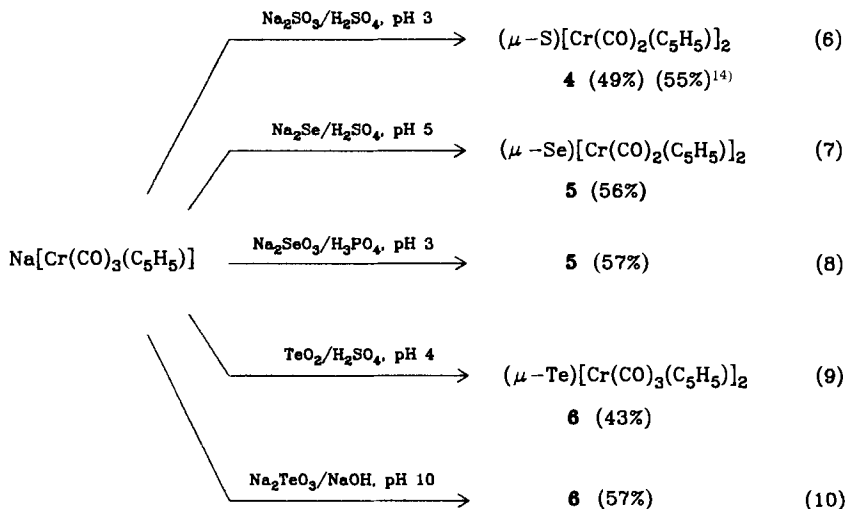
3b

Hinzuweisen ist ferner darauf, daß in **3** die beiden $\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})$ -Gruppen deutlich gegeneinander verdreht sind, wogegen sie in **1** und **2** zentrosymmetrisch angeordnet sind. Die Symmetrierniedrigung macht sich auch in den unterschiedlichen νCO -Valenzschwingungen bemerkbar. Zusätzlich zu früheren IR-Untersuchungen in

CH_2Cl_2 ²⁾ zeigen neuere Messungen in Toluol-Lösung gleichfalls die verschiedene Symmetrie (1993 vs, 1933 sh, 1859 vs für **1**; 1993 vs, 1928 sh, 1877 vs für **2**; jedoch 1992 s, 1972 s, 1926 vs, 1881 vs für **3**).

Chromcarbonylverbindungen mit Chalkogenbrücken

Ausgehend vom zweikernigen Chrom-Komplex $(\mu\text{-S})[\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ ⁴⁾ (**4**) untersuchten wir die Existenz analoger Se- und Te-Verbindungen¹³⁾. Ähnlich der Darstellung von **2** und **3** erhielten wir **4** sowie die Se-Verbindung **5** auf den Reaktionswegen (6) – (8).



Unabhängig von uns wurde **5** von Herrmann et al.⁶⁾ aus $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]$ und Na_2SeO_3 (0°C, HCl) in 52proz. Ausbeute erhalten. Es ist bemerkenswert, daß **5** in zwei Rotameren auftritt.

Bei Versuchen zur Darstellung einer analogen Te-Verbindung entsteht unerwartet das CO-reichere $(\mu\text{-Te})[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ (**6**) mit Cr–Te-Einfachbindungen. **6** wurde ebenfalls unabhängig von Herrmann et al.¹²⁾ beschrieben und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte dankenswerterweise diese Untersuchungen. Für Sachmittel danken wir ferner dem Fonds der Chemischen Industrie. Herrn Dipl.-Chem. M. Sont, Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie, danken wir für die magnetischen Messungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 und in N_2 -gesättigten Lösungsmitteln vorgenommen.

μ -Sulfido-bis[tricarbonyl[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]vanadium]-Toluol (1/3) (1): 1.17 g (2.0 mmol) feinpulvriges $Na[V(CO)_4(dppe)]^{15}$ werden in 200 ml N_2 -gesättigtem Wasser suspendiert. Man leitet während 30 min H_2S durch die Lösung und säuert dann mit verd. Schwefelsäure bis pH 5 an. Den gebildeten Niederschlag filtriert man ab (G 3), wäscht mit Wasser und trocknet ihn i. Vak. Er wird auf der Fritte in ca. 20 ml Ether gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird aus wenig Toluol/Hexan (1 : 1) bei $-30^\circ C$ umkristallisiert. Ausb. 0.48 g (43%) dunkelroter Komplex. Eigenschaften und Struktur vgl. Lit.¹⁾.

μ -Selenido-bis[tricarbonyl[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]vanadium]-Toluol (1/3) (2): 1.17 g (2.0 mmol) feinpulvriges $Na[V(CO)_4(dppe)]$ werden in 250 ml einer wäßrigen Lösung von 0.25 g (2.0 mmol) Na_2Se eingetragen. Es wird mit ca. 3 ml 1 M H_2SO_4 bis pH 5 angesäuert und 1 h gerührt. Aufarbeitung und Umkristallisation, wie vorstehend beschrieben, ergibt 0.71 g (62%) des rotvioioletten Produkts. Zers.-P. 62–64°C.

$C_{79}H_{72}O_6P_4SeV_2$ (1422.2) Ber. C 66.72 H 5.10 Se 5.55 Gef. C 69.53 H 5.53 Se 5.05

μ -Tellurido-bis[tricarbonyl[1,2-ethandiylbis(diphenylphosphan)]vanadium]-Toluol (1/1) (3): Die Darstellung erfolgt analog mit 0.32 g (2.0 mmol) TeO_2 bei 4 h Reaktionszeit. Ausb. nach Umkristallisieren 0.43 g (36%) blauviolettetes Produkt, Zers.-P. 72–74°C.

μ -Selenido-bis[tricarbonyl[methylenbis(diphenylphosphan)]vanadium] (2a): Darstellung analog aus $Na[V(CO)_4(dppm)]^{15}$ (2.0 mmol) und Na_2Se (2.0 mmol), Reaktionszeit 2 h, Ausb. 0.29 g (25%) rotviolettetes Produkt, Zers.-P. 98–100°C.

$C_{57}H_{46}O_6P_4SeV_2$ (1131.8) Ber. C 60.49 H 4.10 Gef. C 59.38 H 5.63

μ -Selenido-bis[tricarbonyl[1,3-propandiylbis(diphenylphosphan)]vanadium] (2b): Darstellung analog aus $Na[V(CO)_4(dppp)]^{15}$ (2.0 mmol) und Na_2Se (2.0 mmol), Reaktionszeit 2 h, Ausb. 0.28 g (24%) rotviolettetes Produkt, Zers.-P. 64–66°C.

$C_{59}H_{50}O_6P_4SeV_2$ (1159.8) Ber. C 61.10 H 4.35 Gef. C 59.30 H 5.65

μ -Sulfido-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom] (4): Darstellung analog aus $Na[Cr(CO)_3-(C_5H_5)]^{16}$ (0.45 g, 2.0 mmol) und Na_2S (2.0 mmol) und anschließendem Ansäuern mit 1 M H_2SO_4 bis pH 3, Reaktionszeit 12 h, Ausb. 0.185 g (49%).

Analog mit Na_2SO_3 (2.0 mmol), pH 3, 12 h, Ausb. 0.21 g (55%). Dunkelgrünes Pulver.

μ -Selenido-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom] (5): Darstellung aus $Na[Cr(CO)_3(C_5H_5)]$ (0.99 g, 4.42 mmol) und Na_2Se (0.55 g, 4.42 mmol), Ansäuern mit 1 M H_2SO_4 bis pH 5, Reaktionszeit 2 h, Ausb. 0.53 g (56%) dunkelbraunes Pulver, Zers.-P. 137–139°C. – IR (THF): νCO 2006 (m), 1972 (vs) und 1932.5 cm^{-1} (s).

$C_{14}H_{10}Cr_2O_4Se$ (425.2) Ber. C 39.55 H 2.37 Gef. C 35.52 H 2.49

μ -Tellurido-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)chrom] (6): Darstellung aus $Na[Cr(CO)_3-(C_5H_5)]$ (0.98 g, 4.37 mmol) und TeO_2 (0.70 g, 4.37 mmol), Ansäuern mit 1 M H_2SO_4 bis pH 4, Reaktionszeit 6 h, Ausb. 0.44 g (43%).

Analog aus $Na[Cr(CO)_3(C_5H_5)]$ (0.88 g, 3.93 mmol) und TeO_2 (0.63 g, 3.93 mmol, gelöst mit NaOH als Na_2TeO_3), Reaktionszeit 3 h, Ausb. 0.53 g (57%), braungrünes Kristallpulver, Zers.-P. 154–156°C. – IR (THF): νCO 2054 (m), 2005 (m), 1975 (w), 1947.5 (sh) und 1930 cm^{-1} (vs).

$C_{16}H_{10}Cr_2O_6Te$ (529.9) Ber. C 36.27 H 1.90 Gef. C 37.41 H 4.32

Tab. 3. Atomlagen mit Standardabweichungen und äquivalente Temperaturfaktoren von (μ -Se)- $[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (2) (ohne Atomlagen der Toluol-Moleküle).

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Se	0,0	0,0	0,5	0,049(2)	C(12)	-0,0875(17)	0,1766(15)	-0,0371(12)	0,099(22)
V	0,0055(2)	0,1173(2)	0,3513(2)	0,047(2)	C(13)	0,0204(20)	0,1101(15)	-0,0095(12)	0,107(25)
P(1)	0,0335(3)	0,2329(3)	0,1674(3)	0,050(4)	C(14)	0,1320(17)	0,0823(12)	-0,0758(11)	0,088(20)
P(2)	0,1755(3)	0,1669(3)	0,3678(2)	0,048(3)	C(15)	0,1376(14)	0,1178(12)	0,0093(10)	0,079(17)
C(1)	-0,1290(13)	0,0991(11)	0,3166(10)	0,069(16)	C(16)	0,1922(11)	0,2277(11)	0,1639(9)	0,060(14)
C(1)	-0,2086(10)	0,0864(10)	0,2990(8)	0,113(15)	C(17)	0,2039(11)	0,2618(10)	0,2559(9)	0,062(14)
C(2)	-0,1246(12)	0,2575(12)	0,4205(10)	0,064(15)	C(18)	0,1458(11)	0,2557(10)	0,4695(9)	0,052(13)
C(2)	-0,2036(11)	0,3324(10)	0,4635(9)	0,101(15)	C(19)	0,0876(13)	0,2301(12)	0,5633(10)	0,079(17)
C(3)	0,1217(12)	-0,0219(10)	0,2766(9)	0,056(14)	C(20)	0,0602(15)	0,2977(16)	0,6428(10)	0,092(21)
C(3)	0,1834(11)	-0,1029(9)	0,2336(8)	0,099(14)	C(21)	0,0942(15)	0,3896(14)	0,6222(12)	0,087(20)
C(4)	-0,0689(12)	0,3924(10)	0,1764(8)	0,054(13)	C(22)	0,1514(17)	0,4183(13)	0,5312(13)	0,103(22)
C(5)	-0,0197(13)	0,4766(11)	0,1271(9)	0,063(15)	C(23)	0,1815(14)	0,3503(12)	0,4534(10)	0,080(17)
C(6)	-0,0981(16)	0,5927(14)	0,1220(11)	0,087(21)	C(24)	0,3355(11)	0,0485(11)	0,3736(8)	0,054(13)
C(7)	-0,2249(19)	0,6310(13)	0,1569(12)	0,089(22)	C(25)	0,3466(12)	-0,0667(11)	0,3941(10)	0,067(15)
C(8)	-0,2761(13)	0,5512(16)	0,2045(13)	0,085(21)	C(26)	0,4660(16)	-0,1585(13)	0,3973(14)	0,095(22)
C(9)	-0,1974(13)	0,4304(13)	0,2143(10)	0,075(17)	C(27)	0,5684(15)	-0,1356(16)	0,3891(12)	0,089(22)
C(10)	0,0284(12)	0,1840(11)	0,0745(9)	0,059(14)	C(28)	0,5564(12)	-0,0206(16)	0,3604(12)	0,087(20)
C(11)	-0,0856(13)	0,2118(12)	0,0513(10)	0,073(17)	C(29)	0,4382(13)	0,0698(12)	0,3623(11)	0,076(17)

Tab. 4. Atomlagen (ohne H-Atome) mit Standardabweichungen und äquivalente Temperaturfaktoren von (μ -Te) $[\text{V}(\text{CO})_3(\text{dppe})]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (3). $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} (U_{11} + U_{22} + U_{33})$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Te	0,3083(1)	0,2731(1)	0,4936(1)	0,0674(6)	C(125)	0,4646(10)	0,0718(14)	0,4165(8)	0,064(15)
V(11)	0,2992(1)	0,2228(2)	0,3854(1)	0,0565(18)	C(126)	0,3250(13)	0,0400(20)	0,4266(10)	0,094(20)
V(21)	0,2878(2)	0,3226(2)	0,5997(1)	0,0525(18)	C(127)	0,3412(10)	-0,0530(23)	0,4178(9)	0,088(19)
P(11)	0,2995(2)	0,1882(3)	0,2757(2)	0,0549(30)	C(128)	0,4943(14)	-0,1204(19)	0,4040(10)	0,097(20)
P(12)	0,3310(2)	0,0506(3)	0,3901(2)	0,0543(30)	C(129)	0,4305(11)	-0,0900(14)	0,3532(8)	0,075(16)
P(21)	0,2576(2)	0,3666(3)	0,7017(2)	0,0508(28)	C(24)	0,3229(6)	0,3521(13)	0,7616(6)	0,052(12)
P(22)	0,2856(2)	0,5003(3)	0,5897(2)	0,0510(29)	C(25)	0,3518(9)	0,2701(17)	0,7703(8)	0,073(14)
C(11)	0,2574(10)	0,3417(14)	0,3642(6)	0,077(12)	C(26)	0,4038(12)	0,2634(22)	0,8146(11)	0,106(20)
C(11)	0,2296(8)	0,4122(10)	0,3505(5)	0,051(9)	C(27)	0,4221(15)	0,3435(27)	0,8482(11)	0,124(25)
C(12)	0,2124(11)	0,1676(13)	0,3973(8)	0,076(15)	C(28)	0,3962(13)	0,4291(24)	0,8393(13)	0,131(25)
C(12)	0,1620(6)	0,1358(12)	0,4041(8)	0,125(15)	C(29)	0,3463(11)	0,4371(15)	0,7979(5)	0,092(17)
C(13)	0,3837(10)	0,2643(14)	0,3725(7)	0,073(12)	C(210)	0,1902(9)	0,3114(13)	0,7390(8)	0,063(13)
C(13)	0,4318(8)	0,3188(12)	0,3627(7)	0,113(12)	C(211)	0,1733(10)	0,3348(16)	0,7945(9)	0,083(16)
C(21)	0,2847(9)	0,1901(13)	0,6254(7)	0,069(12)	C(212)	0,1221(13)	0,2910(22)	0,8194(12)	0,117(24)
C(21)	0,2812(7)	0,1102(9)	0,6425(6)	0,101(9)	C(213)	0,0940(12)	0,2261(22)	0,7911(15)	0,113(25)
C(22)	0,3804(11)	0,3192(12)	0,6295(8)	0,072(14)	C(214)	0,1016(11)	0,1984(17)	0,7376(13)	0,072(19)
C(22)	0,4333(7)	0,3175(11)	0,6491(7)	0,114(13)	C(215)	0,1534(10)	0,2399(16)	0,7095(11)	0,078(16)
C(23)	0,1965(12)	0,3222(13)	0,5746(8)	0,078(15)	C(216)	0,2341(8)	0,4950(11)	0,7004(7)	0,052(12)
C(23)	0,1426(7)	0,3261(11)	0,5597(7)	0,106(12)	C(217)	0,2793(9)	0,5516(12)	0,6638(6)	0,053(12)
C(24)	0,2244(9)	0,1765(12)	0,2306(8)	0,064(14)	C(218)	0,3517(9)	0,5703(13)	0,5574(6)	0,050(12)
C(15)	0,2249(13)	0,1459(16)	0,1703(10)	0,095(19)	C(219)	0,3426(12)	0,6624(16)	0,5353(9)	0,081(17)
C(16)	0,1671(14)	0,1349(20)	0,1358(12)	0,132(25)	C(220)	0,3963(15)	0,7116(19)	0,5171(10)	0,105(21)
C(17)	0,1091(14)	0,1509(18)	0,1564(12)	0,101(21)	C(221)	0,4558(14)	0,6797(26)	0,5197(11)	0,116(25)
C(17)	0,1065(11)	0,1847(16)	0,2146(12)	0,078(20)	C(222)	0,4657(14)	0,5935(24)	0,5422(13)	0,116(24)
C(19)	0,1653(10)	0,2007(13)	0,2301(9)	0,074(16)	C(223)	0,4147(12)	0,5394(15)	0,5599(10)	0,091(19)
C(110)	0,3492(9)	0,2645(13)	0,2309(7)	0,058(13)	C(224)	0,2156(8)	0,5514(11)	0,5447(7)	0,048(12)
C(111)	0,3401(10)	0,3611(17)	0,2332(8)	0,074(15)	C(225)	0,1716(11)	0,6085(14)	0,5673(8)	0,071(15)
C(112)	0,3796(12)	0,4240(16)	0,2032(10)	0,095(19)	C(226)	0,1186(10)	0,6453(13)	0,5312(11)	0,078(16)
C(113)	0,4249(11)	0,3904(20)	0,1644(9)	0,095(19)	C(227)	0,1132(11)	0,6216(15)	0,4732(11)	0,083(17)
C(114)	0,4351(11)	0,2930(18)	0,1617(10)	0,094(18)	C(228)	0,1546(10)	0,5612(14)	0,4439(10)	0,079(15)
C(115)	0,3955(10)	0,2337(17)	0,1945(9)	0,089(17)	C(229)	0,2064(9)	0,5270(12)	0,4840(7)	0,060(13)
C(116)	0,3340(9)	0,0689(11)	0,2681(7)	0,063(14)	C(30)	0,5634(13)	0,1447(20)	0,9141(16)	0,226(12)
C(117)	0,3068(10)	0,0014(12)	0,3137(7)	0,065(14)	C(31)	0,5335(11)	0,0825(16)	0,8724(10)	0,102(7)
C(118)	0,2874(8)	-0,0294(11)	0,4419(7)	0,051(12)	C(32)	0,5479(13)	0,1009(19)	0,8187(12)	0,123(8)
C(119)	0,2882(9)	-0,0045(14)	0,5016(8)	0,070(14)	C(33)	0,5170(14)	0,0555(22)	0,7682(13)	0,151(10)
C(120)	0,2570(11)	-0,0575(14)	0,5398(11)	0,089(18)	C(34)	0,4760(13)	-0,0156(21)	0,7776(14)	0,140(10)
C(121)	0,2260(10)	-0,1393(18)	0,5210(11)	0,086(19)	C(35)	0,4619(13)	-0,0418(20)	0,8370(11)	0,123(8)
C(122)	0,2208(9)	-0,1660(14)	0,4632(12)	0,086(18)	C(36)	0,4689(10)	0,0113(15)	0,8814(11)	0,099(7)
C(123)	0,2537(9)	-0,1104(14)	0,4232(8)	0,070(14)	C(30) - C(36): Toluol-Molekül				
C(124)	0,4150(8)	0,0098(13)	0,4023(7)	0,055(12)					

*Röntgenographische Untersuchungen*¹⁷⁾

Röntgenstrukturanalyse von 2: Der Komplex kristallisiert aus einer halbkonzentrierten Toluol/Hexan-Lösung (1 : 1) bei Abkühlen auf -30°C . Einkristalle wurden unter N_2 in Kapillaren eingeschmolzen.

Kristalldaten: $\text{C}_{79}\text{H}_{72}\text{O}_6\text{P}_4\text{SeV}_2$, triklone Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1213.5(9)$, $b = 1268.2(11)$, $c = 1396.2(10)$ pm, $\alpha = 78.27(7)^{\circ}$, $\beta = 73.90(6)^{\circ}$, $\gamma = 63.69(5)^{\circ}$, $V = 1842.5 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 1$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.282$ g $\cdot$ cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 8.67$ cm⁻¹.

Die Vermessung eines Kristalls ($0.3 \times 0.12 \times 0.5$ mm) auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer (Mo-K α) bis $\Theta = 22.5^{\circ}$ ergab 2660 signifikante [$F > 4\sigma(F)$] und symmetrieunabhängige Reflexe (5116 gemessen). Die Struktur wurde mittels Direktmethoden¹⁸⁾ gelöst und bis $R = 0.069$ verfeinert (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren). Die fehlgeordneten Toluol-Moleküle wurden unter Annahme idealer Geometrie ohne H-Lagen verfeinert¹⁷⁾.

Röntgenstrukturanalyse von 3: Geeignete Kristalle konnten in analoger Weise aus Toluol/Hexan (1 : 1) erst nach zahlreichen Versuchen erhalten werden.

Kristalldaten: $\text{C}_{65}\text{H}_{56}\text{O}_6\text{P}_4\text{TeV}_2$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 2084.8(28)$, $b = 1401.3(21)$, $c = 2230.0(11)$ pm, $\beta = 93.15(8)^{\circ}$, $V = 6504.7 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.314$ gcm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 7.98$ cm⁻¹.

Ein Kristall ($0.3 \times 0.15 \times 0.6$ mm) ergab im Bereich $1.5^{\circ} > \Theta > 22.5^{\circ}$ von insgesamt 6693 vermessenen 3580 signifikante [$F > 4\sigma(F)$] und symmetrieunabhängige Reflexe. Mit Hilfe der Patterson-Methode konnten zuerst die Te-Lagen ermittelt werden. Differenz-Fourier- und LSQ-Rechnungen lieferten die übrigen Atomlagen bis $R = 0.072$ (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren). Tab. 4 enthält die Atomparameter.

- 1) E. Weiss, J. Schiemann, P. Hübener und N. Albrecht, Abstracts of the Internat. Conference on Coordination Chemistry, Boulder, Colorado 1984.
- 2) J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, Angew. Chem. **95**, 1021 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 980 (1983).
- 3) N. M. Kostić und R. F. Fenske, J. Organomet. Chem. **233**, 337 (1982).
- 4) T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem. **18**, 3543 (1979).
- 5) C. Mealli und L. Sacconi, Inorg. Chem. **21**, 2870 (1982), und dort zit. Lit.
- 6) W. A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, J. Organomet. Chem. **265**, C1 (1984).
- 7) M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, Angew. Chem. **95**, 46 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 59 (1983).
- 8) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler und B. Balbach, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1984**, 686.
- 9) W. Gäde und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **213**, 451 (1981).
- 10) D. Melzer und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **263**, 67 (1984).
- 11) M. Sato, K. M. Miller, J. H. Enemark, C. E. Strouse und K. P. Callahan, Inorg. Chem. **20**, 3571 (1981).
- 12) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler und T. Zahn, J. Organomet. Chem. **273**, 221 (1984).
- 13) N. Albrecht, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1984.
- 14) Die ergiebigste Darstellungsmethode für **4** beruht auf der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)]_2$ mit S_8 : L. Y. Goh, T. W. Hambley und G. B. Robertson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1458.
- 15) A. Davidson und J. E. Ellis, J. Organomet. Chem. **31**, 239 (1971).
- 16) U. Behrens und F. Edelman, J. Organomet. Chem. **263**, 179 (1984).
- 17) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51165, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 18) G. Sheldrick, SHELX Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.

[360/84]