

## WALTER HIEBER und THOMAS KRUCK

### Tellurorganyl-haltige Metallcarbonyle<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 28. Februar 1962)

Diphenyltellur verhält sich gegenüber Chromcarbonyl indifferent, hingegen entsteht mit Mangancarbonyl der diamagnetische zweikernige Komplex  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$ . Die Carbonylhalogenide von Eisen und Mangan reagieren mit Tellurdiarylen (L) unter Bildung der unpolaren, diamagnetischen Mono- bzw. Disubstitutions-Verbindungen  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}(\text{Hal})_2$  und  $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{Hal}$  (Hal = Cl, Br und J); Tellurdialkyle gehen keine derartigen Substitutionsreaktionen ein. Durch die Verbindungen  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{Fe}(\text{NO})_2\text{COTe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  wird die Reihe der substituierten Metallnitrosylcarbonyle systematisch ergänzt. Eisentetracarbonyl liefert mit Diphenyltellur die diamagnetische Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , mit Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-ditellurid erhält man den dimeren Komplex  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{TeC}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p)]_2$ . Die Umsetzung von Diphenyltellur mit Dikobaltoctacarbonyl führt zu einem paramagnetischen Dikobaltpentacarbonyltellurid,  $[\text{Co}_2\text{Te}(\text{CO})_5]_n$ , mit Nickelcarbonyl hingegen tritt lediglich Zersetzung ein. Die Struktur der Verbindungen wird auf Grund ihres IR-Spektrums sowie ihrer Suszeptibilitäten und Dipolmomente diskutiert.

Schwefel und Selen gehen als solche, unter Bildung von Carbonylsulfiden und -seleniden, oder in Verbindung mit organischen Resten, als Thiophenol, Alkyl- bzw. Arylselenid, Reaktionen mit Metallcarbonylen ein. Es würde nun in der 6. Gruppe ein *neutraler Komplexligand* der Formel  $\text{XR}_2$  (X = S, Se, Te; R = organ. Rest), speziell *Diphenyltellur*,  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , neben einigen anderen Tellurorganylen auf sein Verhalten gegenüber Metallcarbonylen untersucht, besonders hinsichtlich seiner Fähigkeit, ähnlich wie häufig Isonitrile, Phosphine, u. a. *Substitutionsreaktionen* einzugehen.

Komplexe mit *Tellurorganylen als Liganden* sind speziell von Platin(II)-halogeniden bekannt. K. A. JENSEN<sup>2)</sup> und E. CH. FRITZMANN<sup>3)</sup> gelang die Darstellung der *cis*-konfigurierten Verbindungen  $\text{Pt}(\text{TeR}_2)\text{X}_2$  (R =  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ). Phosphine, Arsine und Stibine besitzen je *ein* freies Elektronenpaar, Tellur in den „Tellurinen“  $\text{TeR}_2$  *zwei* Elektronenpaare am Zentralatom. Frühere Arbeiten wie auch eigene Untersuchungen zeigen, daß diese Tellurorganyle nur als *koordinativ einzählige Liganden* auftreten.

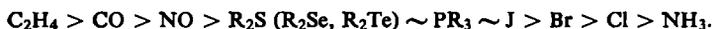
Im Gegensatz zu  $\text{NH}_3$  und den reinen Aminen, die einen nur relativ schwachen *trans-Effekt* aufweisen, zeichnen sich die Tellurorganyle, ebenso wie S-, Se-, P-, As-

<sup>1)</sup> 124. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 123. Mitteil.: W. HIEBER und H. BEUTNER, Z. anorg. allg. Chem. [1962], im Erscheinen.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 231, 365 [1937].

<sup>3)</sup> J. russ. physik.-chem. Ges. 47, 588 [1915]; Z. anorg. allg. Chem. 133, 119, 131 [1924].

und Sb-haltige Verbindungen, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, CO und NO durch einen *trans*-Effekt aus, der noch wesentlich stärker ist als der der Halogene. In der von J. CHATT und A. A. WILLIAMS<sup>4)</sup> aufgestellten, nur für einen qualitativen Vergleich brauchbaren Reihe nach dem abnehmenden *trans*-Effekt lassen sich die Tellurorganyle zwischen PR<sub>3</sub> und R<sub>2</sub>S einordnen:



Neuere Untersuchungen zeigen, daß es — abweichend von der bisherigen Definition — richtiger ist, den *trans*-Effekt zu definieren als die Fähigkeit eines Liganden, *Substitutionen zu dirigieren*. Infolgedessen wird bei einer *Disubstitution von Metallcarbonylen durch Tellurorganyle* das stärker *trans*-dirigierende Kohlenoxid und nicht das zuerst eingetretene Tellurorganyl-Molekül bestimmend für die Stellung der beiden Te-haltigen Liganden zueinander sein.

Tellurorganyle, speziell die Tellurdiaryle, gehören zu denjenigen neutralen Liganden, die durch eine *mesomere Doppelbindung* an das Metallatom (Me) gebunden werden können entspr.

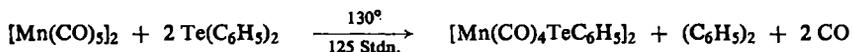


Ebenso wie bei den Verbindungen mit dreiwertigem Phosphor und seinen Homologen ergibt sich auch hier die Möglichkeit, die aufgefüllten, nicht bastardisierten 3d-Elektronen des Übergangsmetalls im Metallcarbonyl in die unbesetzten d-Orbitale des Tellurs einzubauen. Besonders groß ist der Anteil dieser dativen Bindung, wenn an das Telluratom elektronenanziehende Reste — wie z. B. aromatische Kerne — gebunden sind.

## I. TELLURORGANYL-HALTIGE MANGANCARBONYLE

### A. Reaktion von Mangancarbonyl mit Tellurdiphenyl

Während Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und seiner Homologen substituierend auf Mangancarbonyl einwirken<sup>5)</sup>, verläuft die Umsetzung mit Diphenyltellur in *p*-Xylol nur sehr langsam unter Freisetzung von 1 Mol CO/Mn entspr.



Die entstehende Tetracarbonyl-Verbindung entspricht denen, die bei der Reaktion von *Mangan*-<sup>6)</sup> und *Rheniumcarbonylchlorid*<sup>7)</sup> mit *Thiophenol* gebildet werden.

Das orangefarbene, sehr beständige, in indifferenten Mitteln lösliche *Di-μ-tellurphenolato-bis-[tetracarbonyl-mangan]* zeigt typisch hydrophobe Eigenschaften. Die Molekulargewichtsbestimmung in Benzol sowie der Diamagnetismus der Verbindung stehen in Einklang mit der *zweikernigen Nichtelektrolyt-Struktur* (s. u.).

Durch die Verknüpfung der beiden Mn(CO)<sub>4</sub>-Reste mittels Tellurbrücken erhält jedes Manganatom oktaedrische d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>-Konfiguration (D<sub>2h</sub>-Struktur). Damit stimmt auch das IR-Spektrum der Verbindung überein. Bei trigonal-pyramidaler Umgebung jedes

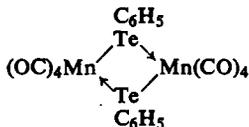
<sup>4)</sup> J. chem. Soc. [London] 1951, 3061.

<sup>5)</sup> W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 92, 1765 [1959].

<sup>6)</sup> W. HIEBER und W. SCHROPP JR., Z. Naturforsch. 14b, 460 [1959].

<sup>7)</sup> W. HIEBER und L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. 285, 205 [1956].

Telluratoms ist *cis*- oder *trans*-Stellung der Phenylreste zu diskutieren. Dielektrische Messungen<sup>8)</sup> ergaben für die Verbindung ein mit der analogen Schwefelverbindung vergleichbares *Dipolmoment*  $\mu_D = 1.45 \pm 0.09$  D. Eine eindeutige Aussage über die Lage der Phenylreste ist danach nicht möglich.

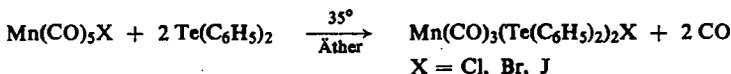


### B. Substitutionsverbindungen der Mangancarbonylhalogenide mit Tellurorganylen

In Fortführung früherer Arbeiten über die Substitution an Metallcarbonylhalogeniden<sup>6,7)</sup> wurde das Verhalten der Mangancarbonylhalogenide gegenüber einigen Tellurorganylen untersucht.

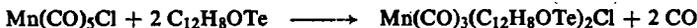
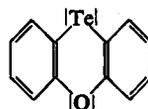
#### 1. Substitutionsverbindungen des Typs $Mn(CO)_3L_2Hal$

Während das völlig unpolare Mangancarbonyl nur unter schärferen Bedingungen mit Tellurdiphenyl reagiert, verlaufen die *Substitutionsreaktionen* der Mangancarbonylhalogenide mit Tellurdiarylen recht leicht. So führt die Umsetzung von *Mangancarbonylchlorid*, *-bromid* und *-jodid* mit einem geringen Überschuß an Diphenyltellur schon in siedendem Äther unter Entbindung von 2 Mol CO/Mn zu *disubstituierten Derivaten*:



Die Reaktionsfähigkeit der Carbonylhalogenide nimmt dabei infolge der Abnahme des polaren Charakters und der Zunahme der Bindefestigkeit der Kohlenoxid-Moleküle — festgestellt insbesondere durch Isotopenaustausch mit <sup>14</sup>C-markiertem Kohlenoxid<sup>9)</sup> — in Richtung Chlorid → Bromid → Jodid ab.

In gleicher Weise wie Diphenyltellur reagiert auch das *Phenox-tellurin* mit *Mangancarbonylchlorid* unter Bildung einer unpolar gebauten *disubstituierten Komplexverbindung*:



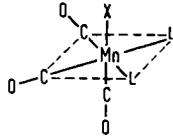
Die Tellurdiaryl-haltigen Mangancarbonylhalogenide sind, wie die entsprechenden Substitutionsverbindungen mit aromatischen N-Basen, Phosphinen und Isonitrilen, typische *Nichtelektrolyte* und zeichnen sich durch thermische *Stabilität* und *Beständigkeit* gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit aus. Wie die reinen Mangancarbonylhalogenide zeigen sie charakteristische *Farbregelmäßigkeiten*, wobei der Eintritt des Tellurorganyls in das Molekül eine Farbvertiefung mit sich bringt.

Die *Bis-[diaryltellur]-tricarbonyl-mangan(I)-halogenide* sind analog den freien Mangancarbonylhalogeniden *diamagnetisch*; es handelt sich somit um  $d^2sp^3$ -Komplexe.

<sup>8)</sup> H. TENGLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1962.

<sup>9)</sup> A. WOJCIK und F. BASOLO, J. Amer. chem. Soc. 83, 525 [1961].

Die *Infrarotabsorptionsspektren* lassen nicht eindeutig auf die Stellung der Substituenten in den disubstituierten Mangancarbonylhalogeniden schließen. Auf Grund des im Vergleich zum Kohlenoxid geringeren *trans-Effekts*<sup>10)</sup> der Halogene muß angenommen werden, daß das eintretende Diaryltellur-Molekül in *cis*-Stellung zum Halogenatom dirigiert wird. Ebenso kann nun abgeleitet werden, daß bei den Disubstitutionsverbindungen  $Mn(CO)_3L_2X$  die Substituenten X und L jeweils in *cis*-Stellung zueinander stehen (Abbild. 1).



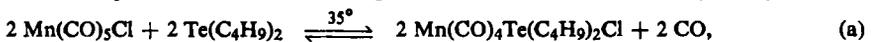
Abbild. 1. Strukturmodell für Verbindungen des Typs  $Mn(CO)_3L_2X$   
(L = Tellurdiaryl; X = Cl, Br, J)

Im Gegensatz zur Reaktion der Phosphine, Arsine und Stibine mit Mangancarbonylhalogeniden konnten bei der Umsetzung Te-haltiger Komplexliganden mit diesen Carbonylhalogeniden *keine monosubstituierten Verbindungen* des Typs  $Mn(CO)_4LX$  erhalten werden. Aber auch eine Substitution von mehr als 2 Mol CO/Mn wurde selbst unter schärferen Bedingungen *nicht* festgestellt.

## 2. Umsetzung von Di-n-butyl-tellur mit Mangancarbonylchlorid

Im Hinblick auf die leicht verlaufenden Substitutionsreaktionen des Mangancarbonyls auch mit aliphatischen und cycloaliphatischen tertiären Phosphinen wurde versucht, 1 oder 2 Mol CO im Mangancarbonylchlorid durch ein *Tellurdiälyl* zu substituieren. Bei der Umsetzung von *Mangancarbonylchlorid* mit *Di-n-butyl-tellur* in siedendem Äther (ca. 36°) konnte jedoch *kein Substitutionsprodukt* erhalten werden. Das eingesetzte Manganpentacarbonylchlorid wurde vielmehr vollständig in das dimere Mangantetracarbonylchlorid,  $[Mn(CO)_4Cl]_2$ , umgewandelt. Das Di-n-butyl-tellur kann unversehrt aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen werden.

Zur Deutung dieses Verhaltens wird folgender *Reaktionsmechanismus* vorgeschlagen:



Wie bereits erwähnt, erfolgt die Bindung der Tellurorganyle  $TeR_2$  an das zentrale Carbonylmetallatom durch eine mesomere Doppelbindung. Diese setzt sich zusammen aus einer koordinativen Bindung vom Tellur zum Metall und einer *dativ  $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindung* vom Metall zum Tellur. Je größer der Anteil des zuletzt genannten Bindungsmechanismus an der gesamten Metall-Tellur-Bindung ist, umso fester ist diese. Die Größe dieses Anteils selbst ist wiederum abhängig von der *Acceptoreigenschaft* des betreffenden Tellurorganyls, d. h. also von der Natur der Reste R. Stellt R einen elektronenanziehenden Rest dar (z. B. aromatische Kerne), so wird die dative Bindung vom Metall zum Tellur ermöglicht und stabilisiert, während bei einem Tellurdiälyl die elektronenabstoßende Wirkung der aliphatischen Reste der dativen Bindung entgegenwirkt. Der durch eine sehr schwache Acceptoreigenschaft ausgezeichnete Komplexligand Di-n-butyl-tellur tritt zunächst in geringem Maße unter Monosubstitution

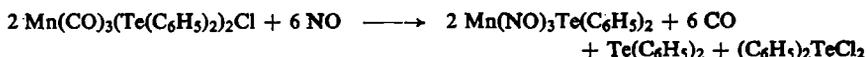
<sup>10)</sup> J. CHATT, L. A. DUNCASON und L. M. VENANCI, J. chem. Soc. [London] 1955, 4456.

in das Mangancarbonylchlorid-Molekül ein (a). Das entstehende (hypothetische) Dibutyltellur-tetracarbonyl-mangan(I)-chlorid ist aber instabil und zerfällt sofort in Di-n-butyltellur und  $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]$ , das sich zur  $\mu$ -Dichloro-Verbindung dimerisiert (b).

Nach E. W. ABEL und G. WILKINSON<sup>11)</sup> entsteht dimeres Mangantetracarbonylchlorid durch thermische Zersetzung des Manganpentacarbonylchlorids bei 120° mit nur ca. 40% Ausbeute; in Gegenwart von Di-n-butyltellur (als „Katalysator“) verläuft nun diese Reaktion bereits bei 35° in kurzer Zeit quantitativ.

### C. Trinitrosyl-diphenyltellur-mangan

Vor kurzem<sup>12)</sup> konnte das Trinitrosylcarbonylmangan,  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{CO}$ , sowie sein Substitutionsprodukt mit Triphenylphosphin,  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>13)</sup>, erhalten werden. Analog zur Darstellung des letzteren entsteht durch Einleiten von NO-Gas in eine benzolische Lösung von Bis-[diphenyltellur]-tricarbonyl-mangan(I)-chlorid bei Raumtemperatur Trinitrosyl-diphenyltellur-mangan,  $\text{Mn}(\text{NO})_3\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , gemäß



Indessen konnte die ebenfalls dunkelgrüne Verbindung infolge der ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse der Reaktionsprodukte nicht rein isoliert, sondern nur durch ihr IR-Spektrum identifiziert werden (Abs. V und Tab. 1).

## II. TELLURORGANYL-HALTIGE EISENCARBONYLE

### A. Diphenyltellur-tetracarbonyl-eisen

Die Darstellung triphenylphosphin-haltiger Eisencarbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_{5-n}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_n$  ( $n = 1$  und  $2$ ) erfolgt durch Umsetzung von Triphenylphosphin und Eisenpentacarbonyl im Autoklaven<sup>14, 15)</sup>. Bei der Umsetzung von Diphenyltellur mit Eisenpentacarbonyl konnte jedoch kein definiertes Reaktionsprodukt erhalten werden. Hingegen reagiert Diphenyltellur mit Eisentetracarbonyl in siedendem Cyclohexan (80°) ohne Gasentbindung gemäß



Das rotbraune Diphenyltellur-tetracarbonyl-eisen entsteht aber nur in geringem Umfang (ca. 25%). Wie bei den isoelektronischen Verbindungen<sup>15)</sup> des  $\text{Mn}^{-\text{I}}$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Co}^{\text{I}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  mit der Koordinationszahl 5 ist auch für das Diphenyltellur-tetracarbonyl-mangan eine trigonal-bipyramidale ( $\text{dsp}^3$ ) Struktur anzunehmen.

### B. Über eine Tricarbonyleisenverbindung des Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{X}]_2$



Bringt man Tetracarbonylferrat (–II) mit Polysulfid bzw. einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Se}_x$  zur Reaktion<sup>16)</sup>, so entstehen zweikernige Dieisen-hexacarbonyl-dichalkogenide,

<sup>11)</sup> J. chem. Soc. [London] 1959, 1501.

<sup>12)</sup> C. G. BARRACLOUGH und J. LEWIS, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 81.

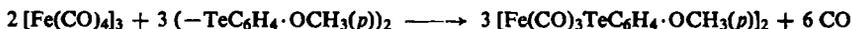
<sup>13)</sup> W. HIEBER, W. BECK und H. TENGLER, Z. Naturforsch. 15b, 411 [1960].

<sup>14)</sup> W. REPPE und J. SHWEKENDIEK, Liebigs Ann. Chem. 560, 109 [1948]. Nach A. ZEIDLER (unveröff.) auch drucklos aus Eisentetracarbonyl und Triphenylphosphin in organischen Mitteln.

<sup>15)</sup> F. A. COTTON und R. V. PARISH, J. chem. Soc. [London] 1960, 1440.

<sup>16)</sup> W. HIEBER und J. GRUBER, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 [1958].

denen sich die Tellurverbindung  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{TeC}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p)]_2$  anschließt. Sie wird ähnlich wie die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{XR}]_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) durch Umsetzung von *Eisentetracarbonyl* mit *Bis-[p-methoxy-phenyl]-ditellurid* in siedendem Benzol dargestellt:

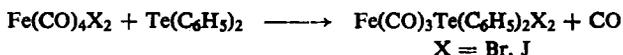


Die rotbraune Substanz ist außerordentlich stabil. Ihr *Diamagnetismus* kann nur durch Spinkopplung der ungepaarten Elektronen des Eisens unter Ausbildung einer Fe—Fe-Bindung erklärt werden. Damit erreicht das zentrale Fe-Atom die Elektronenkonfiguration des Kryptons, wenn jeder  $\text{TeC}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3(p)$ -Rest eine koordinative und eine kovalente Bindung betätigt. Das Auftreten von 4 C—O-Valenzfrequenzen sowie das *große elektrische Moment* von  $\mu_D = 4.06 \pm 0.07 \text{ D}$  lassen auf eine *Struktur ohne Symmetriezentrum* schließen. Man kann hier — wie für  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_2\text{H}_5]_2$  —

ein Modell mit Chalkogenbrücken und nicht planarer -Anordnung annehmen<sup>17)</sup>. Für das Te-Atom darf auf eine trigonal-pyramidale Umgebung ( $p^3$ ) geschlossen werden.

### C. Diphenyltellur-haltige Eisencarbonylhalogenide

Im Anschluß an frühere Arbeiten über Substitutionsreaktionen der Eisentetracarbonylhalogenide mit Aminen<sup>18)</sup>, Isonitrilen<sup>19)</sup> und Derivaten des dreiwertigen Phosphors sowie seiner Homologen<sup>20)</sup> konnte gezeigt werden, daß auch das Diphenyltellur zu einem teilweisen Ersatz des Kohlenoxids in Eisencarbonylhalogeniden befähigt ist. Die Umsetzung zwischen *Diphenyltellur* und *Eisencarbonylbromid* bzw. *-jodid* geht bereits unterhalb Raumtemperatur unter Entbindung von 1 Mol CO/Fe vor sich und führt jeweils zum *Diphenyltellur-tricarbonyl-eisen(II)-halogenid*:



Der Eintritt des Diphenyltellurs ist mit einer erheblichen Farbvertiefung verbunden. Die gut kristallisierten, schwarzbraunen (Jodid) bis rotbraunen (Bromid) Monosubstitutionsprodukte sind durch eine verhältnismäßig große *thermische* und *chemische Beständigkeit* ausgezeichnet, die bei weitem diejenige der unsubstituierten Carbonylhalogenide übertrifft. Die Nichtelektrolyt-Verbindungen sind typisch unpolar, löslich in indifferenten Mitteln und hydrophob.

IR-spektroskopische Daten ermöglichen keine eindeutige Aussage über die *Struktur*. Es können zwei Modelle diskutiert werden (Abbild. 2). Durch *Dipolmessungen*<sup>21)</sup> konnte gezeigt werden, daß sich die beiden Jodatome im oktaedrischen Durchdringungskomplex  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$  in *cis*-Stellung befinden. Auf Grund der stärker *trans*-diri-

<sup>17)</sup> W. HIEBER und W. BECK, Z. anorg. allg. Chem. 305, 265 [1960] und die dort zit. Lit.

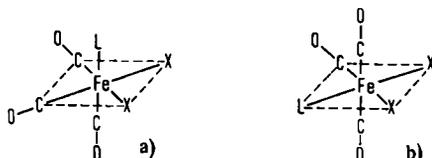
<sup>18)</sup> W. HIEBER und G. BADER, Z. anorg. allg. Chem. 190, 193 [1930].

<sup>19)</sup> W. HIEBER und D. v. PIGENOT, Chem. Ber. 89, 193, 610 [1956].

<sup>20)</sup> W. HIEBER und A. THALHOFER, Angew. Chem. 68, 679 [1956]; Dissertat. A. THALHOFER, Techn. Hochschule München 1957.

<sup>21)</sup> W. HIEBER und E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 [1956].

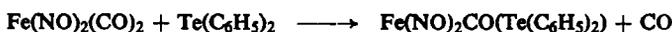
girenden Wirkung des Kohlenoxids wird das substituierende Diphenyltellur-Molekül in *cis-Stellung* zu jedem der beiden Halogenatome eintreten, entspr. der Struktur Abbild. 2a).



Abbild. 2. Strukturmodelle von  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{X}_2$ -Verbindungen

#### D. Diphenyltellur-eisennitrosylcarbonyl

Die Reaktion des *Eisennitrosylcarbonyls* mit *Diphenyltellur* in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur verläuft weit weniger heftig als die mit Triphenylphosphin und führt unter Substitution von 1 Mol CO/Fe zum granatroten *Diphenyltellur-eisennitrosylcarbonyl*:



Der Eintritt des Diphenyltellurs in das Eisennitrosylcarbonyl-Molekül bewirkt eine merkliche Stabilitätserhöhung dieser Verbindung. Die hydrophobe, in organischen Mitteln leicht lösliche Substanz zersetzt sich an der Luft nur langsam. Ähnliche Substitutionsreaktionen des Eisennitrosylcarbonyls wurden gegenüber Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und seiner Homologen<sup>20)</sup> und Isonitrilen<sup>19)</sup> festgestellt.

### III. UMSETZUNG VON DIKOBALTOCTACARBONYL MIT DIPHENYLTELLUR

Bei der Umsetzung von *Dikobaltoctacarbonyl* mit *Diphenyltellur* entsteht in polaren (z. B. Aceton) wie in unpolaren (z. B. Benzol) Mitteln bei ca. 20° unter heftiger CO-Entbindung *Dikobaltpentacarbonyltellurid*:



Die äußerst beständige, in graphitähnlichen Blättchen kristallisierende Substanz ist in den üblichen Mitteln praktisch unlöslich. Wahrscheinlich ist sie *dimer* oder sogar *polymer*.

In Fortführung der Versuche zur Darstellung von Carbonylchalkogeniden<sup>16)</sup> — speziell Kobaltcarbonylchalkogeniden — wurde gefunden, daß bei der Oxydation einer Tetracarbonylkobaltat-Lösung mit Sulfit, Selenit und Tellurit ebenfalls Verbindungen  $[\text{Co}_2\text{X}(\text{CO})_5]_n$  (X = S, Se und Te) entstehen. Außerdem erhielten L. MARKÓ, G. BOR und G. ALMÁSY<sup>22)</sup> bei der Umsetzung von *Dikobaltoctacarbonyl* mit *elementarem Schwefel* in n-Heptan dieselbe Verbindung (X = S), die in Aussehen und Eigenschaften völlig dem *Dikobaltpentacarbonyltellurid* gleicht. Auch die IR-Spektren beider Substanzen stimmen weitgehend überein.

Bezüglich der *Struktur* des *Dikobaltpentacarbonyltellurids*  $[\text{Co}_2\text{Te}(\text{CO})_5]_n$  können noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden. Für  $n = 2$ , entsprechend

<sup>22)</sup> Chem. Ber. 94, 847 [1961].

[Co<sub>4</sub>Te<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>], ließe sich rein formal ein Strukturmodell ableiten, wie es CORRADINI und ERCOLI<sup>23)</sup> für das tetramere Kobalttricarbonyl, Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, vorschlagen, indem zwei brückenartig gebundene CO-Gruppen der Basisfläche durch Telluratome ersetzt werden. Der experimentell ermittelte Paramagnetismus der Verbindung steht jedoch in Widerspruch zu dem auf Grund dieses Modells zu erwartenden Diamagnetismus.

#### IV. UMSETZUNG VON CHROM- UND NICKELCARBONYL MIT DIPHENYLTELLUR<sup>24)</sup>

Während die Hexacarbonyle der Chromgruppe — wenn auch bereits unter schärferen Bedingungen — mit Triphenylphosphin echte Mono- und Disubstitutionsprodukte<sup>25)</sup> liefern, konnte bei der Einwirkung von *Diphenyltellur* auf *Chromcarbonyl* auch nach tagelangem Erhitzen auf 125° keine Reaktion festgestellt werden.

Auch das *Nickelcarbonyl* bildet mit Triphenylphosphin ein Mono- und Disubstitutionsprodukt<sup>14,26)</sup>, mit *Diphenyltellur* tritt beim Erwärmen lediglich Zersetzung unter Abscheidung eines metallisch glänzenden Niederschlages aus Nickel und Tellur ein.

#### V. INFRAROT-SPEKTREN (VON W. BECK)

Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren verschiedenartiger Substitutionsprodukte der Metallcarbonyle mit Tellurorganylanen eine gegenüber den Stammverbindungen erhebliche *Verschiebung* der C—O- bzw. N—O-Valenzschwingungen nach niedrigeren Frequenzen (vgl. Tab. 1). Dies kann auf die *im Vergleich zum Kohlenoxid* verminderte Tendenz des Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten zur Ausbildung von Me—Te-Doppelbindungsstrukturen (Me = Metall) zurückgeführt werden. Indessen läßt ein *Vergleich mit phosphinsubstituierten Metallcarbonylen* von jeweils gleichem Bautyp darauf schließen, daß dative π-Bindungen vom Metall zum Tellur (d<sub>π</sub>-d<sub>π</sub>) bzw. vom Metall in antibindende π-Orbitale des Aromaten durchaus möglich sind. Die tellurdiphenyl-haltigen Carbonyle weisen sogar stets eine etwas höhere C—O-Valenzfrequenz auf. Jedoch kann hieraus nicht eindeutig eine größere Stabilität dieser Tellurorganyl-haltigen Metallcarbonyle abgeleitet werden<sup>27)</sup>.

Bei den Verbindungen Mn(CO)<sub>3</sub>(Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>X (X = Halogen) wäre zu erwarten, daß mit steigender Elektronegativität des Halogens auch die CO-Valenzfrequenzen zunehmen. Zu beobachten ist hingegen ein — wenn auch nur kleiner — entgegen gerichteter Effekt. Das IR-Absorptionsspektrum der in CCl<sub>4</sub> gelösten Verbindung [Mn(CO)<sub>4</sub>TeC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> zeigt wie die analoge Schwefelverbindung [Mn(CO)<sub>4</sub>SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub><sup>28)</sup> vier intensive Banden im Bereich endständiger CO-Valenzschwingungen. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen einer für das angenommene Modell der Punktgruppe D<sub>2h</sub> durchgeführten Schwingungsanalyse<sup>28)</sup> überein.

<sup>23)</sup> P. CORRADINI und R. ERCOLI, XVII. Int. Kongreß für Reine und Angew. Chemie, München 1959, Bd. I, S. 25. — F. A. COTTON und R. R. MONCHAMP, J. chem. Soc. [London] 1960, 1882, Abb. 4 S. 1883.

<sup>24)</sup> Versuche hierzu siehe Dissertat. TH. KRUCK, Techn. Hochschule München 1961.

<sup>25)</sup> W. HIEBER und J. PETERHANS, Z. Naturforsch. 14b, 462 [1959]; C. N. MATTHEWS, T. H. A. MAGGEE und J. H. WOTIZ, J. Amer. chem. Soc. 81, 2273 [1959].

<sup>26)</sup> J. D. ROSE und F. S. STATHAM, J. chem. Soc. [London] 1950, 69; L. S. MERIWETHER und M. L. FIENE, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 [1959].

<sup>27)</sup> J. CHATT und F. HART, J. chem. Soc. [London] 1960, 1378.

<sup>28)</sup> W. BECK, Dissertat. Techn. Hochschule München 1959.

Tab. 1. Frequenz- und Intensitätsangaben der IR-Absorptionsspektren im 5- $\mu$ -Bereich von Tellurorganyl-haltigen Metallcarbonylen

Verbindung	Zustand	$\nu_{C-O}$ [ $cm^{-1}$ ]*)	$\nu_{N-O}$ [ $cm^{-1}$ ]*)
$Mn(NO)_3CO$	Lösung in $C_6H_{12}$ **)	2088 ss	1823 m, 1734 ss
$Mn(NO)_3Te(C_6H_5)_2$	Lösung in THF **)		1794 m, 1703 ss
$Mn(NO)_3P(C_6H_5)_3$	Lösung in $C_6H_{12}$		1780 m, 1697 ss
$Fe(NO)_2(CO)_2$	Lösung in $C_6H_{12}$	2037 ss, 2002 ss	1813 ss, 1767 ss
$Fe(NO)_2CO(Te(C_6H_5)_2)$	Lösung in $C_6H_{12}$	2012 ss	1764 ss, 1727 ss
$Fe(NO)_2CO(P(C_6H_5)_3)$	fest in KBr	2006 ss	1757 ss, 1716 ss
$Fe(CO)_4Te(C_6H_5)_2$	Lösung in THF	2096 s, 2030 ss, 2000 ss, 1968 m	
$Fe(CO)_4I_2$	fest in KBr	2133 s, 2086 ss(b)	
$Fe(CO)_3Te(C_6H_5)_2I_2$	fest in KBr	2088 ss, 2042 ss, 2027 ss	
$Fe(CO)_3P(C_6H_5)_2I_2$	fest in KBr	2079 ss, 2038 w, 2023 ss	
$Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)Cl$	fest in KBr	2013 ss, 1955 ss, 1919 ss	
$Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)Br$	fest in KBr	2016 ss, 1957 ss, 1920 ss	
$Mn(CO)_3(Te(C_6H_5)_2)I_2$	fest in KBr	2024 ss, 1963 ss, 1916 ss	
$Mn(CO)_3(C_{12}H_8OTe)_2Cl$	fest in KBr	2018 ss, 1950 ss, 1911 ss	
$[Fe(CO)_3TeC_6H_4 \cdot OCH_3(\rho)]_2$	Lösung in $C_6H_{12}$	2062 s, 2026 ss, 1996 ss, 1988 ss	
$[Fe(CO)_3SC_6H_5]_2$	Lösung in THF	2073 s, 2038 ss, 2003 ss, 1957 w	
$[Mn(CO)_4TeC_6H_5]_2$	Lösung in THF	2056 s, 2006 ss, 1996 ss, 1965 s, 1933 ww	
$[Mn(CO)_4SC_6H_5]_2$	Lösung in THF	2079 ss, 2022 ss, 2006 ss, 1970 ss	
$[Co_2Te(\overset{\cdot\cdot}{\curvearrowright})_3]n$	fest in KBr	2068 s, 2027 ss, 1994 ss, 1859 ww, 1841 ss, 1810 ww	

\*) s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit.

\*\*)  $C_6H_{12}$  = Cyclohexan, THF = Tetrahydrofuran.

Während bei der Triphenylphosphin-substituierten Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  nur drei  $\nu_{\text{C-O}}$  erscheinen<sup>29)</sup> und demnach eine trigonal bipyramidale Struktur ( $\text{C}_{3v}$  mit Triphenylphosphin als Punktmasse) vorliegt, treten im Spektrum der Substanz  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  vier Absorptionen auf, die als CO-Valenzschwingungen bezeichnet werden können. Offensichtlich kann hier der Einfluß des  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Liganden auf die Gesamtsymmetrie des Moleküls nicht mehr vernachlässigt werden, so daß infolge der Symmetrie-Erniedrigung eine Aufspaltung der entarteten Schwingung der Rasse E erfolgt.

Das IR-Spektrum von  $[\text{Co}_2\text{Te}(\text{CO})_5]_n$  (vgl. Tab. 1) ist identisch mit dem IR-Spektrum einer schon früher durch Einwirkung von Tellurit auf eine Tetracarbonylkobaltatlösung erhaltenen Substanz. Bemerkenswert ist, daß die Verbindung CO-Brücken enthält (Absorption bei 1841/cm).

#### SCHLUSSBEMERKUNG

Das reaktive Verhalten von Diphenyltellur gegenüber den Metallcarbonylen ist trotz vergleichbarer  $\pi$ -Elektronen-Acceptoreigenschaften weit weniger ausgeprägt als das der Verbindungen des dreiwertigen Phosphors und seiner Homologen. Lediglich mit den *Carbonylhalogeniden* von Mangan und Eisen, in denen die Bindefestigkeit des Kohlenoxids infolge der positiven Aufladung des zentralen Metallatoms gegenüber den freien Metallcarbonylen herabgesetzt ist, tritt bereits unter milden Bedingungen Substitution ein. Auch im *Eisennitrosylcarbonyl* läßt sich ein CO-Molekül leicht substituieren. Die Verhaltensweise des Diphenyltellurs gegenüber den *reinen Metallcarbonylen* wird von deren Stabilität und Reaktionsfähigkeit bestimmt; mit Mangan- und Kobaltcarbonyl reagiert Diphenyltellur sogar unter Abspaltung von einem bzw. beiden Phenylkernen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und den DIREKTIONEN DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, und ETHYL CORPORATION, Detroit, danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in reinem Stickstoff durchgeführt werden. Die verwendeten Lösungsmittel und Agenzien müssen stickstoffgesättigt sein; im übrigen sei bezüglich der Versuchsmethodik auf frühere Angaben verwiesen. Zur Messung des bei den Reaktionen gebildeten Kohlenoxids wird die Umsetzung in einem Einschmelzrohr (100–200 ccm) durchgeführt und die entbundene Gasmenge mit Hilfe einer TÖPLER-Pumpe in eine Bürette übergeführt.

##### 1. Reaktionen von Mangancarbonylen mit Tellurorganyle

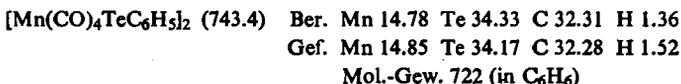
1. *Di- $\mu$ -tellurphenolato-bis-[tetracarbonyl-mangan]*: Ein Gemisch aus 0.78 g *Mangancarbonyl* (2 mMol), 1.4 g *Diphenyltellur*<sup>30)</sup> (2.5 mMol) und 10 ccm *p*-Xylol wird in einem Einschlußrohr (ca. 150 ccm) bei  $-190^\circ$  eingefroren und nach dem Evakuieren eingeschmolzen. Nach dem Auftauen erhitzt man in einem Trockenschrank 125 Std. auf  $125^\circ$ . Beim Abkühlen scheidet sich aus der tief orangefarbenen Lösung eine grobkristalline, granatrote Substanz aus. Das entbundene Kohlenoxid wird gasanalytisch bestimmt: Gef. 91.9 ccm (red.) CO, entspr. 2.05 CO/2 Mn. Es wird filtriert (G 3), mit wenig kaltem Xylol gewaschen und getrock-

<sup>29)</sup> G. FAULHABER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1961.

<sup>30)</sup> Darstellung nach F. KRAFFT und R. E. LYONS, Ber. dtsh. chem. Ges. 27, 1768 [1894]; C. LEDERER, ebenda 48, 1345 [1915].

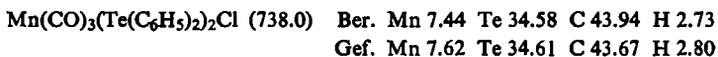
net. Die Substanz enthält *Kristall-Xylol* und ist als solche nur bis ca. 0° beständig. Beim Trocknen bei Raumtemperatur verwittern die Kristalle unter Abgabe von *p-Xylol*. Zur Reinigung wird aus wenig Benzol umkristallisiert.

Orangefarbene, nadelförmige Kristalle, die sich in Benzol, Äther und Petroläther gut, weniger in Alkohol lösen. Die feste Substanz ist völlig luftbeständig.



2. *Bis-[diphenyltellur]-tricarboxyl-mangan(I)-chlorid*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetzter Soxhlet-Apparatur werden 2.8 g *Diphenyltellur* (10 mMol) in 60 ccm Äther gelöst, 0.8 g *Mangancarbonylchlorid* (3.5 mMol) während 2 Stdn. hinzueextrahiert und weitere 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die gesamte Apparatur ist durch ein Hg-Ventil gegen Luft geschützt. Die gebildete, tief orangefarbene Lösung wird filtriert (G 4) und i. Vak. auf ca. 20 ccm eingengt, wobei eine beträchtliche Menge Substanz kristallisiert. Diese wird zur Entfernung überschüss. Diphenyltellurs mehrmals mit Äther und Petroläther gewaschen und i. Hochvak. (10<sup>-4</sup> Torr) getrocknet. Zur Reinigung wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert.

Orange gelbe, luftbeständige Nadeln und Prismen, löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther.



Zur *Kohlenoxid-Bestimmung* wurden 256.2 mg  $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cl}$  (1.1 mMol), 750 mg  $\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (3 mMol) und 20 ccm Äther in einem Einschlußrohr 25 Stdn. bei 45° gehalten. Es wurden 51.5 ccm (red.) CO, entspr. 2.08 CO/Mn entbunden.

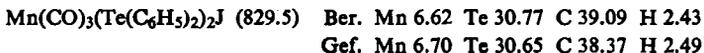
3. *Bis-[diphenyltellur]-tricarboxyl-mangan(I)-bromid*: Wie vorstehend werden zur Lösung von 2.8 g *Diphenyltellur* (10 mMol) in 80 ccm Äther 0.98 g *Mangancarbonylbromid* (3.6 mMol) während 1 1/2 Stdn. hinzueextrahiert und weitere 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die filtrierte (G 4), tief orangefarbene Lösung wird i. Vak. bei Raumtemperatur auf ca. 5 ccm eingengt und das verbliebene Öl mit 50 ccm Petroläther digeriert, wobei alsbald die Kristallisation einsetzt. Nach 20 Stdn. wird abgesaugt (G 3), zur Entfernung des überschüss. Diphenyltellurs mit kaltem Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zur Reinigung wird aus Chloroform/Petroläther umkristallisiert.

Orangefarbene Kristalle, leicht löslich in polaren Mitteln sowie in Benzol, schwer löslich in Petroläther.



4. *Bis-[diphenyltellur]-tricarboxyl-mangan(I)-jodid*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler und Hg-Ventil werden 1.3 g subl. *Mangancarbonyljodid* (4 mMol) und 2.8 g *Diphenyltellur* (10 mMol) in 40 ccm Äther gelöst und 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dabei wird die Lösung tief orangerot. Nach dem Abziehen des Äthers i. Vak. wird mit Petroläther versetzt, die ausgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert (G 3), mehrmals mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

Die orangerote Substanz ist außer in kaltem Petroläther in den meisten organischen Mitteln sehr gut löslich.



5. *Bis-[phenoxtellurin]-tricarbonsyl-mangan(I)-chlorid*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Hg-Ventil werden 0.61 g *Mangancarbonylchlorid* (2.7 mMol) mit der Lösung von 1.8 g *Phenoxtellurin*<sup>31)</sup> (3.0 mMol) in 60 ccm absol. Äthanol versetzt und auf 50° erwärmt, wobei sich das Carbonylhalogenid unter lebhafter CO-Entwicklung auflöst, während das Substitutionsprodukt kristallisiert. Zur Reinigung wird in einer Soxhlet-Apparatur mit einer Lösung von 0.5 g Phenoxtellurin in 100 ccm Äthanol i. Vak. extrahiert. Aus dem Auszug kristallisieren beim Abkühlen verfilzte, eigelbe Nadelchen aus, die abfiltriert (G 3), mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet werden.

$\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Te})_2\text{Cl}$  (766.0) Ber. Mn 7.17 Te 33.32 C 42.33 H 2.11  
Gef. Mn 7.07 Te 33.40 C 42.63 H 2.20

6. *Umsetzung von Mangancarbonylchlorid mit Di-n-butyl-tellur*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler und Hg-Ventil werden 1.14 g *Mangancarbonylchlorid* (5 mMol) mit der Lösung von 2.4 g *Di-n-butyl-tellur*<sup>31)</sup> (10 mMol) in 100 ccm Äther versetzt und auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter lebhafter CO-Entbindung löst sich das Carbonylchlorid, gleichzeitig scheidet sich eine orangebraune Substanz ab. Nach ca. 3 Stdn. ist die Gasentwicklung beendet. Bei Raumtemperatur wird i. Vak. auf ca. 30 ccm eingeeengt, mit Petroläther versetzt, filtriert (G 3) und zur Entfernung des Di-n-butyl-tellurs gründlich mit Petroläther gewaschen.

Die orangebraune Substanz wird durch IR-Spektrum und Analyse als  $\mu$ -Dichloro-bis-[tetracarbonsyl-mangan] identifiziert. Im Filtrat kann das eingesetzte Di-n-butyl-tellur nach Zutropfen einer Lösung von Brom in Petroläther praktisch quantitativ als Di-n-butyltellurdibromid zurückgewonnen werden.

7. *Trinitrosyl-diphenyltellur-mangan*: 1.5 g *Bis-[diphenyltellur]-tricarbonsyl-mangan(I)-chlorid* werden in einem Schlenk-Rohr in 60 ccm Benzol gelöst und bei 20° 45 Min. lang *NO-Gas* eingeleitet, wobei die orangefarbene Lösung sofort tiefbraun wird. Das Benzol wird i. Vak. abgezogen und das verbliebene schmutzigbraune Öl mit Äther versetzt. Man erhält eine moosgrüne Lösung, aus der sich ein flockiger, weißer Niederschlag absetzt. Dieser wird abfiltriert, gründlich mit Petroläther gewaschen und als Diphenyltellur-dichlorid (Schmp. 160–161°) identifiziert. Eine Trennung der NO-Verbindung von dem gleichzeitig bei der Reaktion gebildeten Diphenyltellur ist infolge der gleichen Löslichkeitseigenschaften beider Verbindungen nicht möglich. Das *Trinitrosyl-diphenyltellur-mangan* ist nur durch sein IR-Spektrum nachweisbar.

## II. Umsetzungen von Eisencarbonylen mit Tellurorganyle

1. *Diphenyltellur-tetracarbonsyl-eisen*: Ein Gemisch aus 2.5 g frisch extrahiertem *Eisentetracarbonsyl* (5 mMol), 4.2 g *Diphenyltellur* (ca. 15 mMol) und 80 ccm Cyclohexan wird in einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler und Hg-Ventil 15 Stdn. zum Sieden erhitzt, wobei sich das Tetracarbonsyl unter Bildung einer tief rotbraunen Lösung allmählich auflöst. Nach dem Abkühlen fällt eine feinkörnige, braune Substanz aus, die abfiltriert (G 4) und mit Petroläther mehrmals gewaschen wird. Zur Reinigung wird mit Aceton digeriert, wobei der größte Teil des Rohprodukts in Lösung geht. Nach dem Einengen i. Vak. wird der ölige Rückstand durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation gebracht, abgesaugt (G 3), mit Petroläther gewaschen und getrocknet.

Die kristalline, braune Substanz ist in unpolaren Mitteln nur schwer, in Aceton gut löslich.

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (449.7) Ber. Fe 12.42 Te 28.38 C 42.73 H 2.24  
Gef. Fe 12.20 Te 28.48 C 41.71 H 2.30

<sup>31)</sup> Darstellung nach H. D. K. DREW, J. chem. Soc. [London] 1926, 223, 3054; F. H. BURSTALL und S. SUGDEN, ebenda 1930, 229.

2. *Di- $\mu$ -tellur-*p*-methoxyphenyl-bis-[tricarbonsyl-eisen]*: In einem Schlenk-Rohr mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 2.0 g frisch extrahiertes *Eisentetracarbonsyl* (4 mMol) mit der filtrierten Lösung von 2.8 g *Bis-[p-methoxy-phenyl]-ditellurid*<sup>32)</sup> (6 mMol) in 70 ccm Benzol versetzt und das Gemisch 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das entbundene Kohlenoxid kann über ein Hg-Ventil entweichen. Nach dem Abkühlen wird von wenig Tellur abfiltriert und das tief rotbraune Filtrat i. Vak. eingeeengt. Die Kristallisation des zunächst öligen, noch Ditellurid enthaltenden Produkts gelingt durch längeres Digerieren mit Petroläther bei 0°. Zur Reinigung wird aus Hexan/Petroläther umkristallisiert.

Rotbraune, derbe Kristallnadeln, die sich außer in kaltem Petroläther in organischen Mitteln durchweg sehr leicht lösen.

[Fe(CO)<sub>3</sub>TeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OCH<sub>3</sub>(*p*)]<sub>2</sub> (749.2) Ber. Fe 14.91 Te 34.07 C 32.06 H 1.88  
Gef. Fe 14.57 Te 34.09 C 32.46 H 2.04

3. *Diphenyltellur-tricarbonsyl-eisen(II)-jodid*: Die Lösung von 3.4 g *Diphenyltellur* (12 mMol) in 30 ccm Äther wird in einem Schlenk-Rohr (ca. 200 ccm) eingefroren (−190°), mit 2.35 g *Eisentetracarbonsyljodid* (5.6 mMol) versetzt und evakuiert (10<sup>−4</sup> Torr). Nach dem Auftauen wird das Reaktionsgefäß 5 Stdn. auf 10° gehalten, wobei sich das Eisentetracarbonsyljodid unter lebhafter Gasentwicklung löst. Es wird abermals eingefroren und das entbundene Kohlenoxid gasanalytisch bestimmt: Gef. 145.6 ccm CO (red.), entspr. 1.08 CO/Fe. Die filtrierte, rotbraune Lösung wird mit ca. 100 ccm Petroläther versetzt und 25 Stdn. auf −40° gekühlt, wobei eine beträchtliche Menge der Substanz kristallisiert. Es wird abgesaugt, mehrmals mit Petroläther gewaschen und getrocknet.

Millimetergroße, braunschwarze Rauten und Prismen, die in Aceton, CCl<sub>4</sub> und Benzol gut, in Petroläther schwer löslich sind. Die Substanz ist an der Luft stabil und wird in der Kälte von nichoxydierenden Säuren nicht angegriffen.

Fe(CO)<sub>3</sub>(Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (675.5) Ber. Fe 8.27 Te 18.89 C 26.67 H 1.49  
Gef. Fe 8.18 Te 18.85 C 26.95 H 1.74

4. *Diphenyltellur-tricarbonsyl-eisen(II)-bromid*: In einem Schlenk-Rohr (ca. 250 ccm) wird die filtrierte Lösung von 1.3 g *Eisentetracarbonsylbromid* (4 mMol) in 50 ccm Methylenchlorid eingefroren (−190°), 2.3 g *Diphenyltellur* (8 mMol) hinzupipettiert, evakuiert und in einem Kryostaten bei −38° aufgetaut. Bereits nach 15 Min. hat sich unter lebhafter Gasentwicklung eine blutrote Lösung gebildet. Nach 2 Stdn. werden bei −40° 87.8 ccm CO (red.) entbunden, entspr. 0.98 CO/Fe. Nach dem Filtrieren wird i. Vak. eingedunstet und der ölige Rückstand mit 100 ccm Petroläther digeriert, wobei sofort eine dunkelbraune Substanz auskristallisiert.

Gut ausgebildete, braune Kristalle, die gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit bedeutend beständiger sind als Eisentetracarbonsylbromid. Die Substanz löst sich sehr gut in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, weniger in Äther, CCl<sub>4</sub> und Benzol, praktisch nicht in kaltem Petroläther.

Fe(CO)<sub>3</sub>(Te(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)Br<sub>2</sub> (581.5) Ber. Fe 9.60 Te 21.94 C 30.98 H 1.73  
Gef. Fe 9.45 Te 21.87 C 30.57 H 2.34

5. *Diphenyltellur-eisennitrosylcarbonyl*: Auf die durch Tiefkühlung (−190°) eingefrorene Lösung von 1.0 g *Diphenyltellur* in 30 ccm Äther wird ein Überschuß (ca. 2 g) von mehrmals umdestilliertem *Eisennitrosylcarbonyl* aufkondensiert und evakuiert. Beim Auftauen setzt bei 10–15° eine schwache Gasentbindung ein. Nach 60stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wird der Äther sowie das nicht umgesetzte Eisennitrosylcarbonyl i. Hochvak. abdestilliert. Das hinterbleibende, dunkelrote Öl wird mehrmals mit je 5 ccm Petroläther digeriert und

32) G. F. MORGAN und R. E. KELLET, J. chem. Soc. [London] 1926, 1080.

Tab. 2. Magnetische Suszeptibilitäten

$T$ [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$	$\mu_{eff}/\mu_0$
1. $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$			
294	$-0.449 \pm 10\%$	-334	
195	$-0.419 \pm 10\%$	-311	
77	$-0.387 \pm 13\%$	-287	
2. $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Cl}$			
295	$-0.359 \pm 12\%$	-265	
195	$-0.344 \pm 11\%$	-254	
77	$-0.275 \pm 12\%$	-203	
3. $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_2\text{Br}$			
294	$-0.392 \pm 10\%$	-307	
195	$-0.381 \pm 11\%$	-298	
77	$-0.339 \pm 13\%$	-265	
4. $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$			
295	$-0.253 \pm 14\%$	-114	
195	$-0.273 \pm 16\%$	-123	
77	$-0.213 \pm 16\%$	-96	
5. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2$			
295	$-0.358 \pm 16\%$	-208	
195	$-0.392 \pm 16\%$	-228	
77	$-0.368 \pm 14\%$	-214	
6. $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{TeC}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(p)]_2$			
294	$-0.342 \pm 10\%$	-257	
195	$-0.323 \pm 9\%$	-242	
77	$-0.268 \pm 12\%$	-201	
7. $[\text{Co}_2\text{Te}(\text{CO})_5]_n$ (berechnet für $n = 1$ )			
295	$2.215 \pm 4\%$	854	1.73
195	$3.183 \pm 3\%$	1227	1.73
77	$5.981 \pm 4\%$	2306	1.73

$\Theta = -74^\circ\text{K}$ ;  $\mu_{eff} = 1.73 \pm 0.00$  B.M.

Tab. 3. Dipolmomente

$w_2$	$\Delta\epsilon_{12}$	$\Delta\rho_{12}$	$\Delta_D n_{12}^2$
1. $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{TeC}_6\text{H}_5]_2$ in Benzol			
0.00470	0.026 <sub>9</sub>	0.00226	0.0015
0.1015	0.0067	0.0050	0.0030
0.00577	0.0036 <sub>1</sub>	0.0030 <sub>2</sub>	0.0021
$\alpha_g = 0.63 \pm 0.04$ ; $\alpha_{ND} = 0.33 \pm 0.04$ ; $\beta = 0.50 \pm 0.02$ ; $P_{2\alpha} = 196.3 \pm 6.0 \text{ cm}^3$ ; $D_{PE} = 153.2 \pm 6.5 \text{ cm}^3$ ; $\mu_D = 1.45 \pm 0.09 \text{ D}$ ; $\mu_{20\%} = 0.78 \pm 0.09 \text{ D}$			
2. $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{TeC}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3(p)]_2$ in Benzol			
0.00389	0.00946	0.0018 <sub>6</sub>	0.0012
0.00722	0.0192 <sub>4</sub>	0.0035 <sub>6</sub>	0.0024
0.01059	0.0282 <sub>2</sub>	0.0050 <sub>6</sub>	0.0033
0.01423	0.0394 <sub>9</sub>	0.0069 <sub>6</sub>	0.0045
0.01271	0.0342	—	—
$\alpha_g = 2.70 \pm 0.08$ ; $\alpha_{ND} = 0.32 \pm 0.01$ ; $\beta = 0.487 \pm 0.007$ ; $P_{2\alpha} = 493.3 \pm 11.0 \text{ cm}^3$ ; $D_{PE} = 156.7 \pm 10.0 \text{ cm}^3$ ; $\mu_D = 4.06 \pm 0.07 \text{ D}$ ; $\mu_{20\%} = 3.86 \pm 0.07 \text{ D}$			

dieser wieder i. Vak. abgezogen. Schließlich wird in ca. 20 ccm Petroläther aufgenommen. Aus der auf  $-25^{\circ}$  gekühlten Lösung scheiden sich nach einiger Zeit gut ausgebildete Kristalle ab, die mit wenig kaltem Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Mitteln sehr gut löslich und gegenüber Licht und Luftsauerstoff recht stabil.

$\text{Fe}(\text{NO})_2\text{CO}(\text{Te}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)$  (425.7) Ber. Fe 13.12 Te 29.99 C 36.68 H 2.37 N 6.58  
Gef. Fe 13.05 Te 29.90 C 36.84 H 2.61 N 6.62

### III. Dikobaltpentacarbonyltellurid

In einem Schlenk-Rohr (ca. 300 ccm) wird die Lösung von 4.6 g subl. *Dikobaltoctacarbonyl* (13.6 mMol) in 100 ccm Benzol mit 7.6 g *Diphenyltellur* (27 mMol) versetzt und an der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Unter heftiger Gasentwicklung setzt die Reaktion ein, und die ursprünglich schmutzigbraune Lösung wird allmählich tief rotbraun. Nach 40stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur hat sich eine beträchtliche Menge eines kristallinen Niederschlags gebildet, der auf einer G3-Fritte gesammelt und mit Methylenchlorid und Petroläther gewaschen wird. Im Filtrat läßt sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels mit Wasserdampf *Biphenyl* übertreiben.

Graphitähnliche, schwarze, glänzende Kristallfitter, die in den üblichen Mitteln unlöslich sind. Die Verbindung ist sehr temperaturbeständig und nicht luftempfindlich.

$[\text{Co}_2\text{Te}(\text{CO})_5]_n$  (385.5 für  $n = 1$ ) Ber. Co 30.58 Te 33.10 C 15.58  
Gef. Co 30.49 Te 33.01 C 16.10

#### Messung der Suszeptibilitäten

Die magnetischen Messungen wurden nach der früher<sup>33)</sup> beschriebenen Methode durchgeführt. In Tab. 2 sind  $\chi_g$  in  $[\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$  und  $\chi_{\text{Mol}}$  in  $[\text{cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}]$  angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

#### Messung der Dipolmomente

(nach Arbeiten von H. TENGLER)

Die Meßanordnung und das Verfahren zur Auswertung sind bereits früher beschrieben worden<sup>34)</sup>. Die Meßergebnisse zeigt Tab. 3.

<sup>33)</sup> W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314 [1957].

<sup>34)</sup> W. HIEBER und G. WAGNER, Liebigs Ann. Chem. **618**, 29 [1958] und die dort zit. Literatur.