

## Pentacarbonyl(organometalltellurid)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe<sup>1)</sup>

Herbert Schumann\*, Reza Mohtachemi, Heinz-Jürgen Kroth und Ulrich Frank

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 13. März 1973

Trimethylgermanium-, -zinn- und -bleichlorid reagieren mit Natriumtellurid unter Bildung von Bis(trimethylgermyl)- (1), Bis(trimethylstannyl)- (2) und Bis(trimethylplumbyl)tellurid (3). Diese Organometalltelluride bilden mit Hexacarbonylchrom-, -molybdän und -wolfram unter Abspaltung eines CO-Liganden entsprechende Pentacarbonyl(organometalltellurid)chrom(0)-, -molybdän(0)- bzw. -wolfram(0)-Komplexe 4–12. Die IR-, Raman- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren werden diskutiert.

### Pentacarbonyl(organometal telluride)chromium, -molybdenum and -tungsten Complexes<sup>1)</sup>

The reaction of trimethylgermaniumchloride, trimethyltinchloride, or trimethylleadchloride with sodium telluride results in the formation of bis(trimethylgermanium)telluride (1), bis(trimethyltin)telluride (2) or bis(trimethyllead)telluride (3) respectively. These organometal tellurides react with hexacarbonylchromium, hexacarbonylmolybdenum, or hexacarbonyltungsten under elimination of one CO ligand yielding the corresponding pentacarbonyl(organometal telluride)chromium(0), -molybdenum(0) or -tungsten(0) complexes 4–12. The i.r., Raman, and <sup>1</sup>H-n.m.r. spectra are discussed.

Nach der erfolgreichen Synthese von Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexen mit Organometallsulfiden<sup>2)</sup> oder -seleniden<sup>1)</sup> als sechstem Liganden, lag es nahe zu prüfen, ob es möglich ist, auch Organometalltelluride als  $\sigma$ -Donatoren in derartige Übergangsmetallkomplexe einzuführen.

An metallorganischen Tellurverbindungen waren bisher nur einige äthyl<sup>3)</sup>- und phenyl<sup>4)</sup>-substituierte Organometalltelluride sowie Bis(trimethylsilyl)tellurid<sup>5)</sup> darge-

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteil.: H. Schumann und R. Weis, *Angew. Chem.* **82**, 256 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 246 (1970).

<sup>2)</sup> H. Schumann, O. Stelzer, R. Weis, R. Mohtachemi und R. Fischer, *Chem. Ber.* **106**, 48 (1973).

<sup>3)</sup> M. N. Bochkarev, L. P. Saina und N. S. Vyazankin, *Zh. Obshch. Khim.* **39**, 135 (1969) [*C. A.* **70**, 96876j (1969)]; A. N. Egorochkin, S. Y. Khorshev, N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev, O. A. Kruglaya und G. S. Semchikova, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 2308 (1967) [*C. A.* **68**, 91422 g (1968)]; A. N. Egorochkin, S. Y. Khorshev, N. S. Vyazankin, E. N. Gladyshev, V. T. Bychkov und O. A. Kruglaya, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 276 (1968) [*C. A.* **69**, 6600s (1968)]; A. N. Egorochkin, N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev und S. Y. Khorshev, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 1165 (1967) [*C. A.* **68**, 29076u (1968)]; A. N. Egorochkin, N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, M. N. Bochkarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **170**, 333 (1966) [*C. A.* **66**, 50604 h (1967)]; N. S. Vyazankin, M. N. Bochkarev und L. P. Saina, *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 166 (1966) [*C. A.* **64**, 14212 g (1966)]; *Zh. Obshch. Khim.* **36**, 1154 (1966) [*C. A.* **65**, 10617 g (1966)].

<sup>4)</sup> H. Schumann und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **77**, 1049 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 1007 (1965); *J. Organomet. Chem.* **3**, 485 (1965); H. Schumann, K. F. Thom und M. Schmidt, *Angew. Chem.* **75**, 138 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 99 (1963); *J. Organomet. Chem.* **2**, 361 (1964); **4**, 22, 28 (1965).

<sup>5)</sup> H. Bürger, U. Goetze und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta* **24A**, 2003 (1968).

stellt worden, während die entsprechenden Bis(trimethylgermyl-, -stannyl- und -plumbyl)-Derivate noch unbekannt waren. Über das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungen liegen noch keine Erfahrungen vor.

### Darstellung der Liganden

Trimethylgermanium-, -zinn- bzw. -bleichlorid reagieren bei Zugabe zu einer Aufschlämmung von wasserfreiem Natriumtellurid in absolutem Benzol nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß unter Abscheidung von Natriumchlorid und Bildung von Bis(trimethylgermyl)tellurid (**1**), Bis(trimethylstannyl)tellurid (**2**) bzw. Bis(trimethylplumbyl)tellurid (**3**).

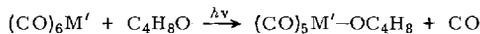


	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
M	Ge	Sn	Pb

**1–3** sind farblose bis zartgelb gefärbte Flüssigkeiten, die gegenüber Luftsauerstoff extrem empfindlich sind, unter Schutzgas dagegen längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können.

### Darstellung und Eigenschaften der Komplexe

Die Darstellung der organometalltellurid-substituierten Übergangsmetallcarbonylkomplexe erfolgte ausschließlich nach der indirekten photochemischen Methode<sup>6)</sup>. Hierzu werden durch UV-Bestrahlung von Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram in Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in erster Stufe die entsprechenden Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom-, -molybdän- bzw. -wolfram-Komplexe dargestellt. Kühlt man nach Beendigung der CO-Entwicklung diese Lösungen auf 0°C ab und tropft unter Rühren äquivalente Mengen **1**, **2** oder **3** zu, so bilden sich [Bis(trimethylgermyl)tellurid]pentacarbonylchrom (**4**), -molybdän (**5**) und -wolfram (**6**), [Bis(trimethylstannyl)tellurid]pentacarbonylchrom (**7**), -molybdän (**8**) und -wolfram (**9**) bzw. [Bis(trimethylplumbyl)tellurid]pentacarbonylchrom (**10**), -molybdän (**11**) und -wolfram (**12**):



<b>1–3</b>	M'		M		
	Ge	Sn	Ge	Sn	Pb
Cr	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>10</b>		
Mo	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>11</b>		
W	<b>6</b>	<b>9</b>	<b>12</b>		

**4–12** werden nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Umkristallisieren aus kaltem Pentan als gelbe Kristalle erhalten, die selbst unterhalb von 0°C nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zerfallen. Die analytische Charakterisierung

<sup>6)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

wird durch diese Instabilität sehr erschwert. So war es nicht möglich, kryoskopische Molekülmasse-Bestimmungen durchzuführen. Auch bei der Aufnahme von Massenspektren konnten nur Signale für Zersetzungsprodukte gefunden werden. Von Sauerstoff und Wasser werden alle neun Komplexe gleichermaßen rasch angegriffen.

## Infrarot- und Raman-Spektren

### Bis(trimethylmetall)telluride

Von **1**, **2** und **3** wurden die IR- und Raman-Spektren vollständig aufgenommen und zugeordnet (Tab. 1). Wie erwartet, stimmen die Frequenzwerte der im Bereich zwischen 3000 und 400  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden innerhalb der Fehlergrenzen mit denen der entsprechenden Organometallselenide<sup>7)</sup> überein. Auch bei den  $\text{MC}_3$ -Deformationsschwingungen zwischen 200 und 100  $\text{cm}^{-1}$  besteht Übereinstimmung, was die Zuordnung der Gerüstschwingungen des  $\text{M}_2\text{Te}$ -Gerüsts wesentlich erleichtert. Die  $\nu_s\text{M}_2\text{Te}$  erscheint als starke Raman-Bande bei 236 (**1**), 191 (**2**) bzw. 161  $\text{cm}^{-1}$  (**3**). In den IR-

Tab. 1. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emissionen<sup>b)</sup> von **1**, **2** und **3** (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
	IR	RE <sup>c)</sup>	IR	RE <sup>c)</sup>	IR	RE <sup>d)</sup>
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	2960 m	2979 (3)	2985 st	2985 (0)	3008 m	2983 (1)
$\nu_s\text{CH}_3$	2904 st	2906 (10)	2915 st	2915 (2)	2925 st	2924 (1)
$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	2795 s	2795 (0)	2775 Sch		2815 s	
$2 \times \delta_s\text{CH}_3$	2450 s		2350 s		2273 s	
$2 \times \rho_s\text{CH}_3$			1460 s		1415 s	
$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{as}}\text{GeC}_3$	1455 s					
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1406 m		1385 m		1390 s	
$\delta_s\text{CH}_3 + \nu_s\text{MC}_3$	1378 s		1192 Sch	1199 (2)	1260 s	
$\delta_s\text{CH}_3$					1215 st	1239 (1)
$\delta_s\text{CH}_3$	1233 st	1245 (2)	1184 st	1188 (1)	1158 st	1162 (1)
$\delta_s\text{CH}_3$					1143 m	
$\rho_{\text{as}}\text{CH}_3$	810 st	848 (0)	750 st	779 (0)	760 st	
$\rho_s\text{CH}_3$	755 Sch		715 Sch		695 Sch	
$\nu_{\text{as}}\text{MC}_3$	600 st	601 (3)	520 st	530 (3)	471 st	479 (3)
$\nu_s\text{MC}_3$	562 st	567 (10)	503 st	511 (10)	455 st	460(10)
$\nu_s\text{M}_2\text{Te}$	230 st	236 (6)	190 m	191 (9)		161 (5)
$\nu_{\text{as}}\text{M}_2\text{Te}$	222 st		182 st		160 st	
$\delta\text{MC}_3$	191 st	199 (3)			148 Sch	142 (4)
$\delta\text{MC}_3$	185 st	180 (5)	145 Sch	152 (4)	131 Sch	134 (4)
$\delta\text{MC}_3$	176 st	177 (5)	140 st	148 (4)	120 st	122 (4)
$\delta\text{MC}_3$	143 s	145 (3)	118 s	118 (3)	99 Sch	98 (3)
$\delta\text{M}_2\text{Te}$	65 s	64 (2)	60 s	55 (2)		48 (2)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30, 0.1 mm Schichtdicke in Substanz.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

c) Argon-Laser Coherent Radiation, 514.5 nm.

d) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

<sup>7)</sup> H. Schumann, R. Mohtachemi, H.-J. Kroth und U. Frank, Chem. Ber. **106**, 1555 (1973).

Spektren erscheinen im gleichen Bereich für **1** und **2** jeweils 2 Banden bei 222 und 230 (1) bzw. 182 und 190  $\text{cm}^{-1}$  (2), für **3** dagegen nur eine breite Bande mit einem Maximum bei 160  $\text{cm}^{-1}$ . Die von uns getroffenen Zuordnungen orientieren sich an der Intensität der IR-Banden. Die Tatsache, daß dadurch die  $\nu_{\text{as}}\text{M}_2\text{Te}$  bei tieferen Frequenzen erscheint, als die  $\nu_s\text{M}_2\text{Te}$  wurde auch beim homologen Bis(trimethylsilyl)-tellurid beobachtet<sup>5)</sup>. Etwas problematisch erscheint dagegen die Zuordnung der Deformationsschwingungen  $\delta\text{M}_2\text{Te}$ . Während die hierzu gehörige Bande in den Raman-Spektren jeweils als schwache Schulter der Erregerlinie lokalisiert werden kann, wird diese im IR-Spektrum jeweils durch die starke Bande des als Fenstermaterial verwendeten Polyäthylens überdeckt.

### Komplexe

Die Raman-Spektren der Komplexe **4–12** wurden an unter Argon eingeschmolzenen kristallinen Proben gemessen. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge des zur Anregung verwendeten Laser-Lichtes konnte eine Zersetzung der überaus empfindlichen Verbindungen vermieden werden. Zur Aufnahme der vollständigen IR-Spektren waren dagegen zwei verschiedene Proben notwendig. Um vor allem im langwelligen Bereich alle Banden auffinden zu können, war es angebracht, konzentrierte Aufschlammungen der kristallinen Komplexe in Nujol zu vermessen. Das hatte zur Folge, daß im Bereich zwischen 3000 und 1400  $\text{cm}^{-1}$ , bedingt durch die dort auftretenden starken Banden dieses Kohlenwasserstoffes, keine Frequenzen für die Komplexe zugeordnet werden konnten. Auch die CO-Valenzschwingungen um 2000  $\text{cm}^{-1}$  erscheinen bei dieser Technik nicht gut aufgelöst. Deshalb wurden zur Messung dieser CO-Valenzschwingungsfrequenzen verdünnte Lösungen von **4–12** in Pentan angefertigt.

Tab. 2 zeigt, daß die CO-Valenzschwingungsfrequenzen der organometalltellurid-substituierten Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe **4–12** in Lage und Intensität nahezu völlig den Banden der homologen Schwefel<sup>2)-</sup> und Selen<sup>7)-</sup>Derivate entsprechen, was zeigt, daß die als Liganden benutzten Organometallchalkogenide bezüglich ihrer  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften keine drastischen Unterschiede aufweisen.

Die Zuordnung der restlichen Schwingungen (Tab. 3) erfolgte in Anlehnung an die Spektren der entsprechenden Schwefel<sup>2)-</sup> und Selen<sup>7)-</sup>Derivate. Die Zuordnung jener Banden, die mit dem die IVb-Elemente jeweils verbrückenden Chalkogenatom Schwefel, Selen oder Tellur in Beziehung stehen, wird sowohl durch die Tatsache, daß die Frequenzwerte für alle übrigen Schwingungen in diesen drei Verbindungsreihen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, als auch durch Vergleich mit den Spektren der freien Liganden wesentlich erleichtert. Die Banden für die Gerüstschwingungen  $\nu_{\text{as}}\text{M}_2\text{Te}$  und  $\nu\text{M}_2\text{Te}$  fallen bei diesen Komplexen bereits in den Bereich der  $\text{MC}_3$ - und  $\text{M}'\text{C}_5$ -Deformationsbanden. Dagegen war es auch bei diesen hier betrachteten Komplexen wieder nicht möglich, für die Übergangsmetall-Tellur-Schwingungen eine sichere Bandenzuordnung zu treffen. (In den IR- und Raman-Spektren von **4** und **7** erscheinen klar abgetrennt je eine Bande bei 262 (**4**) bzw. 232  $\text{cm}^{-1}$  (**7**), für die sich eine Zuordnung für  $\nu\text{Cr}-\text{Te}$  anbietet. Diese Frequenz erscheint uns allerdings als etwas zu hoch liegend.)

Tab. 2. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Emissionen<sup>b)</sup> der Komplexe 4–12 im CO-Valenzschwingungsbereich (st = stark, m = mittel, Sch = Schulter, s = schwach; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Verbindung	IR RE	$\nu\text{CO}(A_2^{(2)})$	$B_1$	E			$A_1^{(1)}$
$(\text{CO})_5\text{CrTe}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	4	2064 s 2051 (5) <sup>c)</sup>	1974 m 1971 (9)	1940 st 1943 (1)	1934 st 1928 (1)	1927 m 1916 (1)	1900 s 1901 (4)
$(\text{CO})_5\text{MoTe}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	5	2073 s 2068 (4) <sup>c)</sup>	1975 Sch 1972 (10)	1948 st 1944 (1)	1943 st 1939 (1)	1928 m 1928 (1)	1898 s 1898 (4)
$(\text{CO})_5\text{WTe}[\text{Ge}(\text{CH}_3)_3]_2$	6	2071 m 2063 (5) <sup>d)</sup>	1973 s 1971 (10)	1938 st 1942 (1)	1932 st 1937 (1)	1923 st 1925 (2)	1898 Sch 1894 (9)
$(\text{CO})_5\text{CrTe}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	7	2059 s 2061 (3) <sup>d)</sup>	1967 m 1970 (7)	1943 st 1944 (1)	1937 st 1938 (1)	1923 m 1922 (1)	1893 Sch 1890 (5)
$(\text{CO})_5\text{MoTe}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	8	2068 s 2064 (6) <sup>c)</sup>	1981 s 1980 (10)	1943 st 1947 (1)	1940 st 1936 (1)	1925 m 1920 (1)	1898 s 1897 (9)
$(\text{CO})_5\text{WTe}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$	9	2066 m 2060 (4) <sup>d)</sup>	1972 s 1964 (10)	1935 st 1940 (1)	1931 st 1936 (1)	1921 st 1917 (1)	1896 Sch 1885 (4)
$(\text{CO})_5\text{CrTe}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$	10	2058 s 2053 (3) <sup>c)</sup>	1976 s 1971 (6)	1938 st 1930 (1)	1935 Sch 1928 (1)	1930 Sch 1924 (1)	1900 s 1888 (4)
$(\text{CO})_5\text{MoTe}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$	11	2069 s 2062 (5) <sup>c)</sup>	1961 s 1968 (5)	1934 st 1942 (1)	1938 st 1934 (1)	1924 m 1914 (1)	1902 Sch 1886 (3)
$(\text{CO})_5\text{WTe}[\text{Pb}(\text{CH}_3)_3]_2$	12	2065 s 2060 (3) <sup>c)</sup>	1973 s 1967 (6)	1936 st 1940 (1)	1934 (1) 1931 (1)	1926 m 1916 (1)	1897 s 1882 (4)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457, verd. Lösungen in Pentan.

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

c) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

d) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514,5 nm.

Tab. 3a. IR-Absorptionen im Bereich 1300–50  $\text{cm}^{-1}$ <sup>a)</sup> und Raman-Emissionen im Bereich 1300–30  $\text{cm}^{-1}$ <sup>b)</sup> der Komplexe 4–6 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	4		5		6	
	IR	RE <sup>c)</sup>	IR	RE <sup>c)</sup>	IR	RE <sup>d)</sup>
$\delta_s\text{CH}_3$	1248 s				1245 Sch	1252 (1)
$\delta_s\text{CH}_3$	1236 m		1238 s	1237 (3)	1237 s	1239 (1)
$\rho_{\text{as}}\text{GeCH}_3$	815 st		818 st		815 st	
$\rho_{\text{s}}\text{GeCH}_3$	758 Sch		755 s		795 Sch	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	668 Sch		665 m		595 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	648 st		654 s		587 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$			590 st			
$\nu_{\text{as}}\text{GeC}_3$	605 st	609 (4)	603 st	614 (3)	608 m	610 (3)
$\nu_s\text{GeC}_3$	561 st	567 (8)	565 st	673 (4)	560 Sch	567 (5)
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	550 Sch		535 Sch		550 Sch	
$\nu\text{M}'\text{C}_5$		485 (3)	470 s	466 (2)	468 s	472 (4)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	454 st	458 (1)		410 (6)	432 Sch	435 (4)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	418 s		392 s	395 (3)	410 s	412 (1)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$		397 (7)	370 st		379 st	
	262 s	250 (1)				
$\nu_{\text{as}}\text{Ge}_2\text{Te}$	222 st		221 st		223 st	
$\nu_s\text{Ge}_2\text{Te}$		221 (2)		233 (2)		229 (3)
$\delta\text{GeC}_3$	191 s	198 (2)	192 Sch	202 (3)	192 Sch	196 (3)
		182 (3)		188 (3)		186 (3)
und	177 s	178 (2)	165 s	170 (3)	178 s	159 (3)
	153 Sch	152 (7)	152 Sch	151 (4)	158 Sch	
$\delta\text{M}'\text{C}_5$	132 s	133 (3)	120 s	141 (3)	125 s	128 (6)
				122 (5)		
$\delta\text{Ge}_2\text{Te}$	104 st	100 (10)	95 m	98 (10)	99 m	106 (10)
	68 m	70 (6)	68 s	65 (6)	62 Sch	64 (8)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0,1 mm Schichtdicke).

b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz.

c) Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647,1 nm.

d) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514,5 nm.

Tab. 3b. IR-Absorptionen im Bereich 1300–50 cm<sup>-1 a)</sup> und Raman-Emissionen im Bereich 1300–30 cm<sup>-1 b)</sup> der Komplexe 7–9 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	7		8		9	
	IR	RE <sup>d)</sup>	IR	RE <sup>c)</sup>	IR	RE <sup>d)</sup>
$\delta_s\text{CH}_3$	1198 s		1197 s	1203 (2)	1195 s	1204 (1)
$\delta_s\text{CH}_3$	1192 s	1190 (1)	1187 s	1194 (2)	1185 s	1196 (1)
$\rho_{as}\text{SnCH}_3$	750 st		766 st		765 st	
$\rho_s\text{SnCH}_3$	728 st		710 Sch		720 Sch	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	669 m		665 s		594 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	650 st		653 s		579 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$			605 st			
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	540 Sch		530 st	537 (4)		
$\nu_{as}\text{SnC}_3$	545 st	538 (2)	530 st	537 (4)	532 st	540 (2)
$\nu_s\text{SnC}_3$	512 m	506 (3)	505 m	513 (6)	505 m	514 (4)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	462 st	468 (1)	470 Sch	482 (1)	466 Sch	476 (2)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	428 s	434 (3)	455 Sch	458 (2)	430 Sch	438 (4)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	403 s	410 (1)	400 Sch	410 (2)	410 s	415 (1)
			367 st		378 st	
	232 st	238 (2)	232 s		231 s	
$\nu_{as}\text{Sn}_2\text{Te}$	187 st		181 st		180 st	
$\nu_s\text{Sn}_2\text{Te}$		180 (3)		185 (4)		184 (3)
$\delta\text{SnC}_3$	160 Sch	162 (2)		158 (4)		154 (3)
	150 m	148 (3)	148 st	149 (4)	145 m	146 (3)
und		138 (3)		130 (4)		
	117 s	124 (5)	125 Sch	118 (4)	125 Sch	120 (6)
$\delta\text{M}'\text{C}_5$	102 s	102 (9)	91 m	97 (10)	92 m	107 (10)
$\delta\text{Sn}_2\text{Te}$	59 s	53 (7)	60 s	59 (6)	55 s	60 (6)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0.1 mm Schichtdicke). b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz. c) Krypton-Laser, Spectra-Physisc, 647.1 nm. d) Argon-Laser, Coherent Radiation, 514.5 nm.

Tab. 3c. IR-Absorptionen im Bereich 1300–50 cm<sup>-1 a)</sup> und Raman-Emissionen im Bereich 1300–30 cm<sup>-1 b)</sup> der Komplexe 10–12 (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	10		11		12	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
$\delta_s\text{CH}_3$	1161 m	1163 (1)	1162 s	1164 (1)	1163 s	1169 (1)
$\delta_s\text{CH}_3$	1152 Sch	1156 (1)	1149 s	1159 (1)	1154 s	1154 (2)
$\rho_{as}\text{PbCH}_3$	780 st		762 st		771 st	
$\rho_s\text{PbCH}_3$	748 Sch		720 Sch		759 Sch	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	668 Sch		666 s		598 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	642 st		654 s		579 st	
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$	550 m		604 st		510 s	516 (2)
$\delta\text{M}'(\text{CO})_5$			513 s			
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	510 s	513 (1)	478 st		480 st	484 (3)
$\nu_{as}\text{PbC}_3$	481 st	484 (2)	478 st	483 (5)	480 st	484 (3)
$\nu_s\text{PbC}_3$	456 st	460 (3)	456 m	460 (8)	458 m	461 (6)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$	421 s		400 Sch	410 (5)	432 Sch	436 (3)
$\nu\text{M}'\text{C}_5$		398 (6)	368 st		382 st	
$\nu_{as}\text{Pb}_2\text{Te}$	174 m	183 (2)	178 m		183 m	
$\nu_s\text{Pb}_2\text{Te}$		160 (4)		166 (3)		161 (8)
$\delta\text{PbC}_3$	146 m	145 (4)	155 st	156 (4)	158 st	161 (8)
	133 Sch	137 (4)	132 m	134 (4)	138 st	141 (9)
und	128 Sch	130 (4)	122 Sch	126 (4)	121 st	128 (4)
	113 st	109 (10)		105 (10)	102 Sch	108 (4)
$\delta\text{M}'\text{C}_5$	90 Sch	97 (8)	98 st	101 (10)	83 m	97 (4)
$\delta\text{Pb}_2\text{Te}$	52 s	52 (4)	53 s	48 (6)	52 Sch	54 (5)

a) Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 und Polytec Fourierspektrometer FIR 30 in Nujol zwischen CsBr bzw. Polyäthylenküvetten (0.1 mm Schichtdicke). b) Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Liganden **1–3** und der Komplexe **4–12** in Benzol zeigen jeweils ein Singulett-Hauptsignal, das im Falle aller Zinn- und Blei-Verbindungen von Kopplungssatelliten-Signalen [ $J(^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$  bzw.  $J(^1\text{HC}^{207}\text{Pb})$ ] umgeben ist. Die Werte der chemischen Verschiebung, gemessen gegen Benzol, sowie die Kopplungskonstanten sind aus Tab. 4 zu entnehmen. Wie in der Reihe der homologen Selen-

Tab. 4. Chemische Verschiebungen der <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Liganden **1–3** sowie der Komplexe **4–12** in konzentrierten Lösungen in Benzol, Benzol als interner Standard, und Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$ ,  $J(^1\text{HC}^{207}\text{Pb})$  und  $J(^1\text{HCM}^{125}\text{Te})$ .  
[Varian DP 60 (60 MHz)]

Verbindungen	$\delta$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{117}\text{Sn})$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{119}\text{Sn})$ (Hz)	$J(^1\text{HC}^{207}\text{Pb})$ (Hz)	$J(^1\text{HCM}^{125}\text{Te})$ (Hz)	$\frac{\Delta J}{J_L}$
<b>1</b>	+390.3				5.5	
<b>2</b>	+400.1	52.5	54.8			
<b>3</b>	+386.6			61.4		
<b>4</b>	+401.6				8.5	0.545
<b>5</b>	+398.9				8.6	0.563
<b>6</b>	+402.0				9.2	0.672
<b>7</b>	+407.2	52.5	54.5			
<b>8</b>	+403.3	52.6	54.7			
<b>9</b>	-404.4	52.2	54.5			
<b>10</b>	+370.2			57.8		
<b>11</b>	+357.6			57.2		
<b>12</b>	+367.7			57.9		

Derivate<sup>7)</sup>, wo lediglich eine Kopplung  $J(^1\text{HCGe}^{77}\text{Se})$  beobachtet werden konnte, gelang es auch bei den hier beschriebenen Tellurverbindungen nur für den Fall der Trimethylgermyl-Derivate **1** und **4–6**, erstmals bei metallorganischen Telluriden eine über drei Bindungen hinweggehende Kopplung zwischen Protonen und dem in 6.99% natürlicher Häufigkeit vorkommenden Isotop <sup>125</sup>Te zu beobachten. Die Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HCM}^{125}\text{Te})$  sind für M=Sn und Pb zu klein und dadurch in den Flanken des Hauptsignals nicht auffindbar. Die Zunahme der Kopplungskonstanten  $J(^1\text{HCGe}^{125}\text{Te})$  beim Übergang vom freien Liganden **1** (5.5 Hz) zu den Komplexen **4** (8.5 Hz), **5** (8.6 Hz) und **6** (9.2 Hz) läßt auf eine Zunahme des s-Charakters der Ge–Te-Bindung beim Übergang vom vornehmlich p<sup>2</sup>-hybridisierten Tellur im freien Liganden zum sp<sup>3</sup>-hybridisierten Tellur in den Komplexen schließen. Aus den als Kriterium für die relative Änderung des s-Charakters der Ge–Te-Bindung dienenden Werten<sup>8)</sup>

$$\frac{\Delta J}{J_L} = \frac{J_{\text{Komplex}} - J_{\text{Ligand}}}{J_{\text{Ligand}}}$$

ist zu ersehen, daß die Zunahme des s-Charakters der Ge–Te-Bindung beim Übergang Ligand → Komplex größer ist als bei der homologen Ge–Se-Bindung.

Unser Dank gilt der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Hexacarbonylmolybdän sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Senator für Wirtschaft des Landes Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>8)</sup> O. Stelzer, Dissertation Univ. Würzburg 1969.

## Experimenteller Teil

*Bis(trimethylgermyl)tellurid (1), Bis(trimethylstannyl)tellurid (2) und Bis(trimethylplumbyl)tellurid (3):* 30.6 g (0.2 mol) Trimethylgermaniumchlorid bzw. 39.8 g (0.2 mol) Trimethylzinnchlorid bzw. 57.6 g (0.2 mol) Trimethylbleichlorid und 17.3 g (0.1 mol) wasserfreies Natriumtellurid werden in 250 ml absol. Benzol aufgeschlämmt und in Argonatmosphäre unter starkem Rühren 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die entstandene, durch teilweise freigewordenes Tellur schwarz gefärbte Lösung über eine G3-Umkehrfritte vom gebildeten Natriumchlorid abgetrennt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das zurückbleibende schwarze Öl unter vermindertem Druck schonend destilliert. **1**, **2** und **3** siedend als farblose, extrem empfindliche Flüssigkeiten bei 50–51°C/0.5 Torr (**1**), 70–72°C/0.5 Torr (**2**) bzw. 51–54°C/0.2 Torr (**3**). Ausb. 11.6 g (32%) **1**, 27.3 g (60%) **2** bzw. 10 g (16%) **3**.

- 1:** C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>Ge<sub>2</sub>Te (363.0) Ber. C 19.85 H 4.99  
Gef. C 20.86 H 5.37 Mol.-Masse 356 (kryoskop. in Benzol)
- 2:** C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>Sn<sub>2</sub>Te (455.2) Ber. C 15.83 H 3.98  
Gef. C 14.90 H 3.00 Mol.-Masse 456 (kryoskop. in Benzol)
- 3:** C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>Pb<sub>2</sub>Te (632.2) Ber. C 11.39 H 2.86  
Gef. C 12.11 H 2.90 Mol.-Masse 625 (kryoskop. in Benzol)

*Darstellung der Komplexe 4–12:* Alle Reaktionen wurden unter sorgfältig von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O befreitem Argon durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und Zersetzungspunkte der dargestellten Verbindungen sind Tab. 5, deren Analysenwerte aus Tab. 6 zu entnehmen.

Tab. 5. Darstellung der Komplexe 4–12

Ligand g (mmol)	M(CO) <sub>6</sub> g (mmol)	Reakt.-Zeit (h)	Reaktionsprodukt	Ausb. g (%)	Zers.-P. (°C)
1.8 (5) <b>1</b>	1.1 (5) Cr	9	(CO) <sub>5</sub> CrTe[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>4</b> 1.0 (36)	91
1.8 (5) <b>1</b>	1.3 (5) Mo	15	(CO) <sub>5</sub> MoTe[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>5</b> 0.6 (20)	83
1.8 (5) <b>1</b>	1.7 (5) W	12	(CO) <sub>5</sub> WTe[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>6</b> 1.4 (41)	95
2.3 (5) <b>2</b>	1.1 (5) Cr	15	(CO) <sub>5</sub> CrTe[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>7</b> 1.4 (44)	85
2.3 (5) <b>2</b>	1.3 (5) Mo	15	(CO) <sub>5</sub> MoTe[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>8</b> 1.0 (29)	93
2.3 (5) <b>2</b>	1.7 (5) W	10	(CO) <sub>5</sub> WTe[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>9</b> 1.5 (39)	101
3.2 (5) <b>3</b>	1.1 (5) Cr	8	(CO) <sub>5</sub> CrTe[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>10</b> 1.7 (42)	52
3.2 (5) <b>3</b>	1.3 (5) Mo	17	(CO) <sub>5</sub> MoTe[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>11</b> 0.7 (17)	53
3.2 (5) <b>3</b>	1.7 (5) W	12	(CO) <sub>5</sub> WTe[Pb(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	<b>12</b> 2.2 (45)	56

Zur Darstellung wurde eine Lösung der Übergangsmetallcarbonyle in 100 ml THF in einer Bestrahlungsapparatur unter magnetischem Rühren mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) bei Raumtemp. bestrahlt. Der Ablauf der Umsetzungen wurde an Hand der abgespaltenen Mengen an Kohlenmonoxid, welches in einem, mit Wasser gefülltem Gasometer mit vorgeschaltetem Trockenrohr (P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>) aufgefangen wurde, verfolgt. Nach Abspaltung der berechneten Menge Kohlenmonoxid wurde die Lösung des Pentacarbonylmetall-THF-Komplexes in einen mit schwarzem Papier ummantelten 250-ml-Dreihalskolben übergeführt und unter Rühren die angegebene Menge **1**, **2** bzw. **3**, jeweils in 50 ml THF, zugetropft und anschließend die angegebene Zeit bei 0°C gerührt. Daraufhin entfernte man das Lösungsmittel i. Vak.

Tab. 6. Analysenwerte der Komplexe 4–12

Komplex	Summenformel (Mol.-Masse)	Analysen	
		C	H
<i>Bis(trimethylgermyl)tellurid-</i>			
4 -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrGe_2O_5Te$ (555.1)	Ber. 23.78 Gef. 23.73	3.26 3.77
5 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}Ge_2MoO_5Te$ (599.0)	Ber. 22.05 Gef. 21.96	3.02 3.10
6 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}Ge_2O_5TeW$ (687.0)	Ber. 19.23 Gef. 18.90	2.64 2.60
<i>Bis(trimethylstannyl)tellurid-</i>			
7 -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrO_5Sn_2Te$ (647.3)	Ber. 20.41 Gef. 20.97	2.80 2.79
8 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}MoO_5Sn_2Te$ (691.2)	Ber. 19.11 Gef. 18.80	2.62 2.55
9 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}O_5Sn_2TeW$ (779.2)	Ber. 16.95 Gef. 17.01	2.32 1.99
<i>Bis(trimethylplumbyl)tellurid-</i>			
10 -pentacarbonylchrom(0)	$C_{11}H_{18}CrO_5Pb_2Te$ (824.3)	Ber. 16.02 Gef. 15.97	2.20 2.19
11 -pentacarbonylmolybdän(0)	$C_{11}H_{18}MoO_5Pb_2Te$ (868.2)	Ber. 15.21 Gef. 14.90	2.08 1.93
12 -pentacarbonylwolfram(0)	$C_{11}H_{18}O_5Pb_2TeW$ (956.2)	Ber. 13.81 Gef. 13.68	1.89 1.80

(–20 bis 0°C/10<sup>–3</sup> Torr), und kristallisierte mehrmals aus Pentan um (Auflösen bei Raumtemp., Ausfällen bei –78°C). Alle Versuche, Molekülmasse-Bestimmungen (kryoskop. in Benzol) durchzuführen, schlugen fehl. Die Komplexe beginnen bereits nach kurzer Zeit in verdünnter benzol. Lösung zu zerfallen, so daß keine befriedigenden Werte erhalten werden konnten.