

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXVII¹⁾Kinetische und mechanistische Untersuchungen von
Übergangsmetall-Komplex-Reaktionen, XIII²⁾**Diethylamino(phenyltelluro)carben- und Diethylaminocarbin-
(phenyltelluro)-Komplexe des Chroms: Präparative
Untersuchungen und Kinetik der C,Cr-Wanderung von PhTe***Helmut Fischer, Ernst Otto Fischer*, Ruifang Cai^{*)} und Dieter Himmelreich*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 29. Juni 1982

Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluoroborat, $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ (1), reagiert mit Lithium-tellurophenolat, $\text{Li}[\text{TePh}]$, unter Addition des Tellurophenolat-Anions an das Carbin-kohlenstoffatom und Bildung von Pentacarbonyl[diethylamino(phenyltelluro)carbin]chrom, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{TePh})\text{NEt}_2]$ (2). Beim Erwärmen in Lösung lagert sich der Komplex 2 unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung von TePh nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ($-\text{d}[2]/\text{d}t = k[2]$; $\Delta H^\ddagger = 108 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 42 \pm 4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$; in 1,1,2-Trichloroethan) zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(phenyltelluro)chrom, *trans*-(PhTe)(CO)₄-CrCNEt₂ (3), um. In Lösung dimerisiert 3 unter CO-Eliminierung zu Bis(μ -phenyltelluro)-bis(tricarbonyl(diethylaminocarbin)chrom), $(\mu\text{-PhTe})_2[(\text{CO})_3\text{CrCNEt}_2]_2$ (4). Zusatz von PPh₃ zu Lösungen von 2 beeinflusst zwar die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht, liefert jedoch als Reaktionsprodukt *mer*-(PhTe)(CO)₃(PPh₃)CrCNEt₂ (5).

Transition Metal Carbene Complexes, CXXVII¹⁾Kinetic and Mechanistic Investigations of Transition Metal Complex Reactions, XIII²⁾**Diethylamino(phenyltelluro)carbene- and Diethylaminocarbyne(phenyltelluro) Complexes of
Chromium: Preparative Investigations and Kinetics of the C,Cr-Migration of PhTe**

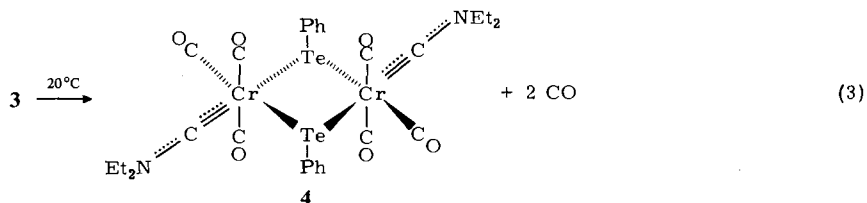
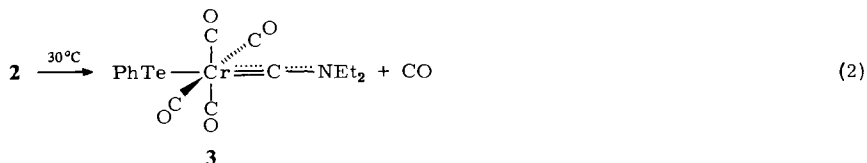
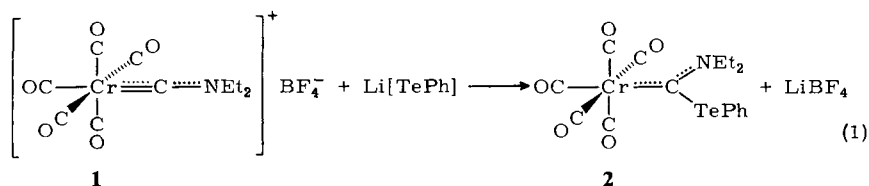
Pentacarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium tetrafluoroborate, $[(\text{CO})_5\text{CrCNEt}_2]\text{BF}_4$ (1), reacts with lithium tellurophenolate, $\text{Li}[\text{TePh}]$, with addition of the tellurophenolate anion to the carbyne carbon atom to give pentacarbonyl[diethylamino(phenyltelluro)carbene]chromium, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{TePh})\text{NEt}_2]$ (2). On heating in solution, the complex 2 rearranges with CO-elimination and C,Cr-migration of TePh to give *trans*-tetracarbonyl(diethylaminocarbyne)(phenyltelluro)chromium, *trans*-(PhTe)(CO)₄CrCNEt₂ (3). The rearrangement follows a first order rate law ($-\text{d}[2]/\text{d}t = k[2]$; $\Delta H^\ddagger = 108 \pm 1 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 42 \pm 4 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$; in 1,1,2-trichloroethane). In solution, 3 dimerizes with CO-elimination to give bis(μ -phenyltelluro)-bis(tricarbonyl(diethylaminocarbyne)chromium), $(\mu\text{-PhTe})_2[(\text{CO})_3\text{CrCNEt}_2]_2$ (4). Addition of PPh₃ to solutions of 2 does not influence the rate of the rearrangement but leads to a different product, *mer*-(PhTe)(CO)₃(PPh₃)CrCNEt₂ (5).

*) Ständige Adresse: Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, China.

Die Addition von anionischen Nucleophilen X^- an das Carbinkohlenstoffatom des kationischen Carbin-Komplexes $[(CO)_5Cr \equiv CNEt_2]BF_4$ (**1**) ist für die Darstellung von zum Teil auf anderem Weg nicht zugänglichen Carben-Komplexen von besonderer Bedeutung^{2,3}. Einige, jedoch nicht alle, Vertreter der bei dieser Reaktion resultierenden Carben-Komplexe, $(CO)_5Cr[C(X)NEt_2]$, zeichnen sich durch die ungewöhnliche Eigenschaft aus, sich beim Erwärmen in Lösung und zum Teil auch in Substanz spontan unter CO-Abspaltung und C,Cr-Wanderung der Gruppe X zu den entsprechenden neutralen Carbin-Komplexen $trans-X(CO)_4Cr \equiv CNEt_2$ umzulagern^{2,3}.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

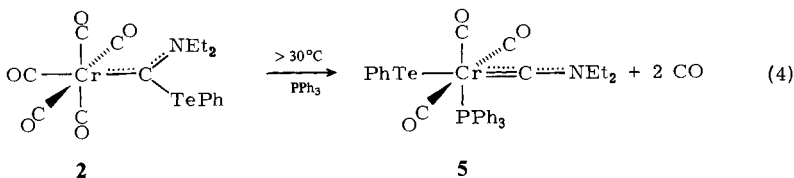
Pentacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom-tetrafluorborat (**1**) reagiert bereits bei Temperaturen unterhalb von $-30^\circ C$ mit Lithium-tellurophenolat unter Addition des Tellurophenolat-Anions an das Carbinkohlenstoffatom und Bildung von Pentacarbonyl[diethylamino(phenyltelluro)carben]chrom (**2**) [Gl. (1)].



Der blaßgelbe Komplex **2** lagert sich in Lösung ab ca. $30^\circ C$ im Verlauf weniger Stunden spontan und quantitativ unter CO-Abspaltung zu *trans*-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(phenyltelluro)chrom (**3**) um [Gl. (2)].

Der Reaktion nach Gl. (2) schließt sich die rasche, unter CO-Abspaltung verlaufende Dimerisierung von **3** zu Bis(μ -phenyltelluro)-bis[tricarbonyl(diethylaminocarbin)chrom] (**4**) an [Gl. (3)]. Da die Dimerisierung einerseits durch freies Kohlenmonoxid inhibiert wird, die Geschwindigkeit der Umlagerungsreaktion nach Gl. (2) andererseits unabhängig von der Konzentration an CO ist, wird für die Synthese von **3** die Reaktion nach Gl. (2) zweckmäßig unter CO-Druck durchgeführt.

Erwärmt man Lösungen von **2** in Anwesenheit von Triphenylphosphan, so erhält man nicht den Komplex **3**, sondern *mer*-Tricarbonyl(diethylaminocarin)(phenyltelluro)(triphenylphosphan)chrom (**5**) [Gl. (4)].



Die Verbindung **5** ist auch durch Umsetzung von **3** mit PPh_3 zugänglich. Da der CO/PPh_3 -Austausch in **3** rascher erfolgt als die Bildung von **3** aus **2**, dürfte **5** bei der Reaktion von **2** mit PPh_3 ebenfalls über **3** als Zwischenstufe entstehen.

Die kristallisierten, blaßgelben (**2**), orangefarbenen (**3**), hellbraunen (**4**) bzw. orangefarbenen (**5**) Verbindungen sind in unpolaren Solventien wenig, in polaren Lösungsmitteln dagegen gut löslich. Mit Ausnahme von **4** lassen sich die Komplexe bei Raumtemperatur sowohl im festen Zustand als auch in Lösung kurzzeitig handhaben. Die Verbindung **4** zersetzt sich dagegen auch im kristallinen Zustand sehr schnell (Halbwertszeit bei 20°C : < 20 s).

Im IR-Spektrum zeigt der Carben-Komplex **2** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in Methylcyclohexan vier Absorptionen: 2056 m, 1975 w, 1940 s (sh) und 1933 cm^{-1} vs. Die Bandenlagen und deren Intensitätsverhältnisse sind vergleichbar denjenigen der analogen Phenylseleno-³⁾ und Phenylthio-Komplexe⁴⁾, d. h. der Austausch des Heteroatoms Tellur durch Schwefel bzw. Selen wirkt sich praktisch nicht auf das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis des Carbenliganden aus.

Beim Carbin-Komplex **3** beobachtet man in 1,1,2-Trichlorethan vier $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen: 2067 w, 2016 w (sh), 1995 s, 1972 cm^{-1} vs. Dies deutet auf eine starke Störung der lokalen Symmetrie des Metallcarbonyl-Gerüsts (D_{4h} oder C_{4v}) hin. Die Intensitätsverhältnisse der Banden von **3** und der entsprechenden Phenylseleno-Verbindung⁵⁾ sind sehr ähnlich, die Absorptionen von **3** liegen jedoch bei niedrigeren Wellenzahlen (um 4 bis 12 cm^{-1}). Die Lage der C(Carbin) – N-Streckschwingung in 1,1,2-Trichlorethan bei 1575 cm^{-1} (beim analogen Se-Komplex ebenfalls 1575 cm^{-1}) läßt auf einen beträchtlichen π -Anteil an dieser Bindung schließen.

Die Verbindungen **4** und **5** weisen jeweils drei $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen auf: **4** bei 2028 w, 2012 m und 1955 cm^{-1} vs (in Diethylether), **5** bei 2014 m, 1954 s (sh) und 1933 cm^{-1} vs (in Dichlormethan). Dies steht im Einklang mit einer meridionalen Anordnung der drei CO-Liganden. Ein der verbrückten Verbindung **4** entsprechender Phenylthiowolfram-Komplex, $(\mu\text{-PhS})_2[(\text{CO})_3\text{WCNEt}_2]_2$, wurde bereits früher synthetisiert, röntgenographisch untersucht und eine Anordnung mit SPh-Brücken und den Diethylaminocarin-Liganden *trans*-ständig zu den SPh-Brücken aufgefunden⁶⁾. Für **4** kann eine ähnliche Struktur angenommen werden. Da bei allen bisher dargestellten phosphansubstituierten *mer*-Tricarbonylcarbin-Komplexen der Carbin- und der Phosphan-Ligand zueinander *cis*-ständig sind, dürfte die Verbindung **5** analog gebaut sein. Die $\nu[\text{C}(\text{Carbin}) - \text{N}]$ -Schwingung in **5** liegt bei 1552 cm^{-1} (in 1,1,2-Trichlorethan). Der Austausch von CO durch den besseren Donorliganden PPh_3 beim Übergang von **3** nach **5** führt also erwar-

tungsgemäß zu einer Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Bande zu niedrigeren Wellenzahlen entsprechend einer Stärkung der Metall – C(Carbin)-Rückbindung und einer Verringerung des π -Anteils an der C(Carbin) – N-Bindung.

Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten für die Verbindungen **2** – **5** sind in Tab. 1 zusammengestellt. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von früher an Aminocarben-Komplexen durchgeführten Untersuchungen findet man auch bei **2**, daß die beiden *N*-Ethylgruppen aufgrund des Doppelbindungsanteils an der C(Carben) – N-Bindung magnetisch nicht äquivalent sind. Man findet jeweils ein Triplett und ein Quartett für die *N*-Ethylgruppen entsprechend ihrer *E*- oder *Z*-Stellung bezüglich der C(Carben) – N-Bindung. In den *Carbin*-Komplexen **3** und **5** beobachtet man hingegen neben dem Multipllett für die Phenylprotonen nur ein Triplett und ein Quartett. Bei **4** wird in Analogie zu früher untersuchten Biscarbin-Komplexen dieses Typs eine geringfügige Aufspaltung der Signale der $\text{N}(\text{Et})$ -Gruppen gefunden⁶⁾.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen von **2** – **5** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -30°C (**2** – **4**) bzw. Raumtemperatur (**5**) (δ -Werte in ppm rel. zu $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H}$)

Komplex	$-\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{NCH}_2\text{CH}_3$	$-\text{C}_6\text{H}_5$
2	1.00 (t, 3, <i>Z</i>)	3.71 (q, 2, <i>Z</i>)	7.82 (m, 5)
	1.50 (t, 3, <i>E</i>)	4.40 (q, 2, <i>E</i>)	
3	1.45 (t, 6)	3.60 (q, 4)	7.60 (m, 5)
4	1.43 (dt, 6)	3.33 (dq, 4)	7.65 (m, 5)
5	1.35 (t, 6)	3.31 (q, 4)	7.40 (m, 20)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2** (-30°C , CD_2Cl_2 , δ -Werte relativ zu CD_2Cl_2) erscheint das C(Carben)-Signal bei 251.2 ppm und weitere Signale bei 222.8 (CO_{trans}), 216.0 (CO_{cis}), 137.9, 134.1, 129.3, 128.6 (TeC_6H_5), 13.8 (NCH_2CH_3 , *E*) und 12.5 ppm (NCH_2CH_3 , *Z*). Die $\text{N}-\text{CH}_2$ -Peaks konnten nicht beobachtet werden.

Der Carben-Komplex **2** ist isomorph mit $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{SePh})\text{N}(\text{Et})_2]$ (Raumgruppe $P2_1/c$, Se: $a = 845.4$ (5), $b = 3330$ (3), $c = 630.4$ (4) pm, $\beta = 101.74$ (5) $^\circ$ ⁵⁾; Te: $a = 849.7$ (8), $b = 3432$ (3), $c = 630.4$ (6) pm, $\beta = 102.05$ (8) $^\circ$; beide bei -30°C). Daraus ist zu folgern, daß beide Komplexe weitgehend identische Geometrien besitzen.

Kinetische Untersuchungen

Die Geschwindigkeitskonstanten für die unter CO -Abspaltung verlaufende Umlagerung **2** \rightarrow **3** sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Reaktion folgt dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung:

$$-d[2]/dt = k[2]$$

Die Aktivierungsparameter in 1,1,2-Trichlorethan betragen (95%-Vertrauensgrenzen in Klammern): $\Delta H^\ddagger = 108 (\pm 1) \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 42 (\pm 4) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Charakteristisch für die Umlagerung sind weiterhin:

(a) Die Anwesenheit von freiem Kohlenmonoxid im Solvens verändert die Geschwindigkeitskonstante nicht. Alle kinetischen Untersuchungen wurden daher unter CO als Schutzgas durchgeführt, da die Folgereaktion [Gl. (3)] gleichzeitig durch Kohlenmonoxid inhibiert wird.

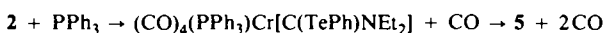
(b) Sowohl Radikalinitiatoren [Azobis(isobutyronitril)] als auch Radikalfänger (Hydrochinon) beeinflussen weder die Reaktionsgeschwindigkeit noch die Art des Reaktionsprodukts.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Umlagerung $2 \rightarrow 3$ in 1,1,2-Trichlorethan (A), 1,1,2,2-Tetrachlorethan (B), 1,2-Dichlorethan (C), Nitromethan (D) und Methylcyclohexan (E)

Solvens	Temp. (°C)	[2] (mmol/l)	$10^3 k$ (s^{-1})	Solvens	Temp. (°C)	[2] (mmol/l)	$10^3 k$ (s^{-1})
A	37.8	5	0.639	A	54.4		5.58 ^{d)}
	43.0	5	1.28	B	54.4	3	6.06
	48.3	5	2.54	C	54.4	3	6.68
	53.5	2	5.15	D	54.4	3	12.8
	53.5	5	4.98				
	53.5	10	4.99	A	42.6	5	1.23
	53.5	5	5.08 ^{a)}	10% A + 90% E ^{c)}	42.6	5	1.22
	53.5	5	5.09 ^{b)}	3.3% A + 96.7% E ^{c)}	42.6	5	1.05
	53.5	5	4.95 ^{c)}	1% A + 99% E ^{c)}	42.6	5	1.01
	57.6	5	8.26	E	42.6	5	0.99

^{a)} Zusatz von 100 mmol/l PPh_3 zur Lösung. – ^{b)} Zusatz von 5 mmol/l Azobis(isobutyronitril) zur Lösung. – ^{c)} Zusatz von 2 mmol/l Hydrochinon zur Lösung. – ^{d)} Wert aus der $\lg(k/T) \cdot (1/T)$ -Abhängigkeit errechnet. – ^{e)} Vol.-%.

(c) Zusatz eines 20fach molaren Überschusses von Triphenylphosphan zur Reaktionslösung verändert die Geschwindigkeit der Abnahme des Ausgangskomplexes ($-d[2]/dt$) nicht, führt jedoch ohne nachweisbare Bildung von 3 zu 5 als Reaktionsprodukt. Da jedoch die Reaktion $3 + PPh_3 \rightarrow 5 + CO$ rascher abläuft als $2 \rightarrow 3 + CO$, ist trotzdem anzunehmen, daß der Komplex 3 als Zwischenstufe auftritt. Bei einer Reaktionsfolge



wäre eine Verringerung der Geschwindigkeit der Carben/Carbin-Umlagerung zu erwarten und der Komplex $(CO)_4(PPh_3)Cr[C(TePh)NEt_2]$ sollte sich nachweisen lassen.

(d) Im festen Zustand ist 2 thermisch beträchtlich stabiler als in Lösung. Nach 50 min. Erwärmen von 2 auf $57^\circ C$ hat sich der Komplex erst zu ca. 20% (spektroskopisch bestimmt) zersetzt. Die Bildung von 3 läßt sich dabei nicht beobachten. In 1,1,2-Trichlorethan hingegen beträgt die Halbwertszeit für $2 \rightarrow 3 + CO$ bei der gleichen Temperatur 90 s. Die Frage, ob die Thermolyse von festem 2 ebenfalls über eine intermediäre Bildung von 3 abläuft, kann nicht beantwortet werden, da sich 3 bei den hierfür erforderlichen hohen Temperaturen rasch zersetzt. Im Gegensatz zu 2 erfolgt bei einigen anderen Komplexen des Typs $(CO)_5Cr[C(X)NEt_2]$ ($X = Br, SnPh_3, PbPh_3$) die Carben/Carbin-Umlagerung nachweisbar sowohl in Lösung als auch im festen Zustand, und zwar annähernd gleich schnell.

(e) Die Umlagerung findet sowohl in unpolaren als auch in polaren Solventien statt. Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist nur sehr gering; mit zunehmender Polarität des Solvens ist ein leichtes Ansteigen der Geschwindigkeitskonstanten festzustellen (Tab. 2). Wie die Untersuchungen in den Lösungsmittel-

gemischen 1,1,2-Trichlorethan/Methylcyclohexan jedoch zeigen, fungiert das Solvens lediglich als weitgehend neutrales Reaktionsmedium und greift nicht spezifisch in den Reaktionsablauf ein.

Diskussion

Ähnlich wie bei der Umsetzung des Carbin-Komplexes **1** mit anderen Anionen erfolgt auch diejenige mit Tellurophenolat unter Addition von $[\text{TePh}]^-$ an das Carbin-kohlenstoffatom glatt unter Bildung von **2**, das in guten Ausbeuten isoliert werden kann. Der Verbindung **2** vergleichbare Carben-Komplexe, in denen einer der drei Substituenten am Carbenkohlenstoff ein Telluratom ist, konnten bisher auf anderem Weg nicht dargestellt werden. Bezüglich Stabilität und Reaktionsverhalten sind die neuen Komplexe **2** und **3** den analogen Selenverbindungen weitgehend vergleichbar. Dies zeigt sich sowohl in der unter CO-Eliminierung verlaufenden Carben/Carbin-Umlagerung als auch in der Tendenz von **3**, unter CO-Abspaltung zu dimerisieren bzw. in Anwesenheit von Triphenylphosphan rasch CO gegen dieses auszutauschen. Ein Vergleich von **3** mit *trans*-Diethylaminocarbin(halogeno)-Komplexen, *trans*- $\text{X}(\text{CO})_4\text{Cr} \equiv \text{CNET}_2$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ergibt jedoch, daß $[\text{SePh}]^-$ und $[\text{TePh}]^-$ weniger gut in der Lage sind Carbin-Komplexe zu stabilisieren als X^- .

Die Charakteristika der Carben/Carbin-Umlagerung von **2** sind die gleichen wie bei den Carben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Y})\text{NET}_2]$ mit $\text{Y} = \text{SeR}^{5)}$, $\text{Cl}^{7)}$, $\text{SnPh}_3^{8)}$ oder $\text{PbPh}_3^{2)}$. Auch der Solvenseinfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion von **2** und dem Komplex mit $\text{Y} = \text{SePh}$ ist von vergleichbarer Größenordnung. Während jedoch bisher stets eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit ansteigender Ordnungszahl des wandernden, an den Carbenkohlenstoff gebundenen Atoms Y innerhalb einer Gruppe des Periodensystems vorgefunden wurde (also in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ und $\text{SnPh}_3 < \text{PbPh}_3$), beobachtet man bei **2** eine Umkehrung dieser Tendenz: **2** reagiert langsamer als das Seleno-Analoge. Der Effekt ist allerdings gering: $k(\text{SePh}) : k(\text{TePh}) = 1 : 0.36$, im Gegensatz dazu: $k(\text{SnPh}_3) : k(\text{PbPh}_3) = 1 : 1.75$ (beide bei 40°C in 1,1,2-Trichlorethan). Da die Reaktion bei allen sich umlagernden Carben-Komplexen durch die gleichen Besonderheiten gekennzeichnet ist, sei für eine ausführliche Diskussion des Reaktionsmechanismus der C,Cr-Wanderung auf Lit.^{5,8)} verwiesen. Auch die Umlagerung von Gl. (2) dürfte am besten durch eine intramolekulare Wanderung von TePh zum Zentralmetall zu beschreiben sein, verbunden mit einer gleichzeitigen Aufweitung einer Cr-CO-Bindung. Im Vergleich zur entsprechenden Se-Verbindung sind jedoch bei **2** sowohl die Aktivierungsenthalpie also auch die Aktivierungsentropie größer (für den SePh-Komplex: $\Delta H^\ddagger = 101 \text{ kJmol}^{-1}$; $\Delta S^\ddagger = 28 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ⁵⁾). Dies läßt darauf schließen, daß bei **2** im Übergangszustand eine stärkere Trennung der wandernden Gruppe TePh vom restlichen Komplextteil erfolgt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für eine wertvolle Sachbeihilfe, dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Stipendium für Herrn Ruirfang Cai (Fudan Universität, Shanghai), Herrn Dipl.-Chem. R. Märkl für die Aufnahme des ^{13}C -NMR-Spektrums, Herrn Dipl.-Chem. J. K. R. Wanner für die Tieftemperatur- ^1H -NMR-Messungen, Herrn J. Riede für die Bestimmung der Zellkonstanten, sowie Herrn M. Barth und Fräulein U. Graf für die Ausführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.063–0.2 mm, Fa. Merck) N_2 -gesättigt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. – 1H -NMR-Spektren: Jeol PMX-60. – Thermostatisierung: Umwälzthermostat NB der Fa. Lauda (Temperaturkonstanz $\pm 0.01^\circ C$). – Der Komplex **1** wurde nach Literaturangaben dargestellt⁹⁾.

Pentacarbonyl[diethylamino(phenyltelluro)carben]chrom(0) (**2**): 1.4 g (3.4 mmol) Diphenylditellurid in 30 ml THF werden bei Raumtemp. mit 0.25 g Lithium so lange gerührt, bis die Lösung nahezu entfärbt ist. Anschließend wird die so entstandene Lösung von Lithium-tellurophenolat sofort bei $-70^\circ C$ zu einer Suspension von 2.2 g (6.1 mmol) **1** in 30 ml THF filtriert und die Mischung 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Man erwärmt auf $-30^\circ C$, rührt eine weitere Stunde und entfernt dann das Lösungsmittel i. Vak. Der orangegelbe Rückstand wird mit 60 ml CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) extrahiert und der Extrakt im Hochvak. zur Trockne gebracht. Zweimalige Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert **2** als blaßgelbe Kristalle. Schmp. $74^\circ C$ (Zers.). Ausb. 1.9 g (65%, bez. auf **1**).

$C_{16}H_{15}CrNO_3Te$ (480.9) Ber. C 39.96 H 3.14 Cr 10.81 N 2.91 O 16.64 Te 26.53
Gef. C 39.72 H 3.22 Cr 10.33 N 2.96 O 16.63 Te 24.40

trans-Tetracarbonyl(diethylaminocarbin)(phenyltelluro)chrom (**3**): 961 mg (2.0 mmol) **2** in 30 ml CH_2Cl_2 werden im Autoklaven unter 40 at CO-Druck 2 h auf $40^\circ C$ erwärmt. Nach Abkühlen der Lösung auf $-30^\circ C$ wird der Überdruck aufgehoben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisation des Rückstands aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:1) liefert **3** als analysenreines, orangefarbenes Kristallpulver. Schmp. $42^\circ C$ (Zers.). Ausb. 697 mg (77%, bez. auf **2**).

$C_{15}H_{15}CrNO_4Te$ (452.9) Ber. C 39.78 H 3.34 Cr 11.48 N 3.09 O 14.13
Gef. C 39.47 H 3.37 Cr 11.25 N 2.83 O 14.20

Bis(μ -phenyltelluro)-bis[triacarbonyl(diethylaminocarbin)chrom] (**4**): 180 mg (0.4 mmol) **3** werden in 20 ml Ether 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 20 ml Pentan zugesetzt, die Lösung wird durch Glaswolle filtriert und das Filtrat auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Der dabei ausfallende hellbraune Niederschlag wird abgetrennt, mit wenig kaltem Pentan gewaschen und mehrere Stunden i. Hochvak. getrocknet. Hellbrauner Feststoff. Schmp. ca. $20^\circ C$ (Zers.). Ausb. 110 mg (65%, bez. auf **3**).

$C_{28}H_{30}Cr_2N_2O_6Te_2$ (849.8) Ber. C 39.58 H 3.56 Cr 12.24 N 3.30 O 11.30
Gef. C 40.34 H 3.77 Cr 11.02 N 3.52 O 11.33

mer-Tricarbonyl(diethylaminocarbin)(phenyltelluro)(triphenylphosphan)chrom (**5**): 1.03 g (2.5 mmol) **2** in 60 ml Aceton werden mit 0.65 g (2.5 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Die Lösung wird 25 min bei $40^\circ C$ gerührt, wobei sie sich von Hellgelb nach Rotbraun verfärbt. Anschließend wird sofort auf $-30^\circ C$ abgekühlt und das Lösungsmittel bei dieser Temperatur i. Vak. entfernt; der Rückstand wird bei $-25^\circ C$ an Kieselgel mit Ether/ CH_2Cl_2 (1:1) chromatographiert. Umkristallisation aus Ether liefert **5** als orangefarbenes Kristallpulver vom Schmp. $93^\circ C$ (Zers.). Ausb. 1.2 g (70%, bez. auf **2**).

$C_{32}H_{30}CrNO_3P_3Te$ (687.2) Ber. C 55.93 H 4.40 Cr 7.57 N 2.04 O 6.98 P 4.51
Gef. C 55.53 H 4.67 Cr 7.53 N 1.96 O 7.22 P 4.71

Kinetische Messungen

Die kinetischen Messungen wurden mit infrarotspektrometrischen Methoden durchgeführt. Abgewogene Proben von **2** wurden in den berechneten Volumina an temperiertem Solvens (bzw.

einer Lösung von PPh_3 , Hydrochinon oder Azobis(isobutyronitril) in 1,1,2-Trichlorethan schnell gelöst, die Lösung dann unmittelbar in die thermostatisierte IR-Küvette übergeführt und anschließend die Konzentrationsabnahme von **2** mit Hilfe der A_1 -Absorption von **2** kontinuierlich über einen Zeitraum von 8–10 Halbwertszeiten ermittelt. Die Temperatur wurde während der Umsetzungen mit vorher geeichten Thermistoren bestimmt. Der Zusammenhang zwischen $\lg(E_t - E_\infty)$ (E_t = Extinktion zum Zeitpunkt t , E_∞ = Extinktion nach Ende der Umlagerung) und der Zeit t war mindestens im Bereich der ersten drei Halbwertszeiten linear (Korrelationskoeffizient besser als -0.999). Der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten (mindestens innerhalb von 5% reproduzierbar) wurden die ersten drei Halbwertszeiten zugrundegelegt.

-
- 1) CXXXVI. Mitteil.: E. O. Fischer, J. Chen und U. Schubert, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1284 (1982).
 - 2) XII. Mitteil.: H. Fischer, E. O. Fischer und R. Cai, Chem. Ber. **115**, 2707 (1982).
 - 3) Vgl. E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, Chem. Ber. **114**, 3209 (1981).
 - 4) E. O. Fischer und D. Wittmann, unveröffentlichte Untersuchungen.
 - 5) H. Fischer, E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, U. Schubert und K. Ackermann, Chem. Ber. **114**, 3220 (1981).
 - 6) E. O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, Chem. Ber. **115**, 3152 (1982).
 - 7) H. Fischer, A. Matsch und W. Kleine, Angew. Chem. **90**, 914 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 842 (1978).
 - 8) H. Fischer, J. Organomet. Chem. **195**, 55 (1980).
 - 9) E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, Angew. Chem. **88**, 646 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 616 (1976).

[204/82]