

Preliminary communication

Übergangsmetall-Komplexe des Tellurophens

K. ÖFELE und E. DOTZAUER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 6. Juli 1972)

Zur Klärung der Frage, ob und in welcher Weise das Tellurophen¹ als Komplexligand fungieren kann, setzten wir es mit einigen Übergangsmetallverbindungen um.

Bei der Reaktion des unsubstituierten Heterocyclus in Dibutyläther mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ bei $50-60^\circ$ entstand mit 80% Ausbeute eine purpurrot gefärbte kristalline Verbindung mit der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_4\text{CrO}_3\text{Te}$, die in Benzol monomer löslich ist. Sie ist im festen Zustand luftstabil, sublimiert im Hochvakuum bei ca. 65° unzersetzt und zerfällt beim Erhitzen unter N_2 ohne zu schmelzen ab 145° unter Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Indizien für eine Verwandtschaft der neuen Verbindung mit den π -Komplexen Thiophen²-, Selenophen³- und Pyrrol⁴-chromtricarbonyl lieferten die IR-, UV- und NMR-Spektren. Wir nehmen deshalb an, dass auch das Tellurophen als quasidreizähliger Ligand fungiert und unter Einbeziehung des Heteroatoms über sein π -Elektronensystem an das Chrom gebunden ist (Fig. 1). Im IR-Spektrum von I treten ebenso wie bei den

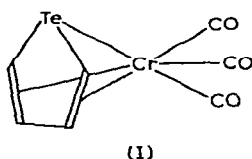


Fig. 1

analogen Thiophen und Selenophen Komplexen 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden auf (Tab. 1). Die nur geringfügigen Unterschiede speziell zwischen den A_1 -Banden dieser 3 Verbindungen lassen ein ähnliches Donor-Acceptor-Verhalten der 3 isologen Heterocyclen erkennen. Für das gegenüber dem Thiophenkomplex beträchtlich höhere Dipolmoment von I kann auch eine auf dem grösseren Atomradius von Tellur (1.37 gegenüber 1.04 \AA bei

Schwefel) beruhende Verlängerung des Metall–Ring-Abstandes verantwortlich sein. Die Aufspaltung der *E*-Bande nimmt vom Tellurophen- zum Thiophen-Komplex hin ab und verschwindet beim *N*-Methylpyrrol–Cr(CO)₃. Die Ursache dafür dürfte eine mit der Periodennummer des Fünfring-Heteroatoms zunehmende Störung der lokalen C_{3v}-Symmetrie der Cr(CO)₃-Gruppe in diesen Komplexen sein.

Das UV-Spektrum (aufgenommen in C₆H₁₂) zeigt ausgeprägte Banden bei 415 (log ϵ = 3.77) und 212 nm (log ϵ = 4.50) mit Schultern bei 580, 320 und 260 nm. Es unterscheidet sich von dem des Thiophen–Cr(CO)₃³ wesentlich nur darin, dass die Schulter im sichtbaren Gebiet um ca. 60 nm bathochrom verschoben ist, was auch im Farbunterschied der beiden Komplexe zum Ausdruck kommt.

TABELLE 1

ν (CO)-BANDEN UND DIPOLMOMENTE VON FÜNFRINGHETEROCYCLEN-CHROMTRICARBONYLEN

Komplex	ν (CO)-Banden (cm ⁻¹) ^a		Dipolmomente (D) ^a
	A ₁	E	
TeC ₄ H ₄ Cr(CO) ₃	1967	1895 1872	6.10 ± 0.1
SeC ₄ H ₄ Cr(CO) ₃	1963	1888 1869	5.55 ± 0.1
SC ₄ H ₄ Cr(CO) ₃	1967	1887 1873	5.54 ± 0.1
CH ₃ NC ₄ H ₄ Cr(CO) ₃	1975	1894	6.2 ± 0.1

^a In Benzol.

Das NMR-Spektrum von I besteht aus 2 Multipletts bei $\tau \sim 3.5$ und 4.0 (in Aceton-*d*₆) die den AA'BB'-Multipletts des freien Tellurophens bei $\tau \sim 1.1$ und 2.1 entsprechen. Ein Vergleich mit den Spektren von freiem und komplexgebundenem 2,5-Di-deuterotellurophen zeigte, dass in beiden Fällen das Signal bei tieferem Feld den α -Protonen zuzuordnen ist, welches somit im Komplex stärker nach hohem τ verschoben ist als das β -Protonensignal. Relation und Richtung der Verschiebungen der beiden Signale bei der π -Komplexbildung von Tellurophen entsprechen damit den Verhältnissen beim Thiophen⁵, ihr Absolutbetrag ist jedoch grösser.

Die Reaktion von Tellurophen mit Na₂PdCl₄ in Methanol bei 25° lieferte 2 rotbraune kristalline Verbindungen, von denen die eine in Chloroform und Aceton löslich, die andere unlöslich ist. Für die erstere (70% Ausbeute) wurde als Summenformel C₈H₈Cl₂PdTe₂, für die letztere (27% Ausbeute) C₄H₄Cl₂PdTe ermittelt. Beide Verbindungen sind luftstabil und schmelzen unter vollständiger Zersetzung etwa ab 130°. Sie sind unlöslich in Hexan, Benzol, Äther und Methanol; in Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Pyridin lösen sie sich unter Freisetzung von Tellurophen. Beim Behandeln mit überschüssigem Tellurophen in CHCl₃ wandelt sich der unlösliche Komplex in den löslichen um. Die IR-Spektren beider Komplexe zwischen 4000 und 600 cm⁻¹ sind einander und auch dem des freien Heterocyclus sehr ähnlich. Aus all dem folgern wir, dass diese Verbindungen den Tellurophenring nur über das Heteroatom an das Palladium

gebunden enthalten.

Durch Vergleich der langwelligen IR-Spektren beider Komplexe mit denen der analogen, aus PdBr_2 und Tellurophen hergestellten Verbindungen konnten die $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Banden identifiziert werden; der lösliche Komplex hat 2 Banden bei 303 und 287 cm^{-1} , der unlösliche 3 Banden bei 359, 298 und 270 cm^{-1} . Für den ersteren nehmen wir deshalb die monomere, planare Struktur II (Fig. 2) mit *cis*-Konfiguration an, während wir letzterem die dimere Struktur III zuschreiben:

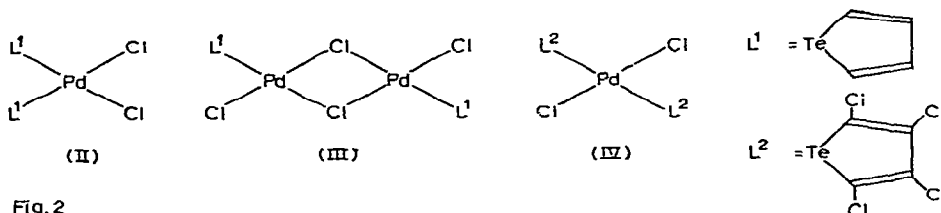


Fig. 2

Auch Tetrachlortellurophen⁶ reagierte bei $40-50^\circ$ in Methanol mit PdCl_2 zu einer rotbraunen kristallinen Verbindung der Zusammensetzung $(\text{C}_4\text{Cl}_4\text{Te})_2\text{PdCl}_2$ (Ausbeute 61%). Der in Aceton lösliche Komplex hat nur eine $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ -Bande bei 354 cm^{-1} , weshalb wir für ihn die Struktur IV mit *trans*-Konfiguration annehmen. Vermutlich ist für den grösseren *trans*-Effekt dieses Liganden sein durch die Chlor-Substituenten am Ring erhöhter Acceptorcharakter verantwortlich.

Die Existenz der Palladium-Tellurophen-Komplexe ist insofern bemerkenswert, als einerseits analoge Thiophen- und Selenophen-Komplexe nicht bekannt sind, andererseits aber die Stabilität von Pd^{II} -Komplexen mit Dialkyläthern R_2E in der Reihenfolge $\text{R}_2\text{S} > \text{R}_2\text{Se} > \text{R}_2\text{Te}$ abnimmt⁷.

Die Umsetzung von Tellurophen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem Benzol ergab neben dem schwarzen $\text{Te}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ⁸ und dem gelben Ferracyclopentadien-Komplex $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ⁹ mit 18% Ausbeute eine rote, kristalline, im Hochvakuum bei 40° sublimierbare Verbindung vom Smp. 50° . Der luftempfindliche Komplex hat die Summenformel $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Te}$ und ist in benzolischer Lösung monomer. Bei stärkerem Erhitzen der geschmolzenen oder gelösten Verbindung entsteht das gelbe $\text{C}_4\text{H}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$.

Das IR-Spektrum des roten Komplexes hat keinerlei Ähnlichkeit mehr mit dem des freien Tellurophens; $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2064, 2033 und 1995 cm^{-1} (in C_6H_{12}) zeigen die Abwesenheit von Brücken-CO-Liganden an. Im Massenspektrum treten neben dem Molekülpeak mit $m/e = 459$ weitere Peaks auf mit $m/e = 459 - n \cdot 28$ ($n = 1-6$), die durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden erzeugt werden sowie solche, die den Fragmenten $\text{Fe}_2\text{TeC}_2\text{H}_2^+$ und Fe_2Te^+ entsprechen. Die Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_4\text{TeFe}_2(\text{CO})_6$. Das NMR-Spektrum (in Aceton- d_6) enthält 4 Signale gleicher Intensität bei $\tau = 0.69$ (Dublett, $J = 9.2\text{ Hz}$), 2.81 (Doppeldublett, $J = 5.6$ und 7.5 Hz), 4.27 (Dublett, $J = 7.5\text{ Hz}$) und 4.77 (Doppeldublett, $J = 5.6$ und 9.2 Hz). Wir schliessen daraus auf eine

Struktur (Fig. 3), wie sie bereits für Thianaphthen¹⁰ und 2,2'-Dithienyl-Eisencarbonylkomplexe¹¹ vorgeschlagen worden ist.

Ein V entsprechender Komplex des unsubstituierten Thiophens wurde bisher lediglich in einer Fussnote erwähnt¹².

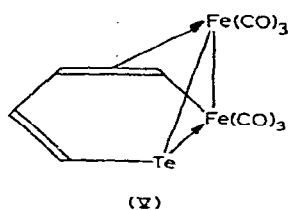


Fig. 3

Das Tellurophen schliesst sich damit bei der Reaktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ genau so wie in seinem sonstigen chemischen Verhalten¹³ eng seinen Homologen Thiophen und Selenophen an. Neu bei den Fünfring-heterocyclen der 6. Hauptgruppe ist die Fähigkeit des Tellurophens zur koordinativen Bindung allein über das Heteroatom. Diese Eigenschaft hat eine Parallele in der auch nur bei Tellurophen möglichen Addition von Halogen an das Heteroatom¹.

DANK

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln sowie dem Verband der Chemischen Industrie (Stiftung Stipendien-Fonds) für ein Stipendium.

LITERATUR

- 1 W. Mack, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 940; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 5 (1966) 986.
 - 2 E.O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395;
C. Segard, B. Roques und C. Pommier, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 272 (1971) 2179.
 - 3 K. Öfele, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1732.
 - 4 K. Öfele und E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.*, 30 (1971) 211.
 - 5 A. Mangini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 12.
 - 6 W. Mack, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 260; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 4 (1965) 245.
 - 7 S.E. Livingstone, *Quart. Rev.*, 19 (1965) 402.
 - 8 W. Hieber und J. J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
 - 9 H.D. Kaesz, R.B. King, T.A. Manuel, L.D. Nichols und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4749.
 - 10 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3600.
 - 11 T.A. Manuel und T.J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1049.
 - 12 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 583; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 10 (1971) 560.
 - 13 F. Fringuelli, G. Marino, G. Savelli und A. Taticchi, *Chem. Commun.*, (1971) 14...
F. Fringuelli und A. Taticchi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1972) 199.
- J. Organometal. Chem.*, 42 (1972)