

Preliminary communication

TETRACARBONYL[TELLURO-BIS-DI-t-BUTYLPHOSPHAN]CHROM(0). DER ERSTE TELLUROPHOSPHAN-CHELATKOMPLEX

W.-W. DU MONT* und E. NORDHOFF

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Strasse
 des 17. Juni 135, D 1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Juli 1980)

Summary

Tetracarbonyl(norbornadiene)chromium(0) reacts with tellurobis(di-t-butylphosphane) to give red crystals of the complex $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}_2\text{-t-Bu}_4\text{Te}]$ in high yield. IR, ^1H , ^{13}C , ^{31}P and ^{125}Te NMR spectra as well as the mass spectra agree with a chelate structure which includes the new four-membered CrP_2Te heterocyclic group.

Vor kurzem gelang uns die Synthese von Telluro-bis-di-t-butylphosphan, einem vermutlich umgepolten Phosphinigsäureanhydridderivat [1]. Von einer Koordination der Phosphangruppen dieses Moleküls mit Acceptoren versprochen wir uns eine Verstärkung der Polarisierung der Phosphor-Tellur-Bindungen in Richtung auf $\text{Te}^{\delta+}/\text{P}^{\delta-}$. Des weiteren handelt es sich bei dem Tellurodiphosphan um einen neuen potentiellen Chelatkomplexliganden der Reihe $\text{X}(\text{PR}_2)_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{NH}, \text{CH}_2$ usw.), durch den neue viergliedrige Heterocyclen des Tellurs zugänglich werden könnten. Als erste Modellreaktion dazu studierten wir die Koordination von $\text{Te}(\text{PR}_2)_2$ mit der *cis*-Tetracarbonylchrom(0)-einheit.

Telluro(bis-di-t-butylphosphan) (I) reagiert mit Tetracarbonyl(norbornadien)-chrom(0) in Toluol glatt unter Verdrängung von Norbornadien zu einem neuen *cis*-Tetracarbonylchromkomplex der Zusammensetzung $[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}_2\text{-t-Bu}_4\text{Te}]$ (II). II wird in reiner Form erhalten durch Kristallisation aus Toluol/Pentan Gemischen bei etwa -25°C . Die roten Kristalle (F_p $160^\circ\text{C}/\text{Zers.}$) sind gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Ethern, aber nur mässig löslich in Pentan. Der Komplex verdampft monomer (MS), auch kryoskopisch wird die Molmasse von monomerem II gefunden. Im Einklang mit der Vierring-Chelatstruktur stehen auch die Aufspaltungsmuster der ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - und ^{125}Te -NMR Spektren (Tab. 1).

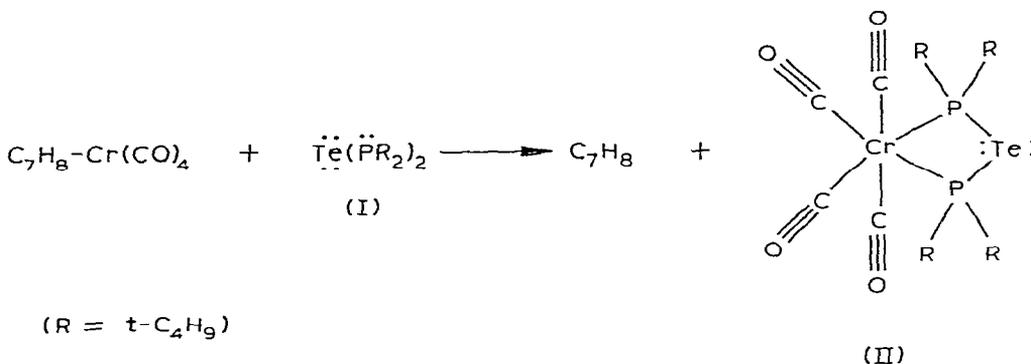
Während der Betrag der Kopplungskonstanten $^1J(^{125}\text{Te}^{31}\text{P})$ (^{125}Te -Satelliten im ^{31}P -NMR-Spektrum, Triplett-Aufspaltung des ^{125}Te -NMR-Signals) durchaus nicht unerwartet im Komplex II kleiner ist (324 Hz) als im Liganden I (451 Hz) [1]

TABELLE 1

³¹P- UND ¹²⁵Te NMR DATEN VON I, II UND VERWANDTEN Te—P VERBINDUNGEN^a

	δ (P)	δ (Te)	¹ J(¹²⁵ Te ³¹ P)
Te[P(t-C ₄ H ₉) ₂] ₂ (I)	+85.5 [1]	-574(t)	451
Te[P(t-C ₄ H ₉) ₂] ₂ Cr(CO) ₄ (II)	+31.8	+142(t)	324
CH ₃ TeP(CF ₃) ₂ [2]	+4.3		
CH ₃ TeP(CF ₃) ₂ Cr(CO) ₅ [2]	+60.7		
p-CH ₃ C ₆ H ₄ TeP(t-C ₄ H ₉) ₂ [3]	+93.8	-542(d)	532
p-CH ₃ C ₆ H ₄ TeP(t-C ₄ H ₉) ₂ Ni(CO) ₃ [3]	+107.8	-396(d)	651

^a Lösungen in C₆D₆/Toluol, Verschiebungen in ppm gegenüber 85% H₃PO₄ bzw. Ditolylditelurid, Kopplungskonstanten Beträge in Hz. Für die Aufnahme der Spektren (³¹P: Bruker WP 80, ¹²⁵Te: Bruker SXP) danken wir Herrn M. Dettlaff und Herrn Dr. H.-J. Kroth.



(vermutlich: kleinerer Winkel PTeP im 4-Ring), beobachten wir beim Vergleich der ³¹P- und ¹²⁵Te-NMR-Chemischen Verschiebungen (Komplex/Ligand) überraschend eine Hochfeldverschiebung von über 50 ppm in der ³¹P-Resonanz und eine Tieffeld-“Koordinationsverschiebung” von über 700 ppm in der ¹²⁵Te-Resonanz. Bei der Koordination einzähniger Organotellurenylphosphane über Phosphor an Pentacarbonylchrom [2] oder Tricarbonylnickel [3] beobachtet man dem gegenüber ¹²⁵Te- und ³¹P-Tieffeld-Koordinationsverschiebungen, wobei die Tieffeldverschiebung in der ¹²⁵Te-Resonanz aber ganz wesentlich geringer ist (Tab. 1) [3]. Daher stellt sich die Frage, ob die Koordinationsweise des Liganden R₂P⁺TeP⁻R₂ mit der formulierten Zweizähnigkeit in II korrekt beschrieben ist, oder ob z.B., weniger konventionell, eine signifikante Cr—Te Wechselwirkung im CrP₂Te Vierring in die Betrachtung mit einbezogen werden sollte. Strukturuntersuchungen an I, II sowie die Darstellung entsprechender Mo(CO)₄- und W(CO)₄-Komplexe sind geplant.

Darstellung von Tetracarbonyl(telluro-bis-di-t-butylphosphan)chrom(0) (II): 0.9 g (3.5 mmol) C₇H₈Cr(CO)₄ und 1.5 g (3.5 mmol) I werden in 50 ml Toluol 36 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rote Lösung wird zur Hälfte eingeeengt und mit etwa dem gleichen Volumen an Pentan versetzt. Abkühlen auf etwa -25°C liefert etwa 1.4 g (70%) II als rote Kristalle vom Schmelzpunkt 160°C (langsame Zers. bereits oberhalb 100°C). Gef.: C, 41.60; H, 5.40. C₂₀H₃₆CrO₄P₂Te [582.05] Molmasse (kryosk. C₆H₆) 630 (± 10%) MS: m/e 584 (M⁺ bez. auf ¹³⁰Te). ber.: C, 41.27; H, 6.23%. IR[Csi/Nujol] ν(CO): 1990, 1898, 1880, 1855 cm⁻¹.

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Schumann für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 W.-W. du Mont, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 562, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 554.
- 2 J. Grobe und D. Le Van, *Z. Naturforsch. B*, **34** (1979) 1646, 1653.
- 3 W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, in Vorbereitung.