

*Journal of Organometallic Chemistry*, 273 (1984) 221–232  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

## MEHRFACHBINDUNGEN ZWISCHEN HAUPTGRUPPENELEMENTEN UND ÜBERGANGSMETALLEN

### IX \*. TELLUR-BRÜCKEN IN ORGANOMETALL-KOMPLEXEN: AUFBAU, PROTONIERUNG UND MOLEKÜLGEOMETRIE

WOLFGANG A. HERRMANN\*, JÜRGEN ROHRMANN,

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER\* und THOMAS ZAHN

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. April 1984)

#### Summary

Ligand-free tellurium acts as a bridging element in the novel chromium, molybdenum, and tungsten complexes of composition  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  (**2a–2e**; R = H, CH<sub>3</sub>; M = Cr, Mo, W) which are accessible in 32–72% isolated yield on treatment of the ionic precursor species  $\text{Na}^+(\text{K}^+) [(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$  (**1a–1e**) with potassium tellurite in the presence of hydrochloric acid. The new compounds have been structurally characterized (X-ray diffraction, compound **2a**) and exhibit bent metal–tellurium–metal frameworks (e.g.  $\angle \text{Cr,Te,Cr } 117.2(0)^\circ$ ). The comparably long chromium–tellurium distances recorded in the case of **2a** (279.9(1), 281.4(1) pm) are interpreted as single bonds, thus being in agreement with the electronic requirements of the chromium centres. The tellurium bridge is considered to act as a two-electron ligand which stabilizes two  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$  fragments. Neither under thermal conditions nor upon photolysis do complexes **2a–2e** undergo partial decarbonylation. Hence, they do not represent suitable precursors of the hitherto unknown derivatives of composition  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$ ; these latter compounds should contain linear  $\text{M}^{\pm}\text{Te}^{\pm}\text{M}$  multiple-bonded structures like those established for the stoichiometrically analogous sulfur and selenium derivatives. Protonation of **2a** with ethereal tetrafluoroboric acid quantitatively yields the Brønsted-acidic ionic complex **3a** of formula  $[(\mu\text{-TeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2][\text{BF}_4]$ , which can be deprotonated by diethylamine in reverse to its formation.

\* VIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

## Zusammenfassung

Ligandfreies Tellur liegt als Brückenelement in den neuen Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexen  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$  vor (**2a–2e**; R = H, CH<sub>3</sub>; M = Cr, Mo, W), die durch Umsetzung der Komplexsalze  $\text{Na}^+(\text{K}^+) [(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3]^-$  (**1a–1e**) mit Kaliumtellurit in Gegenwart von Salzsäure in 32–72% Ausbeute erreichbar sind. Nach Ausweis einer am Beispiel des Chrom-Komplexes **2a** durchgeführten Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sind die neuen Verbindungen strukturell durch gewinkelte Metall–Tellur–Metall-Gerüstfragmente charakterisiert (z.B.  $\angle \text{Cr, Te, Cr } 117.2(0)^\circ$ ). Die in **2a** vergleichsweise langen Chrom–Tellur-Abstände (279.9(1), 281.4(1) pm) sind mit den elektronischen Bedürfnissen der Chrom-Zentren (Edelgasregel) übereinstimmend als Einfachbindungen zu interpretieren. Das Tellur-Brückenelement ist dabei als Zweielektronen-Ligand durch zwei  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente stabilisiert. Weder bei thermischer Belastung noch unter Lichteinwirkung sind die Komplexe **2a–2e** gezielt partiell decarbonylierbar. Sie sind somit keine geeigneten Vorstufen der noch unbekannteren carbonylärmeren Derivate  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$ , die in Analogie zu stöchiometrisch entsprechenden Schwefel- und Selen-Komplexen lineare  $\text{M}^{\Delta}\text{Te}^{\Delta}\text{M}$ -Mehrfachbindungsstrukturen erwarten lassen. Protonierung von **2a** mit etherischer Tetrafluoroborsäure ergibt quantitativ das Brønsted-saure Komplexsalz **3a** der Zusammensetzung  $[(\mu\text{-TeH})\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2][\text{BF}_4]$ , das sich mit Diethylamin in Umkehrung seiner Bildung deprotonieren lässt.

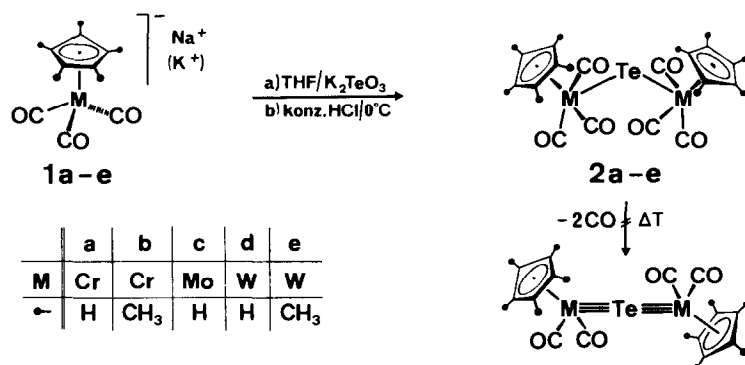
## Einleitung

Obwohl verbrückende Chalkogen-Liganden in der metallorganischen Strukturchemie seit Jahrzehnten bekannt sind [2], haben authentische Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und den substituentenfreien Brückenliganden Schwefel, Selen und Tellur erst neuerdings Eingang in die Literatur gefunden [3]. Größere Aufmerksamkeit erregten solche Verbindungen, nachdem Legzdins et al. mit der Zufallsentdeckung des  $\mu$ -Schwefel-Komplexes  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  kumulierte Chrom–Schwefel-Dreifachbindungen aufgefunden [4–6] und der Arbeitskreis Herberhold ein trigonal-planares Ensemble von Mangan–Tellur-Doppelbindungen in  $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$  nachgewiesen hatten [7]. In der Folgezeit haben sich solche Strukturen als reaktive Baugruppen für Alkylden-Additionen sowie Cluster-Synthesen erwiesen [8,10–13]. Im Anschluss an eine vorläufige Mitteilung über Chrom–Selen-Mehrfachbindungen [11] berichten wir nunmehr über Synthese, Protonierung und Molekülstruktur von metallorganischen  $\mu$ -Tellur-Komplexen mit Metall–Tellur-Einfachbindungen und deren unerwartet hohe Resistenz gegen die Umwandlung in Mehrfachbindungen.

## A. Präparative Ergebnisse

Da durch Umsetzung des Komplexsalzes **1a** mit Natriumselenit/Salzsäure eine lineare Chrom–Selen–Chrom-Struktur mit kumulierten Mehrfachbindungen erzielt werden konnte [11], sollte dasselbe Syntheseprinzip [9] jetzt auch beim Aufbau entsprechender Tellur-verbrückter Komplexe genutzt werden. Hierzu wurden die

Komplexsalze **1a–1e** in Tetrahydrofuran-Lösung bei 0 °C mit Kaliumtellurit versetzt und dann mit konz. Salzsäure behandelt. Dabei vertieft sich die Farbe der ursprünglich hellbraunen Suspensionen schlagartig oder rasch nach dunkelbraun und zeigt damit die Bildung der zweikernigen  $\mu$ -Tellur-Komplexe **2a–2e** an (Schema 1).

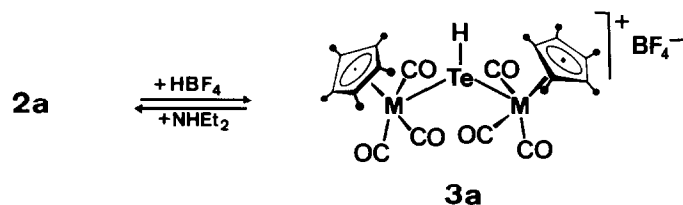


SCHEMA 1

Diese sind durch Säulenchromatographie an Kieselgel und nachfolgender Umkristallisation in 32–72% Reinausbeute als mikrokristalline, metallisch glänzende Substanzen erhältlich. Lösungen in Benzol, Diethylether, Methylchlorid, Tetrahydrofuran und Aceton sind etwas oxidationsempfindlich, während Kristalle der neuen Verbindungen längere Zeit ohne Zersetzung an Luft handhabbar sind.

Hatten wir aufgrund der sinngemäss gleichartigen Synthese des Selen-Komplexes  $(\mu\text{-Se})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  [11] auch für die Komplexe **2a–2e** analoge Summenformeln erwartet (Tellur statt Selen), so stellte der andersartige Habitus der Infrarot-Spektren im Bereich der  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen diese Vermutung infrage (vgl. Experimenteller Teil). Da die Elementarzusammensetzung auch massenspektroskopisch nicht schlüssig erfassbar war (EI- und FD-Spektren), griffen wir im Interesse einer Strukturaufklärung am Beispiel des besonders gut kristallisierenden Chrom-Komplexes **2a** auf eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zurück. Dabei zeigte sich, dass die ligandfreie Tellur-Brücke zwei  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragmente unter Ausbildung eines gewinkelten Cr–Te–Cr-Gerüsts miteinander verbrückt (vgl. Abschnitt B). Wegen der uniformen Infrarot-Spektren steht dieser Strukturtyp auch für die übrigen Komplexe **2b–2e** ausser Frage.

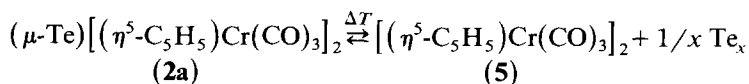
Im Gegensatz zur  $\text{Mn}_2\text{Te}$ -Einheit des analogen Mangan-Komplexes  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  ( $d(\text{Mn}-\text{Te})$  245.9(2) pm; [12]) kann die  $\text{Cr}_2\text{Te}$ -Einheit in **2a** aufgrund der extrem langen Atomabstände keine Mehrfachbindungsanteile enthal-



ten ( $\bar{d}(\text{Cr}-\text{Te})$  280.6 pm; Tab. 2). Deshalb sollten die basischen Eigenschaften des elektronenreichen Brückenelements noch deutlich ausgeprägt sein. Erwartungsgemäss lässt es sich mit starken Brønsted-Säuren wie etherischer Tetrafluoroborsäure glatt protonieren und ergibt dabei das temperaturbeständige, in Diethylether unlösliche Komplexsalz **3a**. Der Strukturbeweis wurde anhand der IR-Spektren geführt und chemisch durch die rückläufige quantitative Deprotonierung mithilfe von Diethylamin ergänzt (vgl. Experimenteller Teil) \*. Das Ausbleiben analoger Reaktionen beim Mangan-Komplex  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  zeigt, dass die für die Basizität von **2a** verantwortliche Elektronendichte dort in erheblichem Ausmasse zugunsten der Stabilisierung der Mn=Te-Doppelbindungen verlorengeht [14]. Kumulieren sich solche Effekte, so kann das substituentenfreie Brückenelement sogar Säurecharakter annehmen. Dies trifft für den Tellur-Komplex  $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$  zu, der mit Methyllithium quantitativ das thermisch bemerkenswert beständige Komplexsalz  $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]^+[(\mu_3\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\}_3]^-$  ergibt [14].

Aufgrund ihrer Zusammensetzung waren die Komplexe **2a–2e** als geeignete Vorstufen der bisher unbekanntenen, mit dem Schwefel-Komplex  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  [5] strukturanalogen Systeme  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_2]_2$  aufzufassen. Versuche zur photochemischen und thermischen Decarbonylierung von **2a–2e** führten jedoch in keinem Falle zu den in Schema 1 skizzierten Zielverbindungen, sondern verliefen wenig übersichtlich stets unter Tellur-Extrusion und gleichzeitiger Bildung der bekannten Zweikernkomplexe  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ . Zweifellos ist für diese präparativ wertlose Reaktion die geringe Stabilität der M–Te-Bindungen verantwortlich (vgl. Kristallstrukturanalyse). Dasselbe Schicksal erleidet auch der von Herberhold et al. synthetisierte Schwefel-Komplex  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$ , der sich nach Konstitution und Bindungsverhältnissen den Verbindungen **2a–2e** nahtlos anschliessen dürfte: Bei thermischer Belastung findet auch hier die Abspaltung des Brückenelements statt, ohne dass die partiell decarbonylierte Spezies  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_2]_2$  (**4**) mit  $\text{W}\equiv\text{S}$ -Dreifachbindungen sichtbar wird [15].

Die thermische Tellur-Extrusion von **2a** ist nach der Gleichung



reversibel. Setzt man den zweikernigen, eine labile Metall–Metall-Bindung besitzenden Komplex **5** [27,28] bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran-Lösung mit elementarem Tellur um, so bildet sich in 97% Ausbeute der auch nach Schema 1 erreichbare  $\mu$ -Tellur-Komplex **2a**. Seine Identität wurde nach der üblichen säulenchromatographischen Aufarbeitung durch Spektrenvergleich (IR,  $^1\text{H-NMR}$ ) mit einer authentischen Probe (vgl. Experimenteller Teil) sichergestellt. Der schwefelanaloge Wolfram-Komplex  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})_3]_2$  ist auf entsprechende Weise jedoch nicht zugänglich [15].

## B. Kristall- und Molekülstruktur des $\mu$ -Tellur-Komplexes **2a**

Der Tellur–Chrom-Komplex **2a** kristallisiert aus n-Hexan/Tetrahydrofuran (4 + 1 Vol.-Teile) bei  $-30^\circ\text{C}$  monoklin in der Raumgruppe  $C_{2h}^5\text{-}P2_1/a$ . Kristal-

\* Anmerkung bei der Korrektur: **2a** ist mit Fluorsulfonsäuremethylester methylierbar und ergibt in 96% Ausbeute den Komplex  $[(\mu\text{-TeCH}_3)\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2][\text{FSO}_3]$ .

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ( $\times 10^4$  Bruchteile der Zellkanten) UND THERMISCHE PARAMETER  $U_{\text{equiv}}$  ( $\times 10^4$ ) DES  $\mu$ -TELLUR-KOMPLEXES **2a**<sup>a</sup>

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{equiv}}$
Te	979(0)	1560(1)	2279(0)	465(1)
Cr(1)	2380(1)	1509(1)	1394(0)	351(3)
Cr(2)	1540(1)	9572(1)	3570(1)	429(3)
O(1)	3991(3)	-1342(6)	1368(3)	765(20)
O(2)	907(4)	-1640(6)	885(2)	701(20)
O(3)	3748(3)	1594(6)	2901(2)	630(17)
O(4)	3657(4)	-1168(8)	4512(3)	984(25)
O(5)	2402(4)	-2741(6)	2555(2)	744(20)
O(6)	2357(4)	3380(8)	3931(3)	959(26)
C(1)	3358(4)	-248(8)	1365(3)	485(23)
C(2)	1451(5)	-464(8)	1124(3)	466(24)
C(3)	3184(4)	1577(8)	2339(3)	411(19)
C(4)	2842(5)	-897(10)	4150(3)	620(28)
C(5)	2068(5)	-1792(8)	2924(3)	489(23)
C(6)	2022(6)	1967(10)	3741(3)	623(30)
C(7)	3197(5)	3393(9)	863(3)	611(26)
C(8)	2436(6)	2515(9)	340(3)	642(30)
C(9)	1461(6)	2974(10)	447(4)	710(32)
C(10)	1630(6)	4156(10)	1026(4)	845(39)
C(11)	2699(6)	4399(8)	1272(3)	722(31)
C(12)	-171(6)	-773(14)	3374(5)	860(40)
C(13)	302(6)	-2506(13)	3468(5)	940(42)
C(14)	970(6)	-2517(11)	4169(4)	891(36)
C(15)	877(5)	-852(11)	4478(4)	862(35)
C(16)	182(6)	237(12)	3974(4)	822(38)
Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{11}$
H(7)	3938(5)	3308(8)	925(3)	725
H(8)	2556(7)	1727(8)	-32(3)	704
H(9)	795(6)	2545(10)	168(4)	861
H(10)	1105(6)	4710(9)	1222(4)	995
H(11)	3039(6)	5160(8)	1671(3)	847
H(12)	-671(6)	-371(4)	2945(5)	1010
H(13)	191(6)	-3487(13)	3124(5)	1114
H(14)	1410(6)	-3510(11)	4391(4)	1020
H(15)	1230(5)	-493(11)	4961(4)	1002
H(16)	-8(6)	1479(12)	4043(4)	1008

<sup>a</sup>  $U_{\text{equiv}}$  ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten  $U$ -Matrix.

lographische Daten sind im Exp. Teil, die Atomkoordinaten sowie thermischen Schwingungsparameter in Tab. 1 und ausgewählte Bindungsdaten in Tab. 2 aufgelistet\*. Ein Blick auf Fig. 1 zeigt die angenäherte  $C_2$ -Molekülsymmetrie der Verbindung **2a** mit ihrem zu  $117.2(0)^\circ$  abgewinkelten Chrom-Tellur-Chrom-Gerüst. Bezüglich der durch die drei genannten Atome aufgespannten Ebene nehmen die

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50816, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

beiden symmetrisch  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden *trans*-Positionen ein. In erster Näherung beschreiben die an die beiden Chrom-Atome fixierten Ligandsätze ( $C_5H_5$ , Te, 3 CO) verzerrt quadratisch-pyramidale Strukturpolyeder, wenn man den Fünfring-Liganden jeweils die Gerüstposition der Pyramidenspitzen zuweist. Die benachbarten basalen Liganden schliessen miteinander Winkel im Bereich 71–83° ein (Tab. 2). Damit ist die strukturchemische Analogie mit fünffach koordinierten Komplexen vom Typ  $(\eta^5-C_5H_5)M(CO)_3X$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $X = H, \text{Halogen, Alkyl}$ ) [16–20] offensichtlich. Als Ligand X fungiert in der Verbindung **2a** das verbrückende Tellur-Atom, das mit beiden Chrom-Atomen verknüpft ist. Diese Bindungen können bei einer gemittelten Länge von 280.6 pm keine Mehrfachbindungsanteile enthalten. Als zulässige Referenzverbindung mag der kürzlich synthetisierte Mangan-Komplex  $(\mu\text{-Te})[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_2$  dienen, dessen Mn–Te-Abstand 245.9(2) pm beträgt [12] und wie im verwandten Komplex  $(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_3$  ( $d(\text{Mn–Te})$  248.5 pm; [7]) als Doppelbindung interpretiert wird. Berücksichtigt man, dass der Kovalenzradius von Chrom eher etwas kleiner als jener von Mangan ist [21,22], so sollte im Falle des Vorliegens von Chrom–Tellur-Mehrfachbindungen dieser Abstand kaum mehr als 242 pm, höchstens aber 248 pm betragen.

Auch der Quervergleich zwischen der Chrom–Tellur-Verbindung **2a** und dem nachweislich Chrom–Schwefel-Dreifachbindungen aufweisenden Komplex  $(\mu\text{-S})[(\eta^5-C_5H_5)Cr(CO)_2]_2$  (**4**;  $d(\text{Cr–S}) \approx 207$  pm [5,6]) führt zur gleichen Schlussfolgerung: Die Differenz der Kovalenzradien von Tellur und Schwefel beträgt 33 pm (Te 137, S

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSPARAMETER DES  $\mu$ -TELLUR-KOMPLEXES **2a**

Bindungslängen (pm)			
Cr(1)–Te	281.4(1)	Cr(1)–C(7···11)	215.8–220.7
Cr(2)–Te	279.9(1)	Cr(2)–C(12···16)	215.9–221.4
Cr(1)–C(1)	183.4(6)	C(1)–O(1)	115.7(8)
Cr(1)–C(2)	188.1(6)	C(2)–O(2)	114.0(7)
Cr(1)–C(3)	185.3(5)	C(3)–O(3)	114.4(6)
Cr(2)–C(4)	183.1(6)	C(4)–O(4)	114.2(8)
Cr(2)–C(5)	185.7(6)	C(5)–O(5)	115.5(8)
Cr(2)–C(6)	186.4(7)	C(6)–O(6)	114.6(9)
Bindungswinkel (grad)			
Cr(1)–Te–Cr(2)	117.2(0)	Cr(1)–C(1)–O(1)	177.9(5)
C(1)–Cr(1)–C(2)	82.7(3)	Cr(1)–C(2)–O(2)	172.3(6)
C(1)–Cr(1)–C(3)	79.3(2)	Cr(1)–C(3)–O(3)	174.4(5)
C(1)–Cr(1)–Te	127.3(2)	Cr(2)–C(4)–O(4)	179.2(7)
C(2)–Cr(1)–C(3)	117.5(2)	Cr(2)–C(5)–O(5)	175.2(5)
C(2)–Cr(1)–Te	72.0(2)	Cr(2)–C(6)–O(6)	171.9(6)
C(3)–Cr(1)–Te	73.4(2)		
C(4)–Cr(2)–C(5)	81.3(8)		
C(4)–Cr(2)–C(6)	80.8(3)		
C(4)–Cr(2)–Te	129.1(2)		
C(5)–Cr(2)–C(6)	116.8(3)		
C(5)–Cr(2)–Te	75.6(2)		
C(6)–Cr(2)–Te	70.8(2)		

104 pm [23]); lägen im Komplex **2a** analoge Bindungsverhältnisse wie im Schwefel-Komplex **4** vor, so sollten die Chrom–Tellur-Abstände abermals kaum länger als ca. 240 pm sein. Trotz der Schwierigkeiten bei der Zuweisung zuverlässiger Metall-Kovalenzradien bei Organometall-Komplexen [22,24–26] kommt bei Annahme des Radienbereichs 129 pm (Metallradius, KZ 12 [21b]) bis 160 pm [27–30] für Chrom dem bei **2a** gefundenen Cr–Te-Abstand von 280.6 pm zweifellos Einfachbindungscharakter zu. Letzterer ist auch aufgrund der Edelgasregel formal vorauszusehen und widerspricht im übrigen nicht der Abwinkelung des CrTeCr-Skeletts. Chemisch ist die sterisch exponierte Tellur-Brücke durch ausgeprägten Basencharakter ausgewiesen (s.o.). Eine bindende Wechselwirkung zwischen den beiden Chromatomen ist wegen der langen Cr–Te-Bindungen und trotz des verhältnismässig kleinen CrTeCr-Knickwinkels ausser Reichweite (Cr ··· Cr 470 pm); selbst durch sterisch bedingte Ligandabstossungen aufgeweitete “Einfachbindungen” sind stets kürzer als 335 pm [27–29]. Somit unterscheiden sich die gewinkelten M–Te–M-Gerüste der verwandten Verbindungen ( $\mu$ -Te)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (**2a**) und ( $\mu$ -Te)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [12] im wesentlichen nur durch den Bindungscharakter.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (absoluierte, stickstoffgesättigte Lösungsmittel; Schlenkrohr-Technik). Die Synthese der Komplexsalze **1a**, **1c** und **1d** erfolgte nach Literaturangaben durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom, -molybdän bzw. -wolfram mit Natriumcyclopentadienid in siedendem Diethylenglykoldimethylether (**1a**, **1d**) oder Tetrahydrofuran (**1c**) [31]. Kaliumtellurit, K<sub>2</sub>TeO<sub>3</sub> (97%), war ein Präparat der Firma Alfa Chemicals (Art.-Nr. 75105) und wurde ohne weitere Reinigung zur Synthese der Komplexverbindungen **2a–2e** eingesetzt. Bei der säulenchromatographischen Reinigung der Produkte wurde als stationäre Phase stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 (Merck, Art.-Nr. 7734) verwendet.

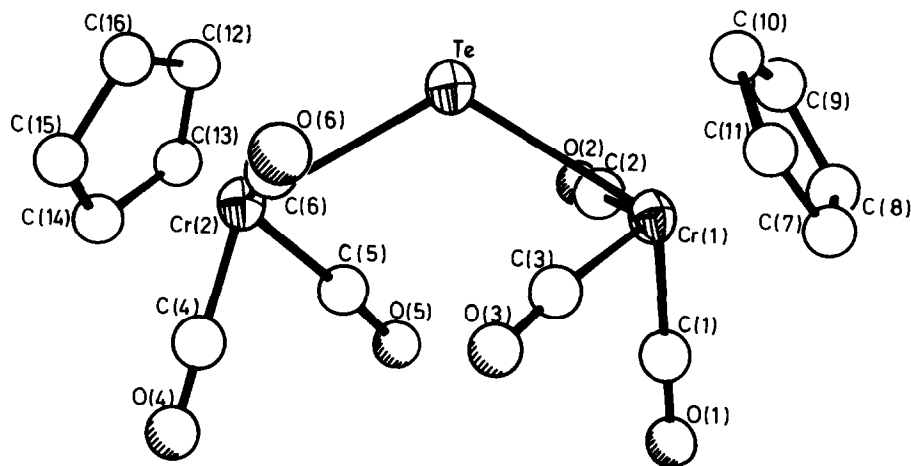


Fig. 1. Molekülstruktur des  $\mu$ -Tellur-Komplexes **2a** (ohne Wasserstoffatome).

### 1. Kalium[ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{tricarbonylchromat}$ ] (**1b**)

In einer Rückflussapparatur werden zu einer Lösung von 6 ml (5.22 g; 38.4 mmol) frisch destilliertem Pentamethylcyclopentadien in 50 ml Tetrahydrofuran ca. 2 g Kalium (Überschuss) gegeben. Unter kräftigem magnetischem Rühren wird nun bis zum Sieden erhitzt, wobei das Kalium schmilzt. Unter starker Gasentwicklung trübt sich die zunächst gelbliche Lösung allmählich und wird dabei milchig weiss. Nach 5 h Kochen am Rückfluss stellt man das Rühren ein und lässt sehr langsam(!) abkühlen, um eine Vereinigung der feinverteilten Kaliumkügelchen zu erreichen. Bei Raumtemperatur wird die weisse Suspension des entstandenen Kaliumpentamethylcyclopentadienids von den auf der Oberfläche schwimmenden Kaliumkügelchen abpipettiert und in einen 100 ml-Einhalskolben mit seitlichem Stickstoffhahn und Rückflusskühler überführt. Nach Zugabe von 8.40 g (38.4 mmol) Hexacarbonylchrom wird 15 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung nimmt dabei unter Gasentwicklung eine braune Farbe an. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird überschüssiges  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  im Ölpumpenvakuum bei  $50^\circ\text{C}$  absublimiert. Man erhält auf diese Weise 11.7 g K [ $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ ] ( $\text{Me} = \text{CH}_3$ ; **1b**) als gelbes, pyrophores Pulver (quantitative Ausbeute bezogen auf umgesetztes Hexacarbonylchrom).

### 2. Kalium[ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{tricarbonylwolframat}$ ] (**1e**)

10.5 g (30.0 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  werden mit 4.87 g (28 mmol)  $\text{K}^+[\text{C}_5\text{Me}_5]^-$  (Darstellung vgl. Arbeitsvorschrift 1.) in 30 ml Diethylen glykoldimethylether ca. 2 h bis zum Ende der Kohlenmonoxid-Abspaltung bei  $110^\circ\text{C}$  (Badtemp.) umgesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei  $40\text{--}50^\circ\text{C}$  im Ölpumpenvakuum abgezogen. Überschüssiges  $\text{W}(\text{CO})_6$  wird hierbei ebenfalls absublimiert. Man erhält 24 g braunes Öl, das zu ca. 52%  $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{W}(\text{CO})_3]$  (**1e**) enthält und bei Temperaturen unterhalb von  $25^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die Ausbeute ist bezogen auf umgesetztes  $\text{W}(\text{CO})_6$  quantitativ.

### 3. ( $\mu\text{-Tellur}$ )bis[ $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{tricarbonylchrom}$ ] (**2a**)

Eine Lösung von 2.24 g (10.0 mmol) **1a** in 30 ml THF wird mit 1.39 g (5.5 mmol) festem  $\text{K}_2\text{TeO}_3$  versetzt. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden langsam unter magnetischem Rühren 1.7 ml (12.0 mmol)  $\text{N}_2$ -gesättigte konzentrierte Salzsäure ( $\sim 7\text{ M}$ ) zugetropft. Die zunächst hellbraune Lösung verfärbt sich dabei unter Gasentwicklung dunkelolivgrün. Man rührt noch 20 min bei Raumtemperatur weiter und entfernt dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten wassergekühlten Säule ( $20 \times 2\text{ cm}$ ) chromatographiert. Mit n-Hexan/Toluol (2/1) eluiert man zunächst in einer olivgrünen Zone kleine Mengen von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ . Mit Toluol folgt **2a** als dunkelrotbraune Zone, deren nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibender Rückstand aus n-Hexan/THF (4/1) umkristallisiert wird. Man erhält 1.90 g (72%) dunkelbraune Kristalle, die sich ab ca.  $130^\circ\text{C}$  zersetzen. **2a** ist mit rotbrauner Farbe in allen polaren organischen Solventien gut, in n-Hexan aber nur mässig löslich. Elementaranalyse: Gef.: C, 36.22; H, 1.95.  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_6\text{Te}$  (529.8) ber.: C, 36.27; H, 1.90%. Infrarot-Daten ( $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$ ): 1998st, 1970st, 1925st, 1915sst [KBr]; 2005st, 1978m, 1940sst [THF]; 2015st, 1988st, 1950sst [n-Hexan].  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz;  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  4.26 [s] ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ); 5.02 [s] ( $\text{CDCl}_3$ ).

### 4. ( $\mu\text{-Tellur}$ )bis[ $(\eta^5\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{tricarbonylchrom}$ ] (**2b**)

Eine Lösung von 1.24 g (4.0 mmol) **1b** in 20 ml THF wird mit 507 mg (2.0 mmol)



festem  $K_2TeO_3$  versetzt. Bei  $0^\circ C$  werden langsam 0.64 ml  $N_2$ -gesättigte konzentrierte Salzsäure ( $\approx 7 M$ ) zugetropft. Man rührt noch 40 min bei Raumtemperatur und entfernt dann das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/*n*-Hexan beschickten Säule ( $35 \times 1.2$  cm) chromatographiert. Mit Toluol/*n*-Hexan (1/1) eluiert man zunächst in einer hellbraunen Zone kleine Mengen eines Nebenprodukts. Mit Toluol folgt das Produkt in einer olivgrünen Zone. Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan liefert 400 mg (32%) olivgrüne Blättchen von **2b**, die bis  $> 200^\circ C$  keinen definierten Schmelzpunkt zeigen, sich aber ab ca.  $100^\circ C$  allmählich zersetzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.81; H, 4.55.  $C_{26}H_{30}Cr_2O_6Te$  (670.1) ber.: C, 46.60; H, 4.51%. Molmasse 672 (FD-Massenspektrum; Bezugsisotope  $^{52}Cr$ ,  $^{130}Te$ ). Infrarot-Daten ( $\nu(CO)$   $cm^{-1}$ ): 1990st, 1962m, 1930sst, 1920sst, 1897sst [KBr]; 1998st, 1963m, 1933sst, 1919st [THF]; 2000m, 1970m, 1939sst, 1926st [*n*-Hexan].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz;  $25^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta(CH_3)$  1.90 [s].

5. ( $\mu$ -Tellur)bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)tricarbonylmolybdän] (**2c**)

2.68 g (10.0 mmol) **1c** werden in 30 ml THF gelöst und dann mit 1.36 g (5.0 mmol) festem  $K_2TeO_3$  versetzt. Bei  $0^\circ C$  werden langsam unter Rühren 1.6 ml konz. HCl ( $\approx 7 M$ ) zugetropft. Dabei tritt eine Dunkelfärbung der Suspension auf. Man rührt noch 25 min bei Raumtemperatur und filtriert anschliessend über eine mit Kieselgel (Akt. II-III)/Toluol beschickte kurze, wassergekühlte Fritte, wobei man mit Toluol/THF (2 + 1 Vol.-Teile) nachwäscht. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird an einer mit Kieselgel (Akt. I)/*n*-Hexan beschickten wassergekühlten Säule ( $60 \times 1.5$  cm) chromatographiert. Mit *n*-Hexan/Toluol (1 + 2 Vol.-Teile) eluiert man zunächst ca. 1 g [( $\eta^5$ - $C_5H_5$ )Mo(CO) $_3$ ] $_2$  als tiefrote, langgezogene Zone (IR/MS-Charakterisierung). Der Tellur-Komplex **2c** folgt mit Toluol als Elutionsmittel in einer dunkelbraunen Zone. Die Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan (1 + 2 Vol.-Teile) liefert 1.80 g (60%) dunkelbraune Kristalle, die sich bei  $135$ – $138^\circ C$  zersetzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 31.10; H, 1.91; Mo, 31.20; Te, 20.55.  $C_{16}H_{10}Mo_2O_6Te$  (617.7) ber.: C, 31.11; H, 1.63; Mo, 31.06; Te, 20.65%. Infrarot-Daten ( $\nu(CO)$   $cm^{-1}$ ): 1998st, 1932st, 1920st, 1897sst [KBr]; 2015st, 1998st, 1932sst, Sch [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz;  $25^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta(C_5H_5)$  5.49 [s].

6. ( $\mu$ -Tellur)bis[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)tricarbonylwolfram] (**2d**)

2.84 g (8.0 mmol) **1d** werden mit 1.02 g (4.0 mmol)  $K_2TeO_3$  und 1.3 ml konz. HCl ( $\approx 7 M$ ) analog Arbeitsvorschrift 5. umgesetzt und aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts liefert mit *n*-Hexan/Toluol (1 + 2 Vol.-Teile) als Elutionsmittel zunächst 900 mg [( $\eta^5$ - $C_5H_5$ )W(CO) $_3$ ] $_2$  in einer langgezogenen roten Zone [IR-Charakterisierung]. Das Produkt **2d** folgt mit Toluol als olivgrüne Zone. Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF (2 + 1 Vol.-Teile) ergibt 1.50 g (47%) dunkelolivgrüne Kristalle, die sich bei  $176$ – $178^\circ C$  zersetzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 24.11; H, 1.31; W, 46.05; Te, 15.92.  $C_{16}H_{10}O_6TeW_2$  (793.5) ber.: C, 24.21; H, 1.27; W, 46.34; Te, 16.08%. IR-Daten ( $\nu(CO)$   $cm^{-1}$ ): 1996st, 1920st, 1910st, 1882sst [KBr]; 2010m, 1995sst, 1922sst [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz;  $28^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta(C_5H_5)$  5.58 [s].

7. ( $\mu$ -Tellur)bis[( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)tricarbonylwolfram] (**2e**)

2.65 g (6.0 mmol) **1e** werden mit 760 mg (3.0 mmol)  $K_2TeO_3$  und 0.95 ml konz. HCl ( $\approx 7 M$ ) analog Arbeitsvorschrift 5. umgesetzt und aufgearbeitet. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts liefert mit *n*-Hexan/Toluol (1 + 2 Vol.-Teile) als Elutionsmittel zunächst 900 mg [( $\eta^5$ - $C_5H_5$ )W(CO) $_3$ ] $_2$  in einer langgezogenen roten Zone [IR-Charakterisierung]. Das Produkt **2e** folgt mit Toluol als olivgrüne Zone. Umkristallisation aus *n*-Hexan/THF (2 + 1 Vol.-Teile) ergibt 1.50 g (47%) dunkelolivgrüne Kristalle, die sich bei  $176$ – $178^\circ C$  zersetzen. Elementaranalyse: Gef.: C, 24.11; H, 1.31; W, 46.05; Te, 15.92.  $C_{16}H_{10}O_6TeW_2$  (793.5) ber.: C, 24.21; H, 1.27; W, 46.34; Te, 16.08%. IR-Daten ( $\nu(CO)$   $cm^{-1}$ ): 1996st, 1920st, 1910st, 1882sst [KBr]; 2010m, 1995sst, 1922sst [THF].  $^1H$ -NMR-Spektrum (270 MHz;  $28^\circ C$ ,  $CDCl_3$ ):  $\delta(C_5H_5)$  5.58 [s].

HCl ( $\approx 7 M$ ) analog Arbeitsvorschrift 5. umgesetzt und aufgearbeitet. Die Chromatographie erfolgt an einer mit Kieselgel (Akt. I)/n-Hexan beschickten wassergekühlten Säule ( $45 \times 1.5$  cm). Mit Toluol/n-Hexan (1 + 1 Vol.-Teile) eluiert man den Tellurkomplex **2e** in Form einer olivgrünen Zone. Die Umkristallisation aus THF/n-Hexan (1 + 2 Vol.-Teile) liefert 1.90 g (68%) dunkelolivgrüne Kristalle; Fp. 187–190 °C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 33.55; H, 3.33; Te, 13.71; W, 39.51.  $C_{26}H_{30}O_6TeW_2$  (933.8) ber.: C, 33.44; H, 3.23; Te, 13.66; W, 39.38%. IR-Daten ( $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ ): 1996m, 1977sst, 1915m, 1892sst, 1882sst [KBr]; 2002st, 1980m, 1925sst, 1912st [THF].  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (270 MHz; 25 °C,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta(\text{CH}_3)$  2.14 [s].

#### 8. Protonierung des $\mu$ -Tellur-Komplexes **2a**

Zu einer Lösung von 265 mg (0.5 mmol) **2a** in 30 ml Diethylether werden bei  $-10^\circ\text{C}$  unter magnetischem Rühren langsam ca. 0.5 ml etherische 5%ige Tetrafluoroborsäure (Überschuss) zugetropft, wobei sich ein brauner Niederschlag bildet. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird dekantiert, das bei der Reaktion ausgefallene braune Salz mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 295 mg (96%) **3a** als braunes, luftempfindliches Pulver. **3a** ist mit brauner Farbe löslich in polaren organischen Solventien wie THF oder Nitromethan. Elementaranalyse: Gef.: C, 31.91; H, 1.93; F, 12.50; Te, 20.10.  $C_{16}H_{11}BCr_2F_4O_6Te$  (617.7) ber.: C, 31.11; H, 1.79; F, 12.30; Te, 20.65%. Infrarot-Daten ( $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ ): 2038m, 2012st, 1967st [ $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ]; 2025m, 2008st, 1950st [THF].

Zur Deprotonierung **3a**  $\rightarrow$  **2a** werden 250 mg (0.4 mmol) des Salzes **3a** in 15 ml THF gelöst und unter magnetischem Rühren mit 0.3 ml Diethylamin (Überschuss) versetzt. Dabei färbt sich die zunächst braune Lösung dunkelrotbraun. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten wassergekühlten Säule ( $20 \times 1.2$  cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man den  $\mu$ -Tellur-Komplex **2a** als rotbraune Zone; Ausb. 207 mg (98%). Die Identifizierung erfolgte durch die Infrarot-Spektren sowie anhand des Zersetzungspunktes.

#### 9. Synthese des $\mu$ -Tellur-Komplexes **2a** durch Tellur-Insertion in eine Cr–Cr-Bindung

400 mg (1.0 mmol)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit ca. 200 mg (1.6 mmol) elementarem Tellur (Merck, Art.-Nr. 8100) versetzt. Man rührt ca. 2 h bei Raumtemperatur. Dabei färbt sich die anfangs olivgrüne Lösung allmählich rotbraun. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand an einer mit Kieselgel (Akt. II-III)/n-Hexan beschickten Säule ( $30 \times 1.2$  cm) chromatographiert. Mit Toluol eluiert man den Tellurkomplex **2a** als rotbraune Zone, die aus THF/n-Hexan (1 + 2 Vol.-Teile) umkristallisiert wird. Man erhält 510 mg (97%) rotbraune Kristalle. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren mit jenen einer authentischen Probe.

#### 10. Röntgenographische Daten und Strukturbestimmung des $\mu$ -Tellur-Komplexes **2a**

Kristallgrösse  $0.6 \times 0.5 \times 0.4$  mm; Kristallhabitus: quaderförmig;  $d_{\text{röntg}}$  1.96  $\text{Mg m}^{-3}$ ;  $F(000)$  1016; Raumgruppe: monoklin,  $C_{2h}^5\text{-}P2_1/a$  (No. 14); Gitterkonstanten:  $a$  1324.1(6),  $b$  731.0(4),  $c$  1915.2(7) pm;  $\beta$  104.73(3)°;  $V$  1793  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z$  = 4; systematische Auslöschungen:  $0k0$  (für  $k = 2n + 1$ ),  $h0l$  (für  $h = 2n + 1$ ); lin. Ab-

sorptionskoeffizient:  $\mu$  28.11 cm<sup>-1</sup>; optimale Kristalldicke:  $t_{\text{ideal}}$  0.07 cm; Messbereich:  $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung;  $\lambda$  71.069 pm; Syntex P3-Vierkreisdiffraktometer); 2746 vermessene Reflexe, davon 2419 voneinander unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ ; R-Werte:  $R_{\text{iso}} = 0.076$ ;  $R_{\text{anis}} = 0.034$ ;  $R_w = \Sigma |F_c - F_{\text{obs}}| \sqrt{\text{wght}} / \Sigma F_{\text{obs}} \sqrt{\text{wght}} = 0.031$ , mit  $\text{wght} = 1/\sigma^2(F)$ .

Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen, die der Reflexintensitäten durch  $\theta$ - $2\theta$ -Abtastung (3-Wertmessung). Nur die Reflexe mit einer Intensität  $I > 2.5\sigma(I)$  wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtungsfaktoren  $w = 1/\sigma^2(F)$  versehen. Es wurden LP- und Absorptionskorrekturen (empirisch,  $\psi$ -scans von vier Reflexen) durchgeführt. Bei der Strukturlösung wurden die Positionen der schweren Atome (Cr, Te) durch Patterson-Synthese, jene der übrigen Atome (C, O) durch Fourier-Methoden aufgefunden. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm HFIX [32] festgelegt.

Alle Rechnungen basierten auf dem Programmsystem SHELXTL [32]; die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [33].

## Dank

Dieser Arbeit wurde grosszügige Unterstützung seitens der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Herbert Quandt-Stiftung der VARTA Batterie AG, der Degussa AG, der Hoechst AG und den Chemischen Werken Hüls AG zuteil. Hierfür sei an dieser Stelle gedankt.

## Literatur

- 1 W.A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M.L. Ziegler, E. Guggolz und Th. Zahn, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 (a) F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*, 4. Aufl., Wiley, New York, 1980; (b) J.P. Collman und L.S. Hegeudus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley/California, 1980.
- 3 Kurze Zusammenfassung: W.A. Herrmann, in B.L. Shapiro (Hrsgb.), *Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory*, Bd. I, S. 383ff., Texas A & M University Press, College Station, Texas/USA, 1983.
- 4 Neues Beispiel: J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 980.
- 5 (a) T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543; (b) Andere Darstellungsweise: L.Y. Goh, T.W. Hambley und G.B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1458.
- 6 Bindungstheorie: N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 7 M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 10.
- 8 W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363.
- 9 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 10 W.A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1543.
- 11 W.A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1.
- 12 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 686.

- 13 W.A. Herrmann, Ch. Hecht, M.L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 323.
- 14 W.A. Herrmann und Ch. Hecht, unveröffentlichte Ergebnisse 1983/84.
- 15 M. Herberhold, persönliche Mitteilung (Marz 1984), vgl. M. Herberhold, W. Jellen und H.H. Murray, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 65.
- 16 S. Chaiwaste und R.H. Fenn, *Acta Crystallogr. [Kopenhagen]*, 24b (1968) 525.
- 17 J.H. Cross und R.H. Fenn, *J. Chem. Soc. [London]*, A (1970) 3019.
- 18 S.J. La Placa, I. Bernal, H. Brunner und W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 353.
- 19 (a) W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 707; *Angew. Chem. Suppl.* (1982) 1575; (b) L.K. Bell, W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *Organometallics*, 1 (1982) 1673 und die in beiden Arbeiten zitierte Literatur.
- 20 Übersicht: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsgb.), 1. Aufl., Bd. 3, Kap. 26–28, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 21 (a) L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 245, Verlag Chemie, Weinheim 1976; (b) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 1022, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- 22 Pauling gibt als metallische Einfachbindungsradien 117.6 pm (Cr) und 117.1 pm (Mn) an (Lit. 21a, S. 245); nach der in Lit. 8 (*Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 363) geführten Diskussion ist der kovalente 1°-Radius von Mangan in niederwertigen Verbindungen sicher grosser und liegt vermutlich im Bereich um 130–133 pm. Von dieser Diskrepanz ist jedoch die gegenwärtige Argumentation (s. Text) in ihrer qualitativen Schlussfolgerung nicht betroffen, weil die in **2a** gefundenen Cr–Te-Abstände erheblich grosser sind als eine Cr=Te-Doppelbindung erlaubt. Auch der für Chrom angegebene 1°-Kovalenzradius von 117.6 pm [21a] ist nach dem gegenwärtigen Stand der metallorganischen Strukturchemie mit Gewissheit zu klein, vgl. Lit. 27–30.
- 23 (a) Lit. 21a, S. 217; (b) Lit. 21b, S. 236. Die angegebenen Werte sind die Paulingschen Kovalenzradien für Einfachbindungen. Für Doppelbindungen werden 94 pm (S) bzw. 127 pm (Te) angenommen.
- 24 (a) F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century* S. 216f., ACS Symposium Series No. 211, American Chemical Society, Washington, D.C., 1983.
- 25 H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1991.
- 26 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B.* 34 (1979) 1345.
- 27 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749
- 28 Der zu 328.1 pm gefundene Cr–Cr-Abstand in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$  ist länger als die M–M-Abstände der strukturanalogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe [27]. Dieser Effekt wird auf sterische Ligandabstossungseffekte zurückgeführt [27]. Im Phosphit-Derivat  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]_2$  wurde der Cr–Cr-Abstand röntgenstrukturanalytisch zu 334.3 pm ermittelt [29]. Hierbei handelt es sich angesichts der weitgehenden homolytischen Dissoziation dieser Verbindung in Lösung bei 20 °C ( $\rightarrow [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2\{\text{P}(\text{OMe})_3\}]^+$ ) mit Sicherheit nicht um einen repräsentativen Richtwert für Cr–Cr-Einfachbindungen, sondern eher um einen oberen Grenzwert. Dreifachbindungen sind erwartungsgemäss erheblich kürzer (z.B. 220.0(3) pm in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  und 223.0(3) pm in  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  [30a]).
- 29 L.Y. Goh, M.J. D'Aniello, S. Slater, E.L. Muetterties, I. Travaniépour, M.I. Chang, M.F. Fredrich und V.W. Day, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 192.
- 30 (a) M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 131; (b) F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Reactivity of Metal–Metal Bonds*, ACS Symposium Series, Bd 155, S. 1ff., American Chemical Society, Washington, D.C., 1981.
- 31 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, "Metallorganische Komplexverbindungen", in G. Brauer (Hrsgb.), *Handbuch der Preparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., 3. Band, S. 1799ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- 32 G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 33 *International Tables for X-Ray Crystallography*. Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham 1974.