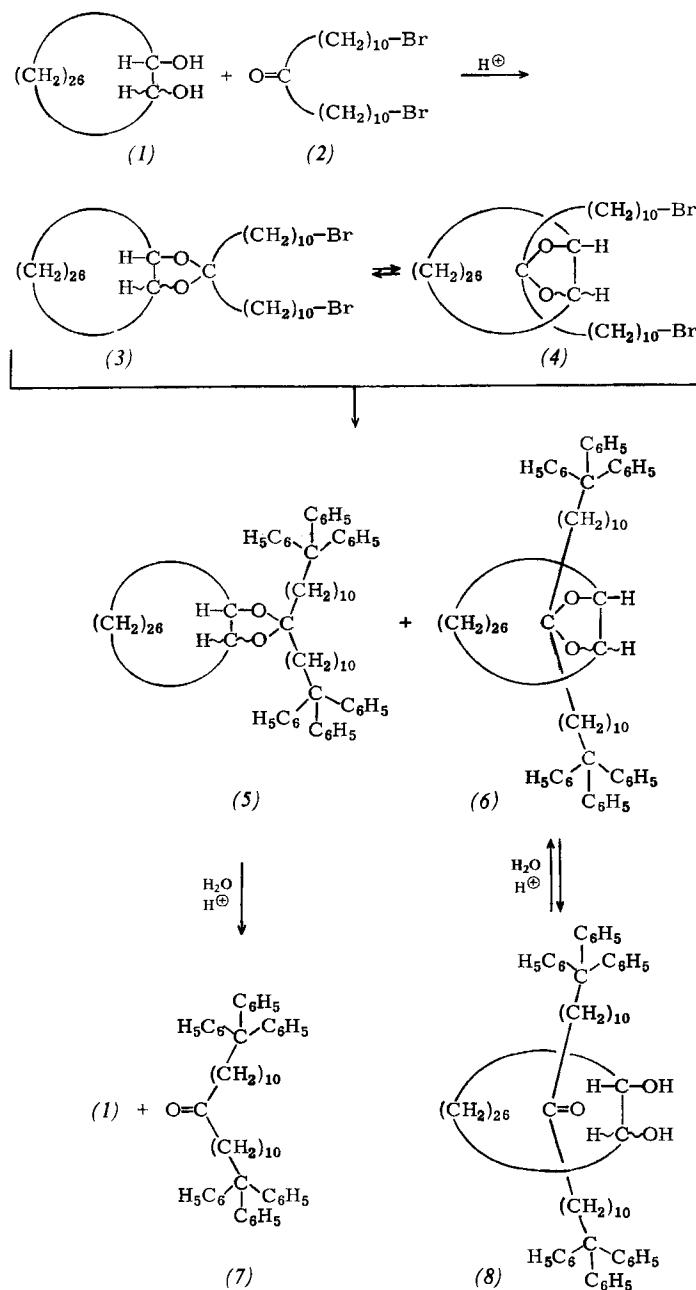


auf (5) + (6)] als farbloses Öl isolieren. In einem zweiten Ansatz betrug die Ausbeute 0.13%. Es erscheint im Dünnschichtchromatogramm in allen bisher verwendeten Laufmitteln als ein einziger Fleck.

Das Rotaxan (8) wurde durch das Massen-, NMR- und IR-Spektrum charakterisiert.



Im Massenspektrum lassen sich wegen der herausragenden Intensität der Massenlinie für das Tritylion, $m/e = 243$ (100%) (keine andere Massenlinie, außer der seines Isotops und seiner Folgeionen $m/e = 165$ (5%) und 167 (5%), erreicht eine Höhe von 4% des Basis-Signals) nur einige Massenlinien von relativ geringer Intensität auf die Rotaxanstruktur des Moleküls zurückführen.

Das Molekülion M^+ ($m/e = 1218$) ist kaum erkennbar. Den Abschluß des Spektrums nach oben bildet eine Reihe etwa gleich hoher Massenlinien bei $m/e = 1214$ bis 1218 (0.005% des intensivsten Signals), die auf M - und ($M - H$)-Massenlinien von Dehydrierungsprodukten zurückzuführen sind, wie sie bei großen, stark fragmentierenden Mole-

külen häufig zu beobachten sind. Charakteristische Massenlinien liegen bei $m/e = 1200$ (0.05%) und 1182 (0.10%). Sie entsprechen dem Verlust von ein bzw. zwei Molekülen Wasser aus dem Molekülion des Rotaxans^[6]. Der Massenbereich unterhalb dieser Signale ist leer bis zu $m/e = 795$.

Das Ion $m/e = 795$ (0.48%) entspricht der protonierten Achse und ist ein für alle mechanisch gebundenen Moleküle typisches Fragment^[2]. Es entsteht durch Übertragung eines Wasserstoff-Atoms vom Ring auf die Achse innerhalb desselben Moleküls, wobei sich am Ring ein radikalisches Zentrum bildet, das zur Fragmentierung des Rings und damit zur Freisetzung der Achse führen kann. Die protonierte Achse zeigt eine charakteristisch kationische Fragmentierung: sie eliminiert in zwei Schritten zwei Moleküle Benzol, was zu zwei Massenlinien bei $m/e = 717$ (2.2%) und 639 (0.4%) führt. Diese sind von außergewöhnlich intensiven Signalen der entsprechenden metastabilen Ionen begleitet.

Das Diol (1) wird durch Massenlinien bei $m/e = 423$ ($M - H$, 0.15%) und 407 ($M + H - H_2O$, 0.34%) repräsentiert. Das Auftreten dieser Ionen ist typisch für die Fragmentierung protonierter Alkohole, wie sie nach chemischer Ionisation beobachtet wird^[7], und deutet hier auf eine H-Übertragung von der Achse auf den Ring.

¹H-NMR-Spektrum in CCl_4 (100 MHz, TMS intern): $\delta = 7.16$ (m, 30 Aryl-H), 4.30 (t, 2H-C-O), 2.48 (t, 4CH₂-Trityl), 2.30 (t, 4CH₂-CO), 1.47 (s, 2OH), 1.26 ppm (m, 84 CH₂). IR-Spektrum (Film): 3400 (OH), 1710 cm^{-1} (C=O).

Durch Reketalisierung von (8) mit *p*-Toluolsulfinsäure in Gegenwart von Molekularsieb 5 Å^[8] wurde in 55-proz. Ausbeute das Prärotaxan (6) in reiner Form als farbloses Öl erhalten. Es wurde durch das Massenspektrum charakterisiert [$m/e = 1200$, 0.17% (M^+), 817 , 52% ($M -$ Trityldecylyl)), 243 , 100% (Trityl)].

Die Synthese von (6) aus (8) ist das erste Beispiel einer intraannularen^[9] Reaktion.

Eingegangen am 23. Mai 1973 [Z 842]

- [1] Rotaxan-Verbindungen, 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: G. Schill, C. Zürcher u. W. Vetter, Chem. Ber. 106, 228 (1973).
- [2] G. Schill: Catenanes, Rotaxanes and Knots. Academic Press, New York 1971, S. 141.
- [3] I. T. Harrison u. S. Harrison, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5723 (1967); I. T. Harrison, Chem. Commun. 1972, 231.
- [4] E. J. Salmi, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 71, 1803 (1938).
- [5] H. Gilman u. B. J. Gaj, J. Org. Chem. 27, 1725 (1963).
- [6] Daß es sich beim Ion $m/e = 1200$ nicht um das Molekülion des Ketals (6) handelt, folgt aus dem Fehlen der typischen Fragment-Massenlinie des Ketals bei $m/e = 817$ (Verlust eines Trityldecylyrestes).
- [7] F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2672 (1970).
- [8] D. P. Roelofsen, E. R. Wils u. H. van Bekkum, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 90, 1141 (1971).
- [9] A. Lüttringhaus, F. Cramer, H. Prinzbach u. F. M. Henglein, Liebigs Ann. Chem. 613, 185 (1958), dort Fußnote 3.

Te₃Cl₁₃: Ein neuer Ionentyp als Abbauprodukt des cubanartigen (TeCl₄)₄^[**]

Von Bernt Krebs und Volker Paulat^[*]

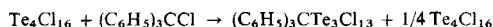
Die stereochemische Aktivität des inerten Elektronenpaares am Te-Atom führt bei Tellur(IV)-Halogenverbindungen

[*] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. V. Paulat
Institut für Anorganische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

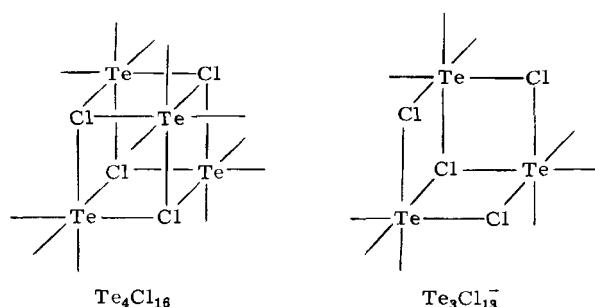
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

in Abhängigkeit von der elektronischen Umgebung zu sehr verschiedenartigen und zum Teil bemerkenswerten Strukturen: In $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ ^[1, 2] treten TeCl_3^+ -Ionen neben AlCl_4^- -Ionen auf, $\text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ ^[3, 4] enthält polymere $(\text{TeCl}_5)_n$ -Ionen neben PCl_4^+ -Ionen, während Tellurtetrachlorid selbst^[5] im festen Zustand eine tetramere, cubanartige $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$ -Molekülstruktur hat.

Molekulargewichtsbestimmungen benzolischer TeCl_4 -Lösungen^[6, 7] ließen Gleichgewichte zwischen $(\text{TeCl}_4)_4$ und niedrigermolekularen Spezies erwarten. Wir versuchten deshalb, mögliche Abbauprodukte von $(\text{TeCl}_4)_4$ aus solchen Lösungen zu isolieren. Werden äquimolare Mengen von Tellur(IV)-chlorid ($\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$) und Triphenylmethylchlorid (oder Chloride anderer großer organischer Kationen wie z. B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, vgl.^[8]) in Benzol zusammengegeben, so entsteht bei leichtem Erwärmen eine dunkelbraune Lösung, aus der sich gelbbraune, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$ bilden:



Die Verbindung ist unter Feuchtigkeitsausschluß bei Raumtemperatur stabil und schmilzt bei 196–198°C. Wie die vollständige Röntgen-Strukturanalyse zeigt, ist das neue $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion strukturell tatsächlich ein Bruchstück von $(\text{TeCl}_4)_4$, woraus eine TeCl_3^+ -Gruppe von einem als Lewis-Base fungierenden Cl^- -Ion abgespalten worden ist:



Das $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion besteht aus drei verzerrten TeCl_6 -Oktaedern, die über Kanten zu einer trigonalen Einheit mit idealisierter C_3v -Symmetrie verknüpft sind. Es handelt sich um einen bisher unbekannten Strukturtyp eines isolierten trimeren Ions, der von der Struktursystematik vorausgesagt, aber noch nicht beobachtet wurde.

In Abbildung 1 sind die Bindungslängen und die mittleren Bindungswinkel angegeben. Ähnlich wie in $(\text{TeCl}_4)_4$, in $\text{TeCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ und in $\text{PCl}_4^+ \text{TeCl}_5^-$ ist die Differenz zwischen endständigen (Mittelwert 2.342 Å) und Brücken-Bindungslängen (Mittelwert 2.841 Å) als Folge der Anwesenheit des inerten Elektronenpaars und wegen der damit verbundenen geringen Stärke der Brückenbindungen beträchtlich; am längsten sind erwartungsgemäß die Bindungen zum dreifach gebundenen Brückennatom Cl-1.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$ kristallisiert monoklin ($P2_1/c$) mit $a = 11.095$, $b = 16.444$, $c = 20.439$ Å; $\beta = 114.50^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{ri}} = 2.13$, $d_{\text{exp}} = 2.12$ g·cm⁻³.

Das IR-Spektrum (Nujol/Polyäthylen) zeigt im Bereich 400–33 cm⁻¹ Banden bei 341, 332, 317, 305, 208, 170, 156, 72 cm⁻¹, von denen die ersten vier im wesentlichen Schwingungen der endständigen TeCl_3 -Gruppierungen zuzuordnen sind.

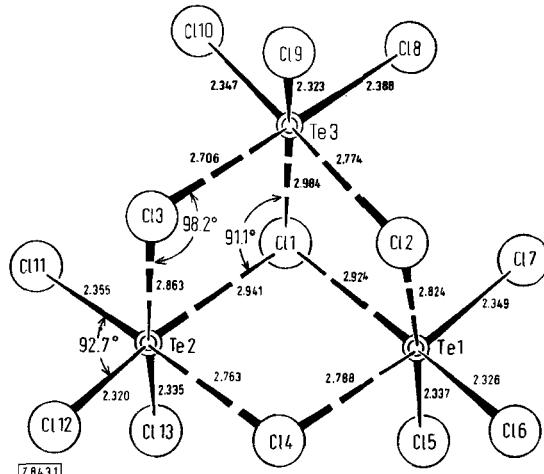


Abb. 1. $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion im Triphenylmethyl-Salz mit Bindungslängen (in Å; Standardfehler 0.005 Å) und Bindungswinkeln (gemittelt über chemisch äquivalente Winkel).

Wird der Abbau des tetrameren Tellur(IV)-chlorids in der angegebenen Weise fortgeführt (vgl. auch^[8, 9]), jedoch mit 2 mol Chlorid-Donor pro 1 mol $\text{Te}_4\text{Cl}_{16}$, so bildet sich unter Abspaltung einer weiteren TeCl_3^+ -Gruppe der Verbindungstyp $\text{M}_2^+\text{Te}_2\text{Cl}_{10}$ (M^+ : voluminoses Kation). Bei Verwendung von Tetraphenylarsoniumchlorid konnten wir die Verbindung $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Te}_2\text{Cl}_{10}$ als gelbe, plättchenförmige Kristalle analysenrein isolieren.

Das ebenfalls neuartige $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^+$ -Ion, dessen dimere Struktur durch kryoskopische Messungen gesichert wurde, besteht sehr wahrscheinlich aus zwei verzerrten, kantenverknüpften Oktaedern. Die Strukturanalyse ist in Gang. $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Te}_2\text{Cl}_{10}$ kristallisiert triklin ($P\bar{1}$) mit $a = 12.114$, $b = 20.663$, $c = 10.654$ Å; $\alpha = 94.44$, $\beta = 94.07$, $\gamma = 89.73^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{ri}} = 1.72$, $d_{\text{exp}} = 1.70$ g·cm⁻³.

Eingegangen am 24. April 1973 [Z 843]

- [1] B. Krebs, B. Buss u. D. Altena, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 257 (1971).
- [2] H. Gerding u. H. Houtgraaf, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 759 (1954).
- [3] B. Krebs, B. Buss u. W. Berger, Z. Anorg. Allg. Chem. 397, 1 (1973).
- [4] P. H. Collins u. M. Webster, Acta Crystallogr. B 28, 1260 (1972).
- [5] B. Buss u. B. Krebs, Angew. Chem. 82, 446 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 463 (1970); Inorg. Chem. 10, 2795 (1971).
- [6] N. N. Greenwood, B. P. Straughan u. A. E. Wilson, J. Chem. Soc. A 1966, 1479; A 1968, 2209.
- [7] I. R. Beattie, J. R. Horder u. P. J. Jones, J. Chem. Soc. A 1970, 329.
- [8] J. A. Creighton u. J. H. S. Green, J. Chem. Soc. A 1968, 808.
- [9] G. A. Ozin u. A. Vander Voet, J. Mol. Struct. 13, 435 (1972).

Asymmetrische Induktion durch einen chiralen Bisphosphoran-Rhodium-Komplex bei der Hydroformylierung aliphatischer Olefine^[1]

Von Giambattista Consiglio, Carlo Botteghi, Christian Salomon und Piero Pino^[1]

Wir berichteten bereits über die asymmetrische Hydroformylierung aromatischer Olefine mit chiralen Kobalt- und Rhodium-Komplexen als Katalysatoren^[1].

[*] Dr. G. Consiglio, Dr. C. Botteghi, Dipl.-Ing. Chem. C. Salomon und Prof. Dr. P. Pino
Technisch-chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Universitätstrasse 6 (Schweiz)