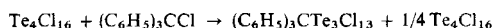
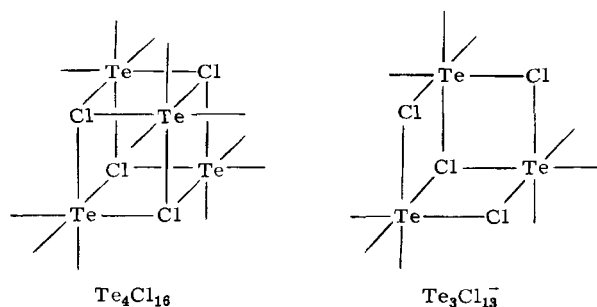


in Abhängigkeit von der elektronischen Umgebung zu sehr verschiedenartigen und zum Teil bemerkenswerten Strukturen: In $\text{TeCl}_4 \cdot \text{AlCl}_3$ ^[1,2] treten TeCl_3^+ -Ionen neben AlCl_4^- -Ionen auf, $\text{TeCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$ ^[3,4] enthält polymere $(\text{TeCl}_5^-)_n$ -Ionen neben 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 niedrigeremolekularen 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. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+$, 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 Elektronenpaares und wegen der damit verbundenen geringen Stärke der Brückenbindungen beträchtlich; am längsten sind erwartungsgemäß die Bindungen zum dreifach gebundenen Brückenatom Cl-1.

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CTe}_3\text{Cl}_{13}$ kristallisiert monoklin ($\text{P}2_1/\text{c}$) mit $a = 11.095$, $b = 16.444$, $c = 20.439$ Å; $\beta = 114.50^\circ$; $Z = 4$; $d_{\text{röntg}} = 2.13$, $d_{\text{exp}} = 2.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Das IR-Spektrum (Nujol/Polyäthylen) zeigt im Bereich $400\text{--}33 \text{ cm}^{-1}$ 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.

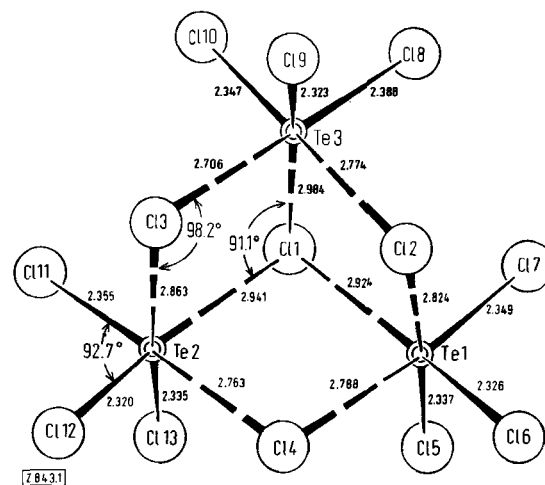


Abb. 1. $\text{Te}_3\text{Cl}_{13}^-$ -Ion im Triphenylmethyl-Salz mit Bindungslängen (in Å; Standardfehler 0.005 Å) und Bindungswinkeln (gemittelt über chemisch äquivalente Winkel).

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^+ : voluminöses 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 $\text{Te}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$ -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 ($\text{P}\bar{1}$) mit $a = 12.114$, $b = 20.663$, $c = 10.654$ Å; $\alpha = 94.44^\circ$, $\beta = 94.07^\circ$, $\gamma = 89.73^\circ$; $Z = 2$; $d_{\text{röntg}} = 1.72$, $d_{\text{exp}} = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

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 Bisphosphan-Rhodium-Komplex bei der Hydroformylierung aliphatischer Olefine^[1]

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

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)

Im folgenden beschreiben wir nun die Reaktion *aliphatischer* Olefine in Gegenwart des in situ aus (–)-2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)-butan [„(–)-diop“] und $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ erzeugten^[1] Katalysators. Bei den nach üblichen Methoden^[2] durchgeführten Hydroformylierungsversuchen wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse erhalten, die wir wie folgt interpretieren:

1. Die asymmetrische Induktion ist größer bei Raumtemperatur und Normaldruck als unter „typischen Oxo-Bedingungen“^[3]. Die Reaktionsbedingungen scheinen jedoch keinen Einfluß auf die Konfiguration der Produkte zu haben. Die größte optische Ausbeute (27⁰/o) wurde bei *cis*-Buten erreicht.

2. Bei den aus Vinylolefinen gebildeten Aldehyden überwiegt in allen Fällen das (*R*)-Enantiomer.

3. Die optische Reinheit der aus *cis*-Olefinen stammenden Aldehyde ist größer als die der Aldehyde aus den entsprechenden *trans*-Olefinen; ihre Konfiguration ist aber gleich.

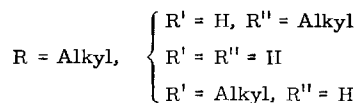
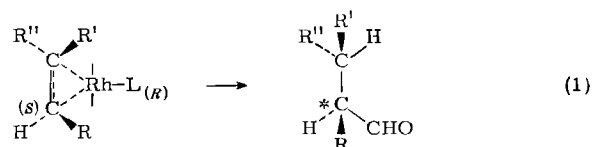
4. Die Konfiguration des aus 1-Buten erzeugten 2-Methylbutanals ist verschieden von derjenigen des gleichen, aus *cis*- sowie *trans*-Buten erhaltenen Aldehyds.

5. Die beiden aus *cis*- und *trans*-2-Hexen gewonnenen Aldehyde, 2-Methylhexanal und 2-Äthylpentanal, haben entgegengesetzte Konfiguration.

Formal entsteht das überwiegende Aldehyd-Enantiomer, im Falle prochiraler^[4] Olefine, durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an der stets gleichen „prochiralen Seite“ des Olefins, und zwar an derjenigen, die am C-Atom, wo die CO-Insertion stattfindet, (*S*)-Konfiguration aufweist (Schema (1)^[5]).

Da dem aus *trans*-Buten oder 1-Buten erzeugten 2-Methylbutanal verschiedene Konfiguration zukommt, müssen die beiden diastereomeren Alkyl-Rhodium-Komplexe (Schema (2): (3*a*) und (3*b*)), die als Zwischenprodukte der Reaktion betrachtet werden^[2], in verschiedener Konzentration auftreten. Dies hat zur Folge, daß eine asymmetrische Induktion bereits während der Alkyl-Rhodium-Kom-

plexbildung – d. h. bei der Bildung der π -Komplexe (2*a*) bzw. (2*b*) oder/und bei deren Umwandlung zu (3*a*) bzw.



(3*b*) – stattfindet. Wir können noch nicht entscheiden, ob diese asymmetrische Induktion für die überwiegende Konfiguration der entstehenden Aldehyde bestimmend ist; eine mögliche asymmetrische Induktion in den weiteren

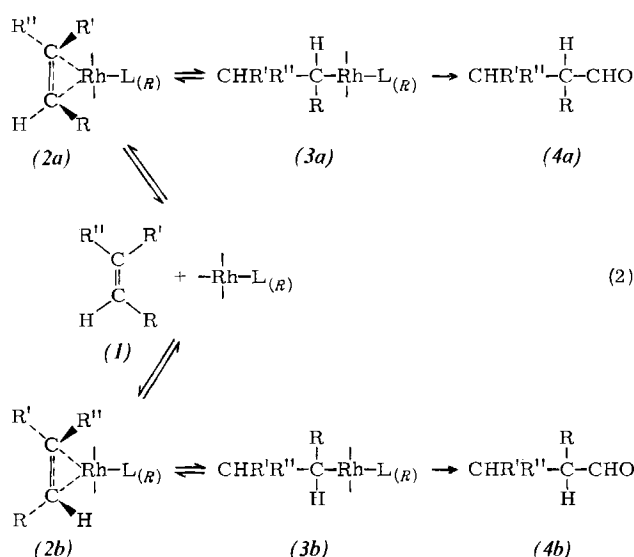


Tabelle 1. Hydroformylierung von aliphatischen Olefinen mit $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und (–)-diop (Molverhältnis 1 : 4) in aromatischen Lösungsmitteln [Olefin/Rhodium = $3.0 \cdot 10^2 - 1.6 \cdot 10^3$; $p_{\text{H}_2}/p_{\text{CO}} = 1$].

Olefin	$p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}}$ [atm]	T [°C]	Produkt- Verhältnis linear/verzweigt	Isolierte optisch-aktive Verbindung			
				Name	$[\alpha]_D^{25(1-1)}$ (reine Flüssigkeit)	Konfigura- tion	Optische Reinheit [%]
1-Buten	0.67 [a]	25	12.6	2-Methylbutanal	–5.27	<i>R</i>	18.8 [7]
1-Penten	1	25	13.5	2-Methylpentansäure [c]	–3.62 [d]	<i>R</i>	19.7 [8]
3-Methyl-1-buten	1	25	13.3 [b]	2,3-Dimethylbutanal	–4.38 [e]	<i>R</i>	15.2 [9]
1-Octen	1	25	8.8	2-Methyloctanal	–4.91	<i>R</i>	16.5 [g]
<i>cis</i> -Buten	0.67 [a]	20	nur verzweigt [f]	2-Methylbutanal	+7.57	<i>S</i>	27.0
<i>cis</i> -Buten	84	95	nur verzweigt	2-Methylbutanal	+2.28	<i>S</i>	8.1
<i>cis</i> -Buten [i]	86	95	nur verzweigt	2-Methylbutanal	+2.22	<i>S</i>	7.9
<i>trans</i> -Buten	84	98	nur verzweigt	2-Methylbutanal	+0.89	<i>S</i>	3.2
<i>cis</i> -2-Hexen	82	95	1.5 [h]	2-Methylhexansäure [c]	+1.68	<i>S</i>	7.6 [10]
				2-Äthylpentansäure [c]	–0.22	<i>R</i>	5.8 [11]
<i>trans</i> -2-Hexen	82	95	1.4 [h]	2-Methylhexansäure [c]	+0.31	<i>S</i>	1.4
				2-Äthylpentansäure [c]	–0.11	<i>R</i>	2.9

[a] Partialdruck des gasförmigen Olefins 0.33 atm.

[b] Verhältnis 4-Methylpentanal/2,3-Dimethylbutanal.

[c] Oxidation mit Ag_2O [12].

[d] Aus einer 7-proz. Lösung in Hexansäure extrapoliert.

[e] Aus einer 2-proz. Lösung in 4-Methylpentanal extrapoliert.

[f] Der Anteil ($\approx 5\%$) von n-Pentanal stammt wahrscheinlich aus 1-Buten als Verunreinigung von 2-Buten.

[g] Durch Umwandlung zu (+)-(S)-3-Methylnonan ($[\text{M}]_D^{25}(\text{max}) = +14.0$ [13]) bestimmt.

[h] Verhältnis 2-Methylhexanal/Äthylpentanal.

[i] Statt $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ wurde Rh_2O_3 verwendet.

Reaktionsschritten^[2], nämlich bei der reversiblen CO-Insertion und bei der Aldehyd-Freisetzung, könnte die Anordnung der Alkylgruppe zwischen (3a) und (3b) vertauschen.

Es ist bemerkenswert, daß Olefine der Symmetrie C_{2v} (mit einer Spiegelebene senkrecht zur Doppelbindung) wie z. B. *cis*-Buten asymmetrisch hydroformyliert werden. Da in diesem Fall die beiden Seiten des Olefins äquivalent sind, sollten die Alkyl-Rhodium-Diastereomere in gleicher Konzentration entstehen und die asymmetrische Induktion in den späteren Reaktionsschritten stattfinden. Man sollte aber die Möglichkeit nicht vernachlässigen, daß die asymmetrische Induktion für dieses Olefin auch oder ausschließlich während der Alkyl-Rhodium-Komplexbildung wirksam wird. Das Olefin könnte wegen der Anwesenheit des asymmetrischen Liganden im katalytischen Komplex eine bevorzugte Konformation besitzen, und daher könnte die Reaktivität der beiden olefinischen asymmetrischen Kohlenstoffatome verschieden sein.

Eingegangen am 24. April 1973 [Z 844]

[1] Asymmetrische Hydroformylierung, 4. Mitteilung – 3. Mitteilung: C. Salomon, G. Consiglio, C. Botteghi u. P. Pino, *Chimia* 27, 215 (1973). Vgl. auch zit. Lit.

[2] D. Evans, J. A. Osborn u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* 1968, 3133; C. K. Brown u. G. Wilkinson, *ibid.* A 1970, 2753.

[3] J. Falbe: *Synthesen mit Kohlenmonoxid*. Springer-Verlag, Berlin 1967, S. 22.

[4] K. R. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 2731 (1966).

[5] Wir haben kürzlich bewiesen, daß die Rh-katalysierte Hydroformylierungsreaktion einer *cis*-Addition der H- und CHO-Gruppen entspricht [6].

[6] A. Stefani, G. Consiglio, C. Botteghi u. P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.*, im Druck.

[7] L. Lardicci u. R. Rossi, *Atti Soc. Toscana Sci. Nat. Pisa, Proc. Verbali Mem.* A 68, 23 (1961).

[8] S. Stållberg-Stenhagen, *Ark. Kemi* 23 A, 6 (1947).

[9] V. Tortorella, *Gazz. Chim. Ital.* 92, 271 (1962).

[10] P. A. Levene u. R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* 98, 1 (1932).

[11] D. H. R. Barton, L. D. S. Godinho u. J. K. Sutherland, *J. Chem. Soc.* 1965, 1779.

[12] P. Pino, S. Pucci, F. Piacenti u. G. Dell'Amico, *J. Chem. Soc. C* 1971, 1640.

[13] L. Lardicci, C. Botteghi u. E. Benedetti, *J. Org. Chem.* 31, 1534 (1966).

ESCA-Untersuchungen an Bis(aren)-Komplexen von Chrom^[**]

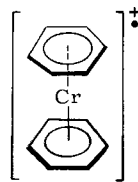
Von Herbert Binder und Ch. Elschenbroich^[*]

He(I)-Photoelektronen-Spektren symmetrischer und unsymmetrischer Bis(aren)chrom-Komplexe sind bekannt^[1]. Die entsprechenden Röntgen-Photoelektronen(ESCA)-Spektren^[2], die wichtige Informationen über die intramolekulare Ladungsverteilung liefern können, wurden hingegen noch nicht gemessen. Wir berichten über ESCA-Untersuchungen [A.E.I.-ES-100-Photoelektronen-Spektrometer, Al-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung (1486.6 eV)] an den π -Komplexen (1)–(5).

[*] Dr. H. Binder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55
Dr. Ch. Elschenbroich
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

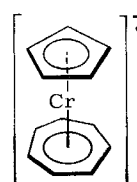
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Aus den gemessenen Elektronen-Bindungsenergien E_B lassen sich chemische Verschiebungen δE_B bestimmen, die im Prinzip eine Beschreibung der elektronischen Umgebung von Atomen in Molekülen ermöglichen. Uns interessierte besonders die Ladungsverteilung zwischen Zentral-



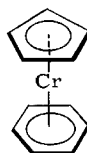
(1a), Gegenion $[B(C_6H_5)_4]^-$

(1b), Gegenion $[PF_6]^-$

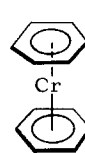


(2a), Gegenion $[B(C_6H_5)_4]^-$

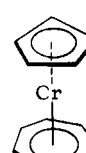
(2b), Gegenion $[PF_6]^-$



(3)



(4)



(5)

metall und aromatischen Liganden als Funktion der Ringgröße. Die Komplexe (1)–(5) zeigen jedoch für das C1s-Niveau jeweils nur eine unstrukturierte Linie (Linienbreite 1.7 eV). Offenbar unterscheiden sich die π -gebundenen Liganden C_nH_n ($n=5, 6, 7$) in δE_B um einen Betrag kleiner als 0.5 eV, was z. B. die Abschätzung eines oberen Grenzwertes für den Ladungsunterschied der Liganden C_5H_5 und C_7H_7 in (5) zuläßt. Da eine volle positive, an einem C-Atom lokalisierte Ladung zu einer Verschiebung δE_B von ca. 5 eV für das C1s-Niveau führt^[4], wäre bei vollständiger Ladungsseparierung $(C_5H_5)^{\delta-}Cr-(C_7H_7)^{\delta+}$ ($\delta=1$) ein Unterschied von ca. 1.7 eV in den C1s-Bindungsenergien für die Liganden Cyclopentadienyl ($\delta E_B(C1s) = -5/5 = -1.0$ eV) und Cycloheptatrienyl ($\delta E_B = +5/7 = +0.7$ eV) zu erwarten. Der Befund, daß sich diese C1s-Bindungsenergien in (5) nur um ≤ 0.5 eV unterscheiden, deutet an, daß $\delta < 1/3$. Somit ist die Ladungsverteilung zwischen den Liganden in unsymmetrischen Sandwich-Komplexen des Chroms weitgehend ausgeglichen, was in Einklang ist mit dem niedrigen Dipolmoment von 0.8 D^[5] sowie mit den 1H -NMR-Daten^[6].

Tabelle 1 enthält die E_B -Werte für die $Cr2p_{1/2}$, $Cr2p_{3/2}$ -(Spin-Bahn-Dublett) sowie für die $Cr3p$ - und $Cr3s$ -Niveaus, daneben die Linienbreite für $Cr2p_{3/2}$ sowie die beobachteten $Cr3s$ -Multiplettaufspaltungen^[7,8]. Während die C1s-Bindungsenergien für die Komplexe (1)–(5) innerhalb der Meßgenauigkeit gleich sind, lassen sich die Cr-Bindungsenergien nach den Komplex-Gesamtladungen in zwei Gruppen, (1)–(2) und (3)–(5), einteilen. Dies bestätigt frühere ESR-Befunde^[9], wonach beim Übergang $(aren)_2Cr^0 \rightarrow [(aren)_2Cr]^+$ ein Elektron aus einem MO mit überwiegend Cr3d-Charakter entfernt wird.

Vergleicht man die Cr-Bindungsenergien (Tabelle 1) mit dem entsprechenden Wert für Cr-Metall (reduziert)^[10] sowie mit den Ergebnissen von Carlson et al.^[8] für eine Reihe von Cr-Verbindungen, so zeigt sich, daß in den π -Komplexen (1)–(5) das Cr-Atom eine positive Partialladung trägt. Auch in den Neutralkomplexen (3)–(5) ist also das Zentralatom das positive Ende des Bindungsdipols Metall–aromatischer Ligand. Der Akzeptorcharakter