

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^[**]

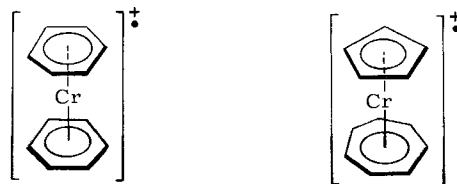
Von Herbert Binder und Ch. Elschenbroich^[*]

He(I)-Photoelektronen-Spektren symmetrischer und -asymmetrischer 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-

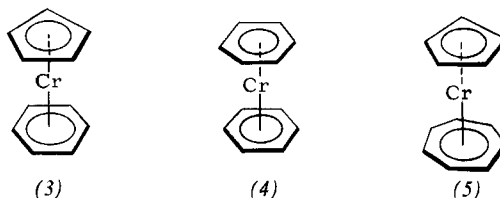


(1a), Gegenion $[B(C_6H_5)_4]^-$

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

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

(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 Acceptorcharakter

Tabelle 1. Elektronenbindungsenergien E_B [a] für die Komplexe (1)–(5).

| | Cr2p _{1/2} [eV] | Cr2p _{3/2} [eV] | Linienbreite Cr2p _{3/2} [eV] | Cr3s [eV] | $\Delta E_{Cr3s/Cr3d}$ [eV] | Cr3p [eV] |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|--|--------------|--------------------------------|--------------|
| (1a) | 586.7 | 577.7 | 2.5 | 79.0 76.8 | 2.2 | 46.6 |
| (1b) [b] | | | | | | |
| (2b) | 586.2 | 577.1 | 1.7 | 79.5 77.2 | 2.3 | 46.5 |
| (2a) | 586.8 | 577.3 | | | | |
| (3) | 585.5 | 576.3 | 1.8 | 76.9 | 1 | 45.4 |
| (4) | 584.8 | 575.7 | 1.7 | 76.7 | — | 45.4 |
| (5) | 585.3 | 576.0 | 1.5 | 77.1 | — | 45.7 |
| Cr-Metall | — | — | — | — | — | 44.8 [10] |

[a] Bezogen auf E_B (Cr1s) = 286.6 eV [3].

[b] Zersetzung während der Messung (Bindungsenergien und Multiplettaufspaltung identisch mit CrF₃ [8]).

(Cr3d → C_nH_n, π*) der Liganden übertrifft ihren Donorcharakter (Cr3d, 4s ← C_nH_n, π). Zum gleichen Ergebnis kommen neuere semiempirische^[11] und ab-initio^[12]-MO-Rechnungen. Betrachtet man die beiden isoelektronischen Komplexe (4) und (5), so weisen die größeren E_B (Cr)-Werte von (5) auf stärkere π*-Acceptoreigenschaften der unsymmetrischen Liganden-Kombination π-C₅H₅|π-C₇H₇ im Vergleich zur symmetrischen Kombination π-C₆H₆|π-C₆H₆ hin.

Die Cr-Bindungsenergien (2p_{1/2}, 2p_{3/2}, 3s, 3p) lassen ferner erkennen, daß (3), obwohl formal als Cr(d⁵)-Komplex beschreibbar, bezüglich der intramolekularen Ladungsverteilung eindeutig der Gruppe der Cr⁰-Komplexe angehört.

Die Entfernung eines 3s-Elektrons aus einem paramagnetischen Molekül führt zu Zuständen verschiedener Spin-Multiplizität, die sich aufgrund verschiedener Werte für das Austausch-Integral in ihrer Energie unterscheiden (Multiplett-Aufspaltung).

In Tabelle 2 sind den ESCA-Multiplettaufspaltungen ΔE (Cr3s-3d) die entsprechenden ESR-Hyperfeinkopp-

Tabelle 2. Vergleich von ESR- und ESCA-Daten für die Komplexe (1)–(3).

| | (2) | (1) | (3) |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| $a(^{53}\text{Cr})$ [G] | 19.0 | 18.1 | 14.7 |
| $\Delta E(\text{Cr}3s-3d)$ [eV] | 2.3 | 2.2 | < 1 |
| $E_B(\text{Cr}2p_{1/2})$ [eV] | 586.8 | 586.7 | 585.5 |

lungskonstanten^[13] $a(^{53}\text{Cr})$ sowie die Bindungsenergien $E_B(\text{Cr}2p_{1/2})$ gegenübergestellt. Mit abnehmender Ladung am Zentralmetall, entsprechend zunehmender Delokalisierung des ungepaarten Cr3d_{z²}-Elektrons, verringern sich sowohl die ESR-Kopplungskonstanten als auch die ESCA-Multiplettaufspaltungen. Eine derartige Korrelation zwischen $\Delta E(\text{Cr}3s-3d)$ und $a(^{53}\text{Cr})$ erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß auch die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons in (1)–(3), welches überwiegend Cr3d_{z²}-Charakter besitzt^[9], von der Größe des Austauschintegrals zwischen 3d_{z²} und 3s abhängt, da Spindichte aus einem d-Orbital auf den Cr-Kernort nur durch Polarisierung innerer s-Schalen übertragen werden kann.

Eingegangen am 13. April 1973 [Z 845]

[1] S. Evans, J. C. Green u. S. E. Jackson, J. C. S. Faraday II 1972, 249.

[2] C. Nordling, Angew. Chem. 84, 144 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 83 (1972).

[3] R. Gleiter, R. Seeger, H. Binder, E. Fluck u. M. Cais, Angew. Chem. 84, 1107 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 1028 (1972).

[4] G. S. Olah, G. D. Mateescu, L. A. Wilson u. M. H. Gross, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7231 (1970).

[5] E. O. Fischer u. S. Breitschaft, Angew. Chem. 75, 94 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 44 (1963).

[6] R. D. Fischer, Z. Naturforsch. 18a, 1373 (1963).

[7] C. S. Fadley in D. A. Shirley: Electron Spectroscopy. North Holland, Amsterdam 1972, S. 781.

[8] J. C. Carver, G. K. Schweitzer u. T. A. Carlson, J. Chem. Phys. 57, 973 (1972).

[9] R. Prins u. F. J. Reinders, Chem. Phys. Lett. 3, 45 (1969).

[10] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 9, 612 (1970).

[11] S. E. Anderson u. R. S. Drago, Inorg. Chem. 11, 1564 (1972).

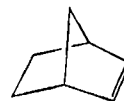
[12] M. M. Coutière, J. Demuinck u. A. Veillard, Theor. Chim. Acta 27, 281 (1972).

[13] Ch. Elschenbroich u. F. Gerson, J. Organometal. Chem. 49, 445 (1973).

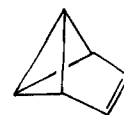
Cycloaddition an Benzvalen

Von Manfred Christl^[*]

Olefine mit gespannter Doppelbindung zeichnen sich in vielen Cycloadditionen durch eine hohe Reaktionsbereitschaft aus. Als Beispiele seien nur die Diels-Alder-Additionen^[1,2] und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[3] des Norbornens (1) erwähnt. Ähnliche sterische Verhältnisse wie in (1) bei vermutlich noch größerer Spannung liegen im Benzvalen (2)^[4] vor, so daß es eine vergleichbar gute dipolarophile und dicynophile Aktivität aufweisen sollte. Die Frage ist: Wie verhält sich das Bicyclobutansystem?



(1)



(2)

Auflösen des stabilen 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxids^[5] in ätherischer (2)-Lösung erbrachte nach 15 h bei Raumtemperatur 98% farbloses (3a), $F_p = 101-103^\circ\text{C}$ ^[6]. Über die Struktur gibt das ¹H-NMR-Spektrum Auskunft (Tabelle I), das neben den Absorptionen des Mesitylrests die charak-

[*] Dr. M. Christl
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23