

Reaktionsschritten<sup>[2]</sup>, 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.* A68, 23 (1961).

[8] S. Ställberg-Stenhammar, *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<sup>[\*\*]</sup>

Von Herbert Binder und Ch. Elschenbroich<sup>[\*]</sup>

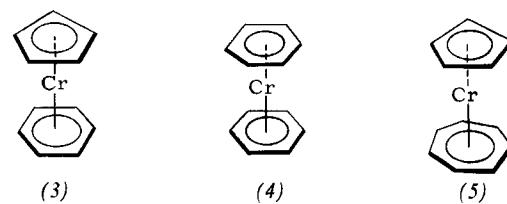
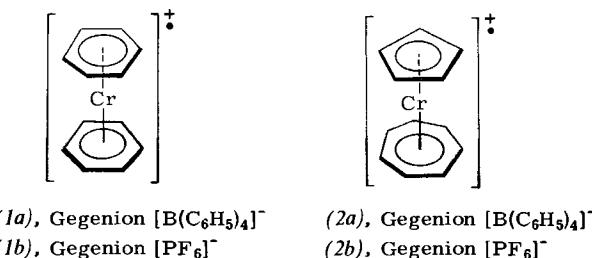
He(I)-Photoelektronen-Spektren symmetrischer und unsymmetrischer Bis(aren)chrom-Komplexe sind bekannt<sup>[1]</sup>. Die entsprechenden Röntgen-Photoelektronen(ESCA)-Spektren<sup>[2]</sup>, die wichtige Informationen über die intramolekulare Ladungsverteilung liefern können, wurden hingegen noch nicht gemessen. Wir berichten über ESCA-Untersuchungen [A.E.I.-ES-100-Photoelektronen-Spektrometer, Al-K $\alpha_{1,2}$ -Strahlung (1486.6 eV)] an den  $\pi$ -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  $\delta E_B$  bestimmen, die im Prinzip eine Beschreibung der elektronischen Umgebung von Atomen in Molekülen ermöglichen. Uns interessierte besonders die Ladungsverteilung zwischen Zentral-



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  $\pi$ -gebundenen Liganden  $\text{C}_n\text{H}_n$  ( $n=5, 6, 7$ ) in  $\delta E_B$  um einen Betrag kleiner als 0.5 eV, was z. B. die Abschätzung eines oberen Grenzwertes für den Ladungsunterschied der Liganden  $\text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{C}_7\text{H}_7$  in (5) zuläßt. Da eine volle positive, an einem C-Atom lokalisierte Ladung zu einer Verschiebung  $\delta E_B$  von ca. 5 eV für das C1s-Niveau führt<sup>[4]</sup>, wäre bei vollständiger Ladungsseparierung  $(\text{C}_5\text{H}_5)^8\text{Cr}(\text{C}_7\text{H}_7)^8^+$  ( $\delta=1$ ) ein Unterschied von ca. 1.7 eV in den C1s-Bindungsenergien für die Liganden Cyclopentadienyl ( $\delta E_B(\text{C1s})=-5/5=-1.0$  eV) und Cycloheptatrienyl ( $\delta E_B=+5/7=+0.7$  eV) zu erwarten. Der Befund, daß sich diese C1s-Bindungsenergien in (5) nur um  $\leq 0.5$  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<sup>[5]</sup> sowie mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten<sup>[6]</sup>.

Tabelle 1 enthält die  $E_B$ -Werte für die  $\text{Cr}2\text{p}_{1/2}$ -,  $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$ - (Spin-Bahn-Dublett) sowie für die  $\text{Cr}3\text{p}$ - und  $\text{Cr}3\text{s}$ -Niveaus, daneben die Linienbreite für  $\text{Cr}2\text{p}_{3/2}$  sowie die beobachteten  $\text{Cr}3\text{s}$ -Multiplettaufspaltungen<sup>[7,8]</sup>. 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<sup>[9]</sup>, wonach beim Übergang  $(\text{aren})_2\text{Cr}^0 \rightarrow (\text{aren})_2\text{Cr}^1$  ein Elektron aus einem MO mit überwiegendem Cr3d-Charakter entfernt wird.

Vergleicht man die Cr-Bindungsenergien (Tabelle 1) mit dem entsprechenden Wert für Cr-Metall (reduziert)<sup>[10]</sup> sowie mit den Ergebnissen von Carlson et al.<sup>[18]</sup> für eine Reihe von Cr-Verbindungen, so zeigt sich, daß in den  $\pi$ -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 <sub>1/2</sub> [eV]	Cr2p <sub>3/2</sub> [eV]	Linienbreite Cr2p <sub>3/2</sub> [eV]	Cr3s [eV]	$\Delta E_{Cr3s/3d}$ [eV]	Cr3p [eV]
(1a)	586.7	577.7	2.5	79.0		46.6
				76.8	2.2	
(1b) [b]						
(2b)	586.2	577.1	1.7	79.5		46.5
				77.2	2.3	
(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  $E_B$  (C1s)=286.6 eV [3].

[b] Zersetzung während der Messung (Bindungsenergien und Multiplettaufspaltung identisch mit  $\text{CrF}_3$  [8]).

( $\text{Cr}3d \rightarrow \text{C}_n\text{H}_n, \pi^*$ ) der Liganden übertrifft ihren Donorcharakter ( $\text{Cr}3d, 4s \leftarrow \text{C}_n\text{H}_n, \pi$ ). Zum gleichen Ergebnis kommen neuere semiempirische<sup>[11]</sup> und ab-initio<sup>[12]</sup>-MO-Rechnungen. Betrachtet man die beiden isoelektronischen Komplexe (4) und (5), so weisen die größeren  $E_B(\text{Cr})$ -Werte von (5) auf stärkere  $\pi^*$ -Acceptoreigenschaften der unsymmetrischen Liganden-Kombination  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5|\pi\text{-C}_7\text{H}_7$  im Vergleich zur symmetrischen Kombination  $\pi\text{-C}_6\text{H}_6|\pi\text{-C}_6\text{H}_6$  hin.

Dic Cr-Bindungsenergien (2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub>, 3s, 3p) lassen ferner erkennen, daß (3), obwohl formal als  $\text{Cr}^1(\text{d}^5)$ -Komplex beschreibbar, bezüglich der intramolekularen Ladungsverteilung eindeutig der Gruppe der  $\text{Cr}^0$ -Komplexe angehört.

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

In Tabelle 2 sind den ESCA-Multiplettaufspaltungen  $\Delta E(\text{Cr}3s\text{-}3d)$  die entsprechenden ESR-Hyperfeinkopp-

[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. Breitschaff, 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).

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

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

lungskonstanten<sup>[13]</sup>  $\alpha(^{53}\text{Cr})$  sowie die Bindungsenergien  $E_B(\text{Cr}2p_{1/2})$  gegenübergestellt. Mit abnehmender Ladung am Zentralmetall, entsprechend zunehmender Delokalisierung des ungepaarten  $\text{Cr}3d_{z^2}$ -Elektrons, verringern sich sowohl die ESR-Kopplungskonstanten als auch die ESCA-Multiplettaufspaltungen. Eine derartige Korrelation zwischen  $\Delta E(\text{Cr}3s\text{-}3d)$  und  $\alpha(^{53}\text{Cr})$  erscheint plausibel, wenn man berücksichtigt, daß auch die isotrope Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons in (1)–(3), welches überwiegend  $\text{Cr}3d_{z^2}$ -Charakter besitzt<sup>[9]</sup>, von der Größe des Austauschintegrals zwischen  $3d_{z^2}$  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]

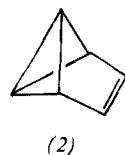
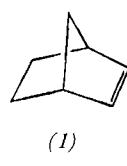
[1] S. Evans, J. C. Green u. S. E. Jackson, J. C. S. Faraday II 1972, 249.

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

## Cycloaddition an Benzvalen

Von Manfred Christl<sup>[\*]</sup>

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



Auflösen des stabilen 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxids<sup>[5]</sup> in ätherischer (2)-Lösung erbrachte nach 15 h bei Raumtemperatur 98 % farbloses (3a),  $F_p = 101\text{--}103^\circ\text{C}$ <sup>[6]</sup>. Über die Struktur gibt das  $^1\text{H-NMR}$ -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