

ausgesetzt. Nach plattenchromatographischer Reinigung an Kieselgel (Dichlormethan:Ether = 80:20) erhält man aus der Fraktion mittlerer Polarität orange Kristalle von **9** (22 mg, 70%); Schmp. 192 °C (Zers.); (Lit. [1] für (+)-Rabelomycin: Schmp. 193 °C (Zers.). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.49 (s; 3H, CH₃), 2.95 (d, J_{2e,2a} = 15 Hz; 1H, 2-H₂), 3.04 (d, J_{2e,2a} = 15 Hz; 1H, 2-H₂), 3.08 (s; 2H, 4-H₂), 6.99 (s; 1H, 5-H), 7.25 (dd, J_{6,11} = 2.0, J_{9,10} = 7.3 Hz; 1H, 9-H), 7.65 (dd, J_{9,11} = 2.0, J_{9,10} = 7.3 Hz; 1H, 11-H), 7.67 (t, J_{9,10} = J_{9,11} = 7.3 Hz; 1H, 10-H), 11.65 (s; 1H, -OH), 12.30 (s; 1H, OH); ¹³C-NMR: δ = 30.05 (prim.), 44.26 (sec.), 53.89 (sec.), 76.95 (quart.), 115.03 (quart.), 116.83 (quart.), 120.10 (tert.), 122.04 (tert.), 124.02 (tert.), 128.04 (quart.), 135.46 (quart.), 137.82 (tert.), 138.06 (quart.), 150.63 (quart.), 162.06 (quart.), 163.77 (quart.), 183.19 (quart.), 192.57 (quart.), 196.05 (quart.). MS (160 °C) m/z (%): 338 (13) [M⁺], 321 (25), 320 (100) [M⁺ - H₂O], 310 (54), 305 (15), 295 (21), 292 (25), 281 (23), 280 (94).

Eingegangen am 12. Juni,
ergänzte Fassung am 1. September 1993 [Z 6138]

- [1] W.-C. Liu, W. L. Parker, D. S. Slusarchyk, G. L. Greenwood, S. F. Graham, E. Meyers, *J. Antibiot.* **1970**, *23*, 437–441.
[2] J. Rohr, R. Thiericke, *Nat. Prod. Rep.* **1992**, *9*, 103–137.
[3] H. Drautz, H. Zähner, J. Rohr, A. Zeeck, *J. Antibiot.* **1986**, *39*, 1657–1669.
[4] T. Oki, O. Tenmyo, M. Hirano, K. Tomatsu, H. Kamai, *J. Antibiot.* **1990**, *43*, 763–770.
[5] S. Kondo, S. Gomi, D. Ikeda, M. Hamada, T. Takeuchi, H. Iwai, J. Seki, H. Hoshino, *J. Antibiot.* **1991**, *44*, 1228–1236.
[6] K. Ohta, E. Mizuta, H. Okazaki, T. Kishi, *Chem. Pharm. Bull.* **1984**, *32*, 4350–4359.
[7] J. H. Wilton, D. C. Cheney, G. C. Hokanson, J. C. French, H. Cun-heng, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3936–3938.
[8] M. Yamaguchi, T. Okuma, A. Horiguchi, C. Ikeura, T. Minami, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1647–1649.
[9] a) A. Guingant, M. M. Barreto, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3107–3110; b) K. Kim, J. Reibenspies, G. Śulikowski, *J. Org. Chem.* **1992**, *55*, 5557–5559.
[10] J. A. Valderrama, R. Araya-Maturana, M. F. González, R. Tapia, F. Fariña, M. C. Paredes, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 555–559.
[11] a) D. J. Ager, I. Fleming, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 177–178; b) I. Fleming, R. Henning, H. Plaud, *ibid.* **1984**, 29–31.
[12] W. C. Still, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3063–3064.
[13] a) P. F. Hudrik, M. A. Waugh, A. M. Hudrik, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *271*, 69–76; b) A. L. Allred, R. T. Smart, D. A. Van Beek, *Organometallics* **1992**, *11*, 4225–4230.
[14] a) K. Krohn, P. Ritzenhoff, unveröffentlicht; b) G. Pilcher, M. L. P. Leitão, Y. Meng-Yan, R. Walsh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, *87*, 841–846.
[15] Wir danken Prof. H. Marsmann (Universität-Gesamthochschule Paderborn), für die Aufnahmen der ²⁹Si-NMR-Spektren.
[16] T. H. Chan, K. T. Nwe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6107–6111.
[17] K. Krohn, F. Ballwanz, W. Baltus, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 911–913.

Solvensfreie, flüchtige Alkoxide der Erdalkalimetalle**

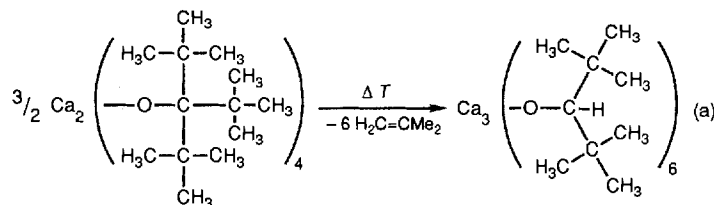
Wolfgang A. Herrmann*, Norbert W. Huber und Thomas Priermeier

Seit der Entdeckung der oxidischen Hochtemperatursupraleiter besteht großes Interesse an flüchtigen Calcium-, Strontium- und Bariumalkoxiden des Typs M(OR)₂ [^{1a–c}]. Diese werden für die Abscheidung dünner Oxidschichten dieser Metalle aus der Gasphase gebraucht. Mit Cadmium als Yttriumsubstitut (bis 30 Atom-%) in YBaCu-Supraleitern sind auch entsprechende Cadmiumverbindungen beachtenswert [^{1d}].

Wie gelangt man nun zu flüchtigen M(OR)₂-Verbindungen? Dem vielfach praktizierten Konzept der sterischen Abschir-

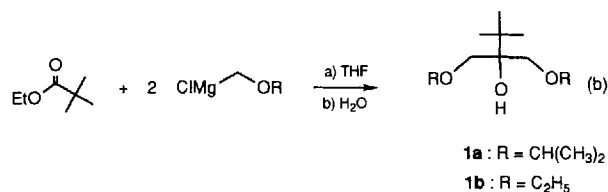
mung reaktiver Molekülzentren durch großvolumige Liganden war in der Chemie der genannten Metalle kein durchschlagender Erfolg beschieden. Selbst mit sterisch so anspruchsvollen Liganden wie ⁻OSi(C₆H₅)₃ entstehen mehrkernige, solvenshaltige Komplexe geringer Flüchtigkeit [²].

Der Ligand „tritox“ ⁻OCtBu₃ verursacht infolge sterischer Überladung [³] Stabilitätseinbußen: So sublimiert der neue Komplex [Ca₂(tritox)₄] ab 185 °C bei 10⁻³ mbar unter Zersetzung zu [Ca₃(ditox)₆] [⁴] (ditox = ⁻OCHtBu₂), wobei gemäß Gleichung (a) Isobuten entsteht. Unser Ansatz zur Problem-



lösung besteht in der Kombination von sterischem Anspruch und Donorfunktionalität in ein- und demselben Liganden [⁵]. Wir haben jetzt eine Reihe donorfunktionalisierter Alkoxy-liganden hergestellt, auf Ladung sowie Ionenradius des betreffenden Metalls abgestimmt und zur Synthese der bisher flüchtigsten Alkoxide der Erdalkalimetalle und des Cadmiums eingesetzt.

Die trifunktionellen Alkohole **1a, b** erhält man gemäß Gleichung (b) aus gängigen Vorstufen und nach destillativer Aufarbeitung in >75% Ausbeute. **1a** bildet mit den Metallami-



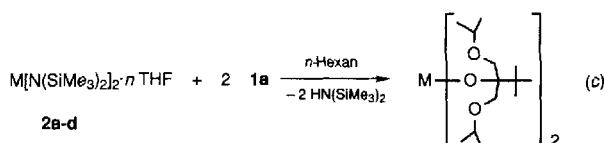
den **2a–c** in *n*-Hexan bei Raumtemperatur nach Gleichung (c) nahezu quantitativ die Alkoxide **3a–c**. Alternativ kann man insbesondere die Bariumderivate durch Ummetallierung [Gl. (d)] oder direkt aus Bariummetall [Gl. (e)] gewinnen. Nach Elementaranalysen und ¹H-, ¹³C- und ¹⁷O-NMR-spektroskopischen Befunden sind die farblosen, selbst in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan ausgezeichnet löslichen Metallkomplexe **3a–c** und **4c** solvensfrei, eine Seltenheit für diesen Verbindungstyp [⁶]. Die hervorstechendste Eigenschaft aber ist die hohe Flüchtigkeit, wie sie sich in den Sublimationstemperaturen von 150 °C (**3a, 4c**), 170 °C (**3b**) und 185 °C (**3c**) bei 10⁻² mbar ausdrückt. Unter diesen Bedingungen sind die Verbindungen thermisch beständig, so daß die Substanzen nahezu rückstandslos sublimiert werden können. Nach einer an **3c** durchgeführten thermogravimetrischen Studie beträgt bei 600 °C/6 mbar der Rückstand, der auf Feuchtigkeitsspuren in der Meßapparatur zurückzuführen ist, weniger als 3 Gew.-%.

Aus CI-Massenspektren (CI = Chemische Ionisation) und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen folgt, daß die neuen Erdalkalimetallalkoxide trotz ihrer hohen Flüchtigkeit in der Gasphase und im Kristall dimer sind.

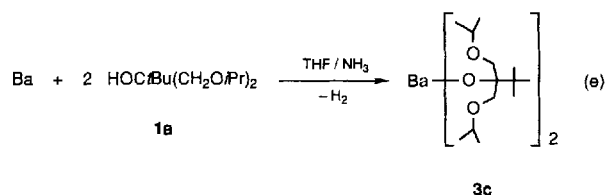
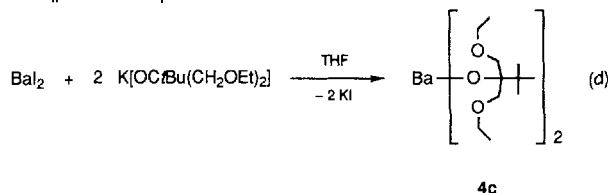
Exemplarisch zeigt die Struktur des Calciumkomplexes **3a** im Kristall [⁷], daß Alkoxy-liganden die beiden Metallzentren dreifach verbrücken und über die peripheren Ether-Sauerstoffato-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, N. W. Huber, T. Priermeier
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching
Telefax: Int. + 89/3209-3473

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie von der Zentralforschung der Hoechst AG gefördert. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ein Promotionsstipendium (N. W. H.). Herrn Dipl.-Chem. F.-R. Klingan für NMR-spektroskopische Untersuchungen.



2,3	a	b	c	d
M	Ca	Sr	Ba	Cd
n	2	2	2	0



me die erforderliche koordinative Absättigung gewährleisten (Abb. 1). So erreichen beide Metallzentren über koordinative und ionische Bindungen die günstige Koordinationszahl 6. Die ungewöhnlich starke Pyramidalisierung an den Sauerstoffatomen der drei verbrückenden Alkoxygruppen führen wir ebenso auf den sterischen Zwang innerhalb der Chelatstruktur zurück wie die Abwinkelung der terminalen Einheit Ca2-O41-C405.

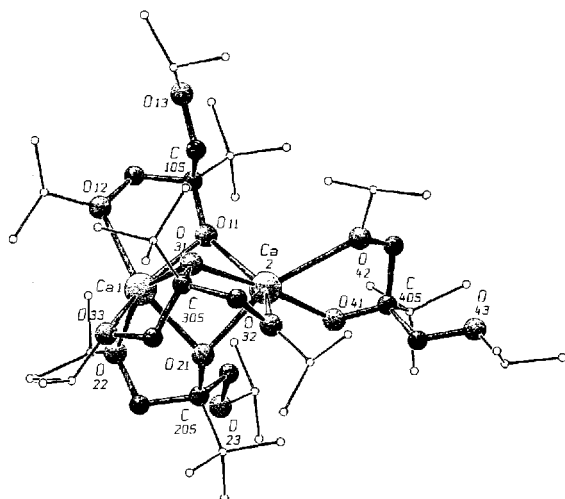


Abb. 1. Molekülstruktur des zweikernigen Calciumalkoxids **3a** bei -110°C im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Zugunsten besserer Übersichtlichkeit sind die Isopropyl- und *tert*-Butylgruppen nur angedeutet. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Ca2-O41 218.1(4), Ca1- μO 226.9(8), Ca2- μO 236.2(8), Ca1-O_{Ether} 246.9(9), Ca2-O_{Ether} 259.4(6), Ca1-Ca2 312.3(2), Ca2-O41-C405 132.1(4), Ca1- μO -Ca2 84.8(2), μO -Ca1- μO 81.2(3), μO -Ca2- μO 77.4(2); Winkelsumme an O11: 343.3(6), an O21: 343.1(6), an O31: 331.0(6).

Die wenigen bisher bekannten flüchtigen Alkoxide der Erdalkalimetalle haben keine scharfen Sublimationstemperaturen, sind erheblich weniger flüchtig und kommen aufgrund ungün-

stiger Ligandenzusammensetzung (Silicium, Fluor) als molekulare Supraleitervorstufen nicht in Betracht^[8].

Das hier vorgestellte Konzept kann zwar nicht auf käufliche Liganden zurückgreifen, ist aber verallgemeinerungsfähig. So gelingt nach Gleichung (c) auch die Darstellung von **3d**, dem ersten flüchtigen Cadmiumalkoxid^[9, 10]. In Kristallen von **3d** liegen ebenfalls dimere Formeleinheiten vor (Abb. 2), in der Gasphase dagegen ist **3d** monomer (CI-Massenspektren).

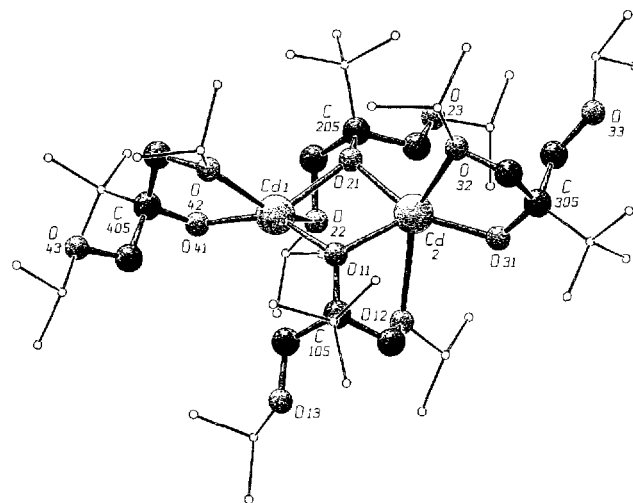


Abb. 2. Molekülstruktur des zweikernigen Cadmiumalkoxids **3d** bei -80°C im Kristall (SCHAKAL-Darstellung). Die Fehlordnung zweier Isopropylgruppen ist nicht gezeigt, vgl. Lit. [7]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $^\circ$: Cd-O_{term} 206.2(11), Cd- μO 218.2(13), Cd-O_{Ether} 251.8(15), Cd1-Cd2 328.6(1), Cd-O_{term}-Cd1 20.9(9), Cd1- μO -Cd2 97.7(4), μO -Cd- μO 80.4(4), Winkelsumme an O11: 340.6(7), an O21: 342.9(8).

Die beiden Cadmiumatome sind von jeweils fünf Sauerstoffatomen verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. Die Metallatome werden hier durch zwei Alkoxygruppen überbrückt, die beiden μO -Cd- μO -Ebenen sind um ca. 19° zueinander gekippt. Die so erreichte Dreifachkoordination wird um jeweils zwei axiale Donorbindungen von Etherfunktionen auf Fünffachkoordination erhöht. Wie bei **3c** treten pyramidalisierte, verbrückende Alkoxygruppen und kleine Cd-O_{term}-C-Winkel auf.

Unsere Befunde zeigen, daß mit maßgeschneiderten Liganden haltbare Metallalkoxide von geringer Aggregation und großer Flüchtigkeit einfach und ökonomisch zugänglich sind. Mit dem Liganden **1a** haben wir unter anderem die ersten flüchtigen Alkoxide $\text{M}(\text{OR})_2$ von zweiwertigem Mangan, Eisen und Cobalt hergestellt (Sublimationstemperatur $70\text{--}90^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar), worüber gesondert berichtet werden wird^[11].

Arbeitsvorschriften

1a: Zu einer Lösung von 0.26 mol $\text{ClMgCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ in 150 mL THF werden bei -10°C 30 min 8.46 g (65 mmol) EtOCOCMe_3 getropft. Nach 20 h Rühren wird das Reaktionsgemisch auf 50 g Eis gegossen, mit NH_4Cl -Lösung neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Ether extrahiert. Die Etherphase wird mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers im Vakuum wird der Rückstand bei $76^\circ\text{C}/7$ mbar destilliert, Ausbeute 11.53 g (76%). – **1b** wird analog hergestellt, allerdings bei -20°C und 3 d Reaktionszeit (Sdp. $52\text{--}56^\circ\text{C}/2$ mbar, Ausbeute 78%). Die Ansatzgröße kann ohne Ausbeuteverluste vervielfacht werden.

3c: Zu einer Lösung von 2.02 g (3.35 mmol) **2c** in 35 mL *n*-Hexan werden bei -30°C 1.56 g (6.69 mmol) **1a** getropft. Anschließend wird 16 h bei 25°C gerührt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird das farblose Produkt bei $185^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar sublimiert. Ausbeute $>98\%$.

4c: Auf 0.86 g (3.54 mmol) Kaliumalkoxid, dargestellt aus KH und **1b** in THF, und 0.69 g (1.77 mmol) BaI_2 werden 50 mL THF aufkondensiert. Die reinweiße Suspension wird 16 h bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und die Substanz 3 h getrocknet. Nach Aufkondensieren von 50 mL *n*-Pentan wird die Suspension 15 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird eingedampft. **4c** resultiert als gelbliches, öliges Produkt, das beim Stehenlassen kristallisiert. Ausbeute 0.55 g (57 %).

3d: Zu einer Lösung von 1.00 g (2.30 mmol) **2d** in 20 mL *n*-Hexan werden bei –30 °C 1.07 g (4.60 mmol) **1a** getropft. Anschließend wird 11 h bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das farblose, kristalline Produkt bei 95 °C/10^{–2} mbar sublimiert. Ausbeute > 98 %.

Eingegangen am 18. Juni 1993 [Z 6149]

- [1] a) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* **1987**, 11, 663–675; b) D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317–1322; c) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, 6, 627–643; d) M. T. Andreas, A. I. Kingon, *Chem. Mater.* **1991**, 3, 428–431.
- [2] a) K. G. Caulton, M. H. Chisholm, S. R. Drake, W. E. Streib, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1492–1493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1483–1485; b) S. R. Drake, D. J. Otway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 517–519.
- [3] a) H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 3280–3282; b) W. A. Herrmann, R. Anwender, M. Kleine, W. Scherer, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1971–1979; c) R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Polyhedron* **1991**, 10, 1657–1662; d) B. D. Murray, H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 169–173.
- [4] Dimeres $[\text{Ca}(\text{OCHrBu}_3)_2]$: Synthese analog Gleichung (c) aus **2a** und HOCHrBu_3 . Farblose Kristalle, mäßig löslich in *n*-Pentan, gut löslich in Toluol und Diethylether. Beim Erwärmen im Hochvakuum (185 °C/10^{–3} mbar) bildet sich in mäßiger Ausbeute trimeres $[\text{Ca}(\text{OCHrBu}_3)_2]$ als farbloses Sublimat, löslich in Toluol und THF. Die Eigenschaften des Sublimats sind identisch mit denen einer aus **2a** und HOCHrBu_3 hergestellten Probe. Die Trimerstruktur von $[\text{Ca}(\text{OCHrBu}_3)_2]$ folgt aus CI-massenspektrometrischen Untersuchungen.
- [5] a) W. A. Herrmann, N. W. Huber, R. Anwender, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1127–1130; b) W. A. Herrmann, R. Anwender, M. Denk, *ibid.* **1992**, 125, 2399–2405.
- [6] Literaturübersicht: a) W. S. Rees, D. A. Moreno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1759–1760; b) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *ibid.* **1990**, 1141–1142; c) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, G. A. Lawless, B. Royo, *ibid.* **1991**, 724–726; d) S. R. Drake, D. J. Otway, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *Polyhedron* **1992**, 11, 1995–2007; e) A. P. Purdy, C. F. George, J. H. Callahan, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2812–2819.
- [7] **3a** ($\text{C}_{52}\text{H}_{108}\text{Ca}_2\text{O}_{12}$; $M = 1005.57$) kristallisiert aus *n*-Hexan bei –30 °C in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) mit $a = 3043.8(4)$, $b = 2003.2(3)$, $c = 1997.6(3)$ pm, $Z = 8$, $V = 12180 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.097$ g cm^{–3}, $F(000) = 4448$; MoK_α -Strahlung, –110 °C, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, ω -Scan, max. 60 s, 8219 gemessene Reflexe, davon 4696 mit $I > 1.5 \sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch direkte Methoden, keine Intensitäts- und Absorptionskorrektur. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.063$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.070$, Restelektronendichte +0.35 e Å^{–3}. – **3d** ($\text{C}_{52}\text{H}_{108}\text{Cd}_2\text{O}_{12}$; $M = 1150.23$) kristallisiert aus *n*-Hexan bei –30 °C in der triklinen Raumgruppe *P*1 (Nr. 2) mit $a = 1342.3(2)$, $b = 1438.0(2)$, $c = 1714.0(3)$ pm, $\alpha = 75.15(1)$, $\beta = 88.32(1)$, $\gamma = 80.87(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 3157 \times 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.210$ g cm^{–3}, $F(000) = 1224$; CuK_α -Strahlung, –80 °C, CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scan, max. 90 s, 9661 gemessene Reflexe, davon 6825 mit $I > 2.0 \sigma(I)$ zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Patterson-Methoden, Intensitäts- und Absorptionskorrektur. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.077$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w|F_o|^2]^{1/2} = 0.076$, Restelektronendichte +1.18 e Å^{–3}. Die Struktur zeigt auflösbare Fehlordnung der Isopropylgruppen an O23 und O42. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angaben der Hinterlegungsnummer CSD-57715, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitiats angefordert werden.
- [8] Aktuelle Zusammenfassung: T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1023–1036. Nach unseren Erfahrungen sind die für $[\text{Ba}_2(\text{OSi}(\text{tBu})_3)_4 \cdot \text{THF}]$ angegebenen Sublimationsdaten (80 °C/1 Torr) nur die des freien Liganden, vgl. S. R. Drake, W. E. Steib, K. Folting, M. H. Chisholm, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3205–3210.
- [9] Alle anderen bekannten Cadmiumalkoxide sind nicht flüchtig: a) S. Boulmaaz, R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, J. Daran, *Polyhedron* **1992**, 11, 1331–1336; b) S. C. Goel, M. Y. Chiang, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6724–6725; c) H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2303–2309.
- [10] W. A. Herrmann, N. W. Huber, *Chem. Ber.*, im Druck.

Eine außergewöhnlich heftige molekulare Dissoziation: beispiellose Freisetzung kinetischer Energie beim Zerfall von HONF^+ , einem einfach geladenen, metastabilen Ion**

Fulvio Cacace, Felice Grandinetti* und Federico Pepi

Die kinetische Energie von Fragmenten aus dem Zerfall metastabiler Teilchen bildet einen wesentlichen Bestandteil der Reaktionsdynamik und ist deshalb von fundamentalem Interesse^[1]. Im Falle geladener Spezies kann die Translationsenergie der Fragmente mit experimentellen Techniken wie der „Mass-Analyzed Ion Kinetic-Energy“ (MIKE)-Spektrometrie^[2–5] gemessen werden, die sich als nützliches Instrument zur Strukturbestimmung von Ionen erwiesen hat^[6]. Die freigesetzte kinetische Energie (Kinetic Energy Release, KER) erstreckt sich dabei von wenigen Hunderstel eV bis zu hohen Energien von 10 eV und mehr, die bei der Zersetzung bestimmter mehrfach geladener Ionen gemessen wurden. Bei diesen finden jedoch im allgemeinen Ladungstrennungen statt, und ihre KER ist nicht auf einfache Weise mit der intrinsischen Dynamik der Dissoziationsreaktion verknüpft, da der größte Teil der Translationsenergie der geladenen Fragmente aus ihrer Coulomb-Abstoßung stammt^[7].

Die KER beim Zerfall eines einfach geladenen Ions liefert einen unmittelbaren Einblick in die Energiehyperfläche der zerfallenden Teilchen. Diese KER, üblicherweise ausgedrückt durch die aus der Halbwertsbreite des Signals des metastabilen Ions berechneten $T_{1/2}$ -Energie, liegt im allgemeinen deutlich unter 2 eV und übersteigt selten 1.5 eV. Dies ist kaum erstaunlich, da hohe Translationsenergien der Fragmente eine Kombination mehrerer Faktoren erfordern, darunter eine viel höhere Stabilität der Fragmente relativ zur Ausgangsspezies, eine große Dissoziationsbarriere sowie eine Verteilung der freigesetzten Energie, die die translatorischen gegenüber den rotatorischen und/oder inneren Freiheitsgraden der Fragmente begünstigt.

Die Abspaltung von HX aus einfachen Ionen mit der Einheit $(\text{X}-\text{N}-\text{Y})\text{H}^+$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{O}$ oder F), die zu metastabilen Ionen $(\text{N}-\text{Y})^+$ führt, ist durch eine beachtliche Barriere für die Rückreaktion und eine hohe KER charakterisiert, wie die Beispiele protonierte Salpetersäure^[8], Stickstofftrifluorid^[9], Methyl-^[10] und Ethylnitrat zeigen^[11].

In einer kürzlich durchgeführten theoretischen Studie eines eng verwandten Systems wurde auf den stark exothermen Charakter der in Gleichung (a) zusammengefaßten unimolekularen



Dissoziation hingewiesen, und auf CISC + Q-Niveau (CISC + Q = configuration interaction limited to single and double excitations corrected for unlinked quadruple excitations) mit einer Double-Zeta-Basis plus Polarisationsfunktionen wurde die freiwerdende Energie zu 68 kcal mol^{–1} (2.95 eV) bestimmt^[12]. Dies hat uns zu einer erneuten Untersuchung des

[*] Dr. F. Grandinetti^[*1], Prof. Dr. F. Cacace, Dr. F. Pepi
Dipartimento di Studi in Chimica e Tecnologia
della Sostanze Biologicamente Attiva
Università di Roma „La Sapienza“
P. le Aldo Moro, 5 I-00185 Roma (Italien)
Telefax: Int. + 6/4991-3888

[*] Ständige Adresse:
Dipartimento di Scienze Ambientali
Università della Tuscia, V. S. C. De Lellis
I-01100 Viterbo (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und vom Consiglio Nazionale Ricerche (CNR) gefördert.