

4c: Auf 0.86 g (3.54 mmol) Kaliumalkoxid, dargestellt aus KH und **1b** in THF, und 0.69 g (1.77 mmol) BaI₂ 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. Steib, *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. Anwander, 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 [Ca(OCH₃Bu₃)₂]: Synthese analog Gleichung (c) aus **2a** und HOCH₃Bu₃. 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 [Ca(OCH₃Bu₃)₃] als farbloses Sublimat, löslich in Toluol und THF. Die Eigenschaften des Sublimats sind identisch mit denen einer aus **2a** und HOCH₃Bu₃ hergestellten Probe. Die Trimerstruktur von [Ca(OCH₃Bu₃)₃] folgt aus Cl-massenspektrometrischen Untersuchungen.
- [5] a) W. A. Herrmann, N. W. Huber, R. Anwander, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1127–1130; b) W. A. Herrmann, R. Anwander, 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** (C₅₂H₁₀₈Ca₂O₁₂; 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 × 10⁶ pm³, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.097 \text{ g cm}^{-3}$, *F*(000) = 4448; Mo_K-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. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.063$; $R_w = [\sum(|F_o| - |F_c|)^2/\sum|F_o|^2]^{1/2} = 0.070$, Restelektronendichte +0.35 e Å^{–3}. **3d** (C₅₂H₁₀₈Cd₂O₁₂; M = 1150.23) kristallisiert aus n-Hexan bei –30 °C in der triklinen Raumgruppe *P* (Nr. 2) mit *a* = 1342.3(2), *b* = 1438.0(2), *c* = 1714.0(3) pm, α = 75.15(1), β = 88.32(1), γ = 80.87(1)°, *Z* = 2, *V* = 3157 × 10⁶ pm³, $\varrho_{\text{ber.}} = 1.210 \text{ g cm}^{-3}$, *F*(000) = 1224; Cu_K-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. $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.077$; $R_w = [\sum|F_o|^2 - |F_c|^2]/\sum|F_o|^2]^{1/2} = 0.076$, Restelektronendichte +1.18 e Å^{–3}. Die Struktur zeigt auflösbar 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 Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] Aktuelle Zusammenfassung: T. P. Hanusa, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1023–1036. Nach unseren Erfahrungen sind die für [Ba₂(OSiBu₃)₂ · 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. Buhr, *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 Energiedichte 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 (X–N–Y)H⁺ (X, Y = O oder F), die zu metastabilen Ionen (N–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 CISD + Q-Niveau (CISD + 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^[1,2], Prof. Dr. F. Cacace, Dr. F. Pepi
Dipartimento di Studi di Chimica e Tecnologia
della Sostanza 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.

Tabelle 1. Mit GAUSSIAN-1 berechnete Absolutenergien [Hartree] und relative Stabilitäten ΔE [kcal mol⁻¹] der untersuchten (F,H,N,O)⁺-Ionen und ihrer Fragmente.

Spezies (n) [a]	E (GAUSSIAN-1)	ΔE (298 K)
1 (0)	-229.65430	0
2 (0)	-229.65002	+2.7
3 (0)	-229.66528	-6.9
4 (0)	-229.76601	-70.1
TS1 (1, -1266 cm ⁻¹)	-229.61015	+27.7
TS2 (1, -1844 cm ⁻¹)	-229.61143	+26.9
TS3 (1, -1656 cm ⁻¹)	-229.57292	+51.1
TS4 (1, -1821 cm ⁻¹)	-229.61207	+26.5
NO ⁺	-129.39882	
HF	-100.34679	-55.5

[a] n = Zahl der imaginären Frequenzen; Schwingungsfrequenz.

Systems auf GAUSSIAN-1-Niveau^[13] veranlaßt, die auf die Berechnung der Barriere für die Dissoziation [Gl. (a)] abzielte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und in den

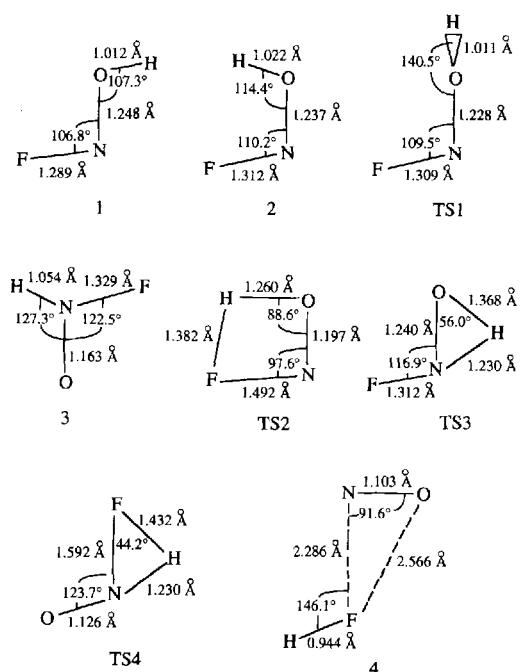


Abb. 1. MP2(FU)/6-31G*-optimierte Geometrien (siehe Experimentelles) der interessierenden Spezies.

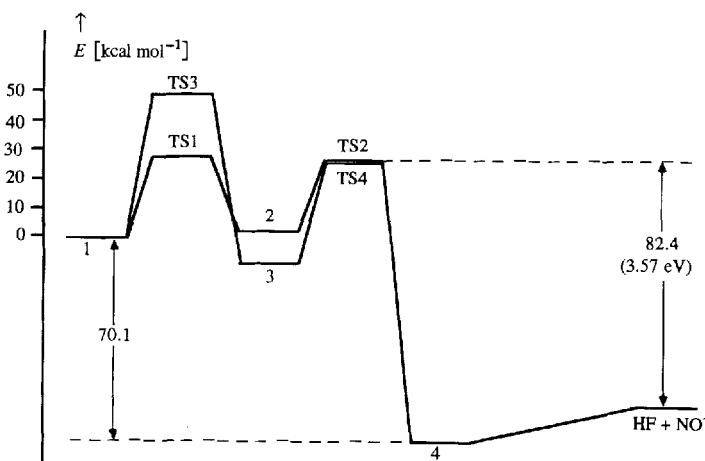
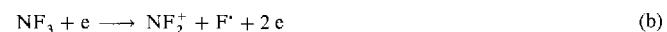


Abb. 2. Schematisches Energiediagramm der Dissoziation von HONF⁺ [Gl. (a)].

Abbildungen 1 und 2 illustriert. Die Resultate stimmen bezüglich des exothermen Charakters der Dissoziation [Gl. (a)] recht gut mit denen der früheren theoretischen Arbeit überein und zeigen darüber hinaus, daß die Barriere für den Dissoziationsprozeß, der eine molekulare Reorganisation erfordert, 24.2 kcal mol⁻¹ beträgt. Letzterer Befund ist bemerkenswert, da er zeigt, daß die Gesamtenergie, die beim Zerfall der für die Überwindung der Barriere ausreichend angeregten HONF⁺-Ionen frei wird, 80 kcal mol⁻¹, also beachtliche 3.5 eV, übersteigt. Die Natur der Fragmente NO⁺ und HF weist überdies darauf hin, daß nur ein Teil der freigesetzten Energie auf die rotatorischen und/oder inneren Freiheitsgrade verteilt werden sollte, was eine außergewöhnlich hohe KER erwarten läßt.

Für eine experimentelle Bestätigung der zuvor erwähnten theoretischen Vorhersagen muß ein geeigneter Weg zu Ionen mit der erforderlichen HONF⁺-Struktur gefunden werden, die genügend überschüssige innere Energie, aufweisen, damit ein Zerfall nach Gleichung (a) möglich wird. Unter den Bedingungen der chemischen Ionisation (CI) gelang es, HONF⁺-Ionen durch Ionisierung eines NF₃/H₂O-Gemisches zu erhalten. Eine plausible Erklärung für die Bildung von HONF⁺ basiert auf der in den Gleichungen (b)–(d) zusammengefaßten Reaktionsfolge.



Das Addukt der stark exothermen Reaktion (c) dissoziert unter Bildung von HONF⁺-Ionen der erwünschten Struktur und mit der erforderlichen überschüssigen inneren Energie. Die Konnektivität H-O-N-F der über Gleichung (d) erhaltenen Ionen, die bereits durch deren Bildungsweg evident ist, wird durch das mittels stoßaktivierter Dissoziation (Collisionally Activated Dissociation, CAD) erhaltenen Massenspektrum belegt. Dieses enthält die Signale der Fragmente NO⁺ (56.2%), NF⁺ (31.1%), NOH⁺ (9.7%), OH⁺ (1.8%) und N⁺ (1.2%). Daß die HONF⁺-Ionen in angeregtem Zustand gebildet werden, wird durch die beträchtliche KER (1.36 eV) der Dissoziation [Gl. (d)] wahrscheinlich gemacht, da die Annahme, daß ein entsprechend hoher Anteil der Energie in die inneren Freiheitsgrade des HONF⁺-Fragmentes eingeht, am plausibelsten ist. Ferner könnte ein Teil der Energie der ionisierenden Elektronen einen Beitrag zur Energie der angeregten HONF⁺-Ionen liefern.

Das MIKE-Spektrum der aus der Reaktionsfolge (b)–(d) erhaltenen HONF⁺-Ionen zeigt den einfachen Übergang [Gl. (a)], dessen KER ($T_{1/2} = 2.86 \pm 0.1$ eV), die der theoretisch zu erwartenden vollständig entspricht und diese vielleicht übertrifft und die für den Zerfall eines metastabilen Monokations beispiellos ist (Abb. 3). Nach einer Untersuchung an vielen einfachen Ionen übertrifft $T_{1/2}$ im allgemeinen die mittlere KER um 15 bis 20%^[15]. Mit dieser Annahme wäre die mittlere kinetische Energie an der freigesetzten Gesamtenergie aus Prozeß (a) zu 60 bis 70% beteiligt. In Abbildung 2 korrespondiert dies mit der Energiedifferenz von ca. 3.57 eV zwischen dem Übergangszustand TS2 und den separierten Fragmenten NO⁺ und HF, wobei der restliche Anteil in deren rotatorischen und inneren Freiheitsgraden enthalten ist. Der schmale, bei m/z 30 zentrierte Peak, der eine Gauß-Verteilung zeigt, kann dem Zerfall der metastabilen Ionen 4, welche aus der Isomerisierung der HONF⁺-Ionen entstehen und durch Stoßdesaktivierung in der Ionquelle stabilisiert werden, zugeordnet werden. Nach Abbildung 2 und in Übereinstimmung mit dem MIKE-Spektrum ist die Fragmentierung von 4 in NO⁺ und HF eine einfache Bindungsspaltung ohne Energiebarriere für die Rückreaktion.

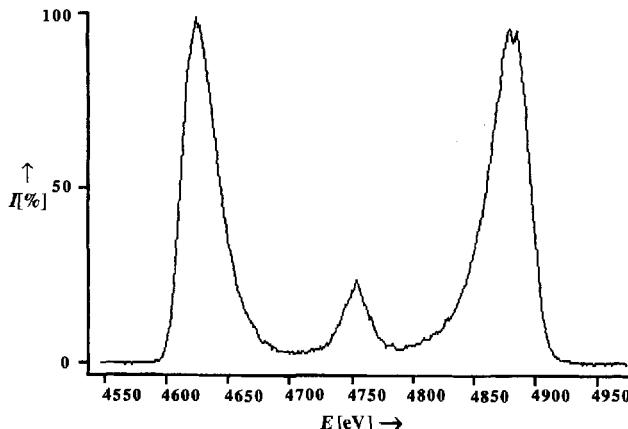


Abb. 3. Das NO^+ -Signal aus dem Zerfall des metastabilen HONF^+ [Gl. (a)]. Die kinetische Energie des Ausgangs-Ions beträgt 7921 eV. I = relative Intensität.

Über das Interesse an $(\text{X}-\text{N}-\text{Y})\text{H}^+$ -Systemen hinaus, von denen viele eine wichtige Rolle auf Gebieten wie der chemischen Reaktivität und der Katalyse, der Umwelt-, Flammen- und Atmosphärenchemie spielen, unterstreichen die vorliegenden Ergebnisse schließlich wiederum die fruchtbare Wechselwirkung zwischen Rechnungen auf hohem Niveau und der MIKE-Spektrometrie, durch die ein direkter Einblick in wichtige Details der Energiehyperfläche einfacher Ionen in der Gasphase möglich wird.

Experimentelles

MIKE- und CAD-Spektren der $(\text{F},\text{H},\text{N},\text{O})^+$ -Ionen wurde mit einem ZAB-2F-Massenspektrometer von VG Micromass aufgenommen. Typische Betriebsbedingungen der CI-Quelle: Gasdruck 0.1–0.2 Torr, Quellentemperatur 180 °C, Emissionsstrom 1 mA, Repeller-Spannung 0 V, Elektronenenergie 100 eV. MIKE-Spektren wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 8 keV bei einer typischen Auflösung der Energie von 8×10^3 erhalten und repräsentieren den Mittelwert aus wenigstens 100 Einzelaufnahmen. CAD-Spektren wurden aufgenommen, indem He bis zu einem Druck, der die Intensität des Hauptstrahles auf 30% des Anfangswertes reduziert, in die Stoßzelle eingelassen wurde.

Rechnungen: Ab-initio-Rechnungen wurden mit einer RISC/6000-Version des Programmpakets GAUSSIAN 92 durchgeführt^[14]. Die internen Standardbasissätze 6-31G* [15a], 6-311G** [15b], 6-311 + G** [16] und 6-311G** (2df) [16] wurden angewendet. Geometrieeoptimierungen wurden im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung [18] im gesamten Koordinatenraum durch analytische Gradiententechniken mit dem 6-31G*-Basissatz durchgeführt [17]. Die MP2-Methode wurde mit voller (FU) Elektronenkorrelation (mit den Elektronen der inneren Schalen) angewendet; die so erhaltenen Geometrien (Abb. 1) werden mit MP2(FU)/6-31G* bezeichnet. Die korrespondierenden Schwingungsfrequenzen wurden für alle untersuchten Spezies berechnet, um sie als wirkliche Minima, Übergangsstrukturen oder Sattelpunkte höherer Ordnung auf der Energiehyperfläche zu charakterisieren. Die Nullpunktsenergien der verschiedenen Spezies wurden auf diese Weise berücksichtigt. Die in Lit. [13] beschriebene GAUSSIAN-1-Prozedur wurde zur Ermittlung der Gesamtenergien der untersuchten Spezies angewendet.

Eingegangen am 15. Juni 1993 [Z 6143]

- [1] K. C. Smyth, T. W. Shannon, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 4633.
- [2] J. H. Beynon, R. G. Cooks, *Res. Dev.* **1971**, *22*, 26.
- [3] J. H. Homes, A. D. Osborne, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1979**, *32*, 35.
- [4] J. E. Szulejko, A. Mendez Amaya, R. P. Morgan, A. G. Brenton, J. H. Beynon, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, *373*, 1.
- [5] B. A. Runpf, P. J. Derrick, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1988**, *82*, 239.
- [6] J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, *20*, 169.
- [7] B. Brehm, G. De Frenes, *Adv. Mass Spectrom.* **1979**, *8*, 138.
- [8] F. Cacace, M. Attinà, G. de Petris, M. Speranza, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1014.
- [9] F. Grandinetti, J. Hrušák, D. Schröder, S. Karrass, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2806.
- [10] G. de Petris, *Org. Mass Spectrom.* **1990**, *25*, 83.
- [11] G. de Petris, *Org. Mass Spectrom.* **1990**, *25*, 557.
- [12] C. Meredith, R. A. Davy, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1215.

- [13] J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari, L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5622.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian 92, Revision A, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1992**.
- [15] a) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *66*, 217; b) R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *ibid.* **1980**, *72*, 4244.
- [16] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *80*, 3265.
- [17] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [18] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 86.

Nichtracemisches 2-Formyl-3-hydroxy-[2.2]paracyclophan – ein neues Hilfsreagens für die asymmetrische Synthese**

Valeria Rozenberg, Vladimir Kharitonov, Dimitri Antonov, Elena Sergeeva, Andrei Aleshkin, Nickolai Ikonnikov, Svetlana Orlova und Yuri Belokon*^{*}

Zu den wirkungsvollsten chiralen Liganden in der durch Übergangsmetalle katalysierten oder beschleunigten asymmetrischen Synthese gehören planar-chirale Moleküle wie Ferrocen-Derivate^[1]. Sie werden vor allem als chirale Liganden bei gekreuzten Grignard-Kupplungsreaktionen^[1a], durch Palladium katalysierten allylischen Alkylierungen^[1b], durch Gold katalysierten Aldolkondensationen von α -Isocyanacetaten^[1c] sowie bei der Hydrierung von Enamiden verwendet^[1d]. Chirale Aren-Chromkomplexe fanden vielfach Anwendung bei stöchiometrischen asymmetrischen Reaktionen^[2] und wurden kürzlich eingesetzt, um die Addition zinkorganischer Verbindungen an Aldehyde zu katalysieren^[2b]. Des Weiteren erwies sich ein chirales Pyridoxal-Derivat zur asymmetrischen Synthese von Aminosäuren als geeignet^[3].

Leider werden planar-chirale Verbindungen, die sich von Aren- oder Cyclopentadien-Übergangsmetallkomplexen ableiten, leicht oxidiert oder sind unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen nicht stabil. Wir untersuchten deshalb, ob andere planar-chirale Verbindungen, die sich von [2.2]Paracyclophan ableiten, ebenfalls als chirale Hilfsreagentien geeignet sind, da hier die Ausgangssubstanz gegenüber Licht, Oxidation, Säuren und Basen sowie relativ hohen Temperaturen sehr stabil ist^[4], und berichten nun über die Synthese und die Racematspaltung von 2-Formyl-3-hydroxy[2.2]paracyclophan (FHPC), einem chiralen Analogon von Salicylaldehyd, sowie an einem Beispiel über seine Verwendung als chirales Hilfsreagens bei der Synthese von β -Hydroxy- α -aminosäuren.

Racemisches FHPC wurde in einer mehrstufigen Reaktion erhalten (Schema 1): Bromierung des Paracyclophanes **1**, Li-Br-Austausch^[5], Reaktion des metallorganischen Intermediats mit Trimethylborat und Oxidation mit H_2O_2 führten zum Phenol **2**^[6]. Die durch SnCl_4 und Bu_3N katalysierte Formylierung in *ortho*-Stellung mit $(\text{CH}_2\text{O})_n$ ergab wie erwartet racemisches FHPC^[7]. Zur Racematspaltung wurde die unterschiedliche Löslichkeit der diastereomeren Cu^{II} -Komplexe **3** und **4** der

[*] Prof. Dr. Y. Belokon*, Dr. V. Rozenberg, Dr. V. Kharitonov, Dipl.-Chem. D. Antonov, Dipl.-Chem. E. Sergeeva, Dipl.-Chem. A. Aleshkin, Dr. N. Ikonnikov, Dipl.-Chem. S. Orlova 117813, Institute of Organo-Element Compds Russian Academy of Sciences Moscow, Vavilov 28 (Russia) Telefax: Int. + 095/135-5085

[**] Diese Arbeit wurde von der russischen Science Foundation gefördert.