

Abb. 3. Das  $\text{NO}^+$ -Signal aus dem Zerfall des metastabilen  $\text{HONF}^+$  [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  $8 \times 10^3$  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 Programmpaketes GAUSSIAN 92 durchgeführt<sup>[14]</sup>. Die internen Standardbasisätze 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. Möller, 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\*<sup>\*</sup>

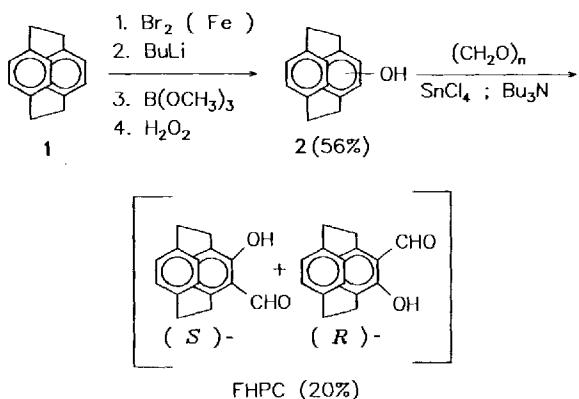
Zu den wirkungsvollsten chiralen Liganden in der durch Übergangsmetalle katalysierten oder beschleunigten asymmetrischen Synthese gehören planar-chirale Moleküle wie Ferrocen-Derivate<sup>[1]</sup>. Sie werden vor allem als chirale Liganden bei gekreuzten Grignard-Kupplungsreaktionen<sup>[1a]</sup>,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

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<sup>[4]</sup>, 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  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminosäuren.

Racemisches FHPC wurde in einer mehrstufigen Reaktion erhalten (Schema 1): Bromierung des Paracyclophans **1**, Li-Br-Austausch<sup>[5]</sup>, Reaktion des metallorganischen Intermediats mit Trimethylborat und Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  führten zum Phenol **2**<sup>[6]</sup>. Die durch  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{Bu}_3\text{N}$  katalysierte Formylierung in *ortho*-Stellung mit  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  ergab wie erwartet racemisches FHPC<sup>[7]</sup>. Zur Racematspaltung wurde die unterschiedliche Löslichkeit der diastereomeren  $\text{Cu}^{II}$ -Komplexe **3** und **4** der

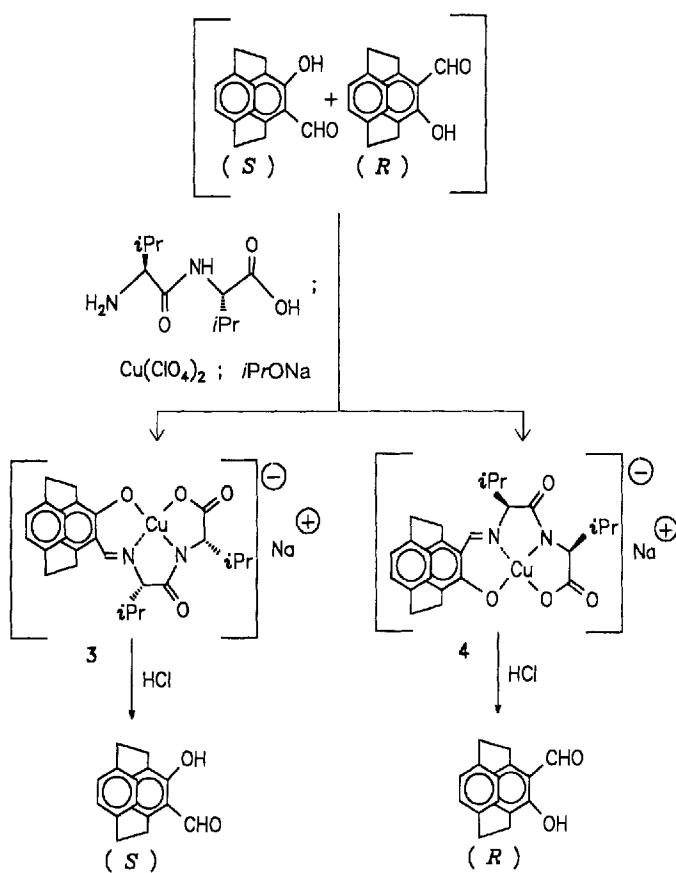
[\*] Prof. Dr. Y. Belokon\*, Dr. V. Rozenberg, Dr. V. Kharitonov, Dipl.-Chem. D. Antonov, Dipl.-Chem. E. Sergeeva, Dipl.-Chem. A. Aleshkin, Dr. N. Ikonnikov, Dipl.-Chem. S. Orlova 117813, Institute of Organo-Element Compds Russian Academy of Sciences Moskau, Vavilov 28 (Rußland)  
Telefax: Int. + 095/135-5085

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



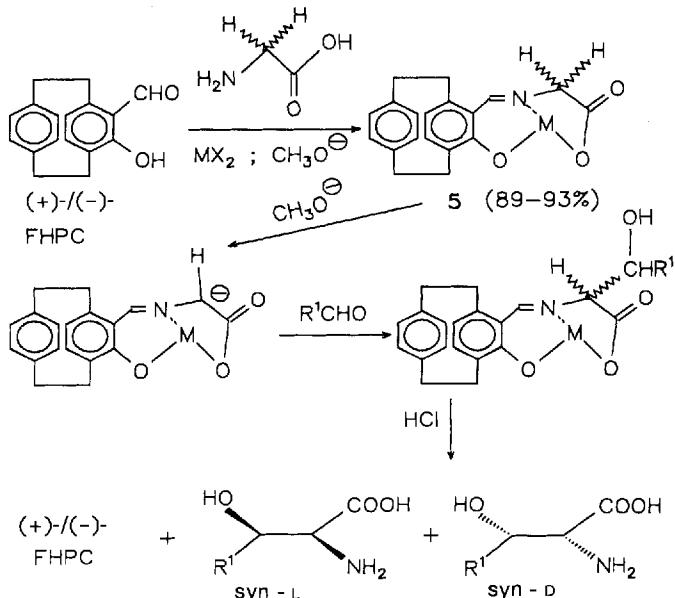
Schema 1. Synthese von racemischem FHPC.

Schiff-Basen, die man aus (S)-FHPC bzw. (R)-FHPC und (S)-Valyl-(S)-valin erhält, in 2-Propanol genutzt (Schema 2). Eine Trennung der Diasteromere durch Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  ist ebenfalls möglich. Die FHPC-Enantiomere wurden mit wäßriger HCl aus den Komplexen freigesetzt (Schema 2); ihre Enantiomerenreinheit betrug bis zu 94 %, wie durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  als Verschiebungssreagens bestimmt wurde.



Schema 2. Trennung von racemischem FHPC in die Enantiomere.

Nichtracemisches („scalemisches“) FHPC kann nun, wie in Schema 3 gezeigt ist, zur Synthese von  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminoäuren eingesetzt werden. Dazu wurden die chiralen  $\text{Cu}^{II}$ -Komplexe 5 der Schiff-Basen, die aus (+)- oder (-)-FHPC und Gly-

Schema 3. Asymmetrische Synthese von  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminoäuren mit Hilfe von scalemischem FHPG.  $\text{MX}_2 = \text{Cu}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{R}' = i\text{Pr}, \text{Ph}$ .

cin entstehen, mit Isobutyraldehyd oder Benzaldehyd kondensiert. Die Enantiomerenreinheit der isolierten Aminoäuren betrug mehr als 90 %, und das *syn/anti*-Verhältnis erreichte Werte von über 30:1 (siehe Tabelle 1). FHPC wurde beinahe quantitativ und mit unveränderter optischer Reinheit aus der Reaktionsmischung zurück erhalten.

Tabelle 1. Durch  $\text{MeONa}$  katalysierte Kondensationsreaktion von 5 mit Isobutyraldehyd und Benzaldehyd in  $\text{MeOH}$  unter Argon,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

$\text{R}'$ in $\text{R}'\text{CHO}$	$[\alpha]_D^{25}$ von FHPG	$t$ [h]	<i>syn/anti</i>	<i>ee</i> [%] [a]
$i\text{Pr}$	+ 513 [b]	1.5	28/1	90(L)
$i\text{Pr}$	+ 513	4.5	33/1	92(L)
$i\text{Pr}$	+ 513	7.5	58/1	93(L)
$i\text{Pr}$	- 505 [c]	1.3	13/1	94(D)
$i\text{Pr}$	- 505	4.5	20/1	96(D)
$i\text{Pr}$	- 505	7.5	15/1	98(D)
Ph	+ 513	0.5	[d]	77(L)

[a] Die *syn*- $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminoäuren wurden als *N*-Trifluoracetylisopropylester an einer Phase vom Chirasil-Val-Typ [13] analysiert. Der experimentell erhaltene Enantiomerenüberschuß *ee* der Aminoäuren wurde auf einen *ee*-Wert des chiralen Hilfsreagens FHPC von 100 % umgerechnet. Die chemischen Ausbeute lagen zwischen 60 und 80 %. [b] Aus der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  ergab sich eine Enantiomerenreinheit von 86 %. [c] Aus der  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse mit  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  ergab sich eine Enantiomerenreinheit von 85 %. [d] Der Anteil am *anti*-Isomer war zu gering, um sinnvoll bestimmt zu werden.

Unserer Ansicht nach schneidet FHPC im Vergleich mit anderen stöchiometrischen chiralen Hilfsreagenten zur asymmetrischen Synthese von  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminoäuren gut ab<sup>[8]</sup>. Wir sind außerdem der Meinung, daß scalemisches FHPC auch bei zahlreichen anderen Reaktionen verwendet werden könnte, die durch Metallkomplexe der von Salicylaldehyd abgeleiteten Schiff-Basen katalysiert werden<sup>[8–11]</sup>. Die Cyclopropanierung<sup>[9]</sup>, die Oxidation von Sulfiden<sup>[10]</sup>, die Epoxidierung von Olefinen<sup>[11]</sup> sowie die Silylcyanierung von Aldehyden<sup>[12]</sup> sind lediglich einige Beispiele katalytischer Reaktionen, bei denen das chirale Analogon von Salicylaldehyd eingesetzt werden

könnte, um den Enantiomerenüberschüß zu verbessern oder die Synthese zu vereinfachen.

### Experimentelles

Synthese von FHPC: Die Formylierung von **2** wurde nach einer Literaturvorschrift zur *ortho*-Formylierung von Phenolen [7] mit 20% Ausbeute durchgeführt. Schmp. 201–204 °C. <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 2.24–3.62 (m, 8 H; CH<sub>2</sub>), 5.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 1 H), 6.16–6.26 (m, 2 H), 6.30 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8 Hz, 1 H), 6.40 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 8, <sup>4</sup>J(H,H) = 1.8 Hz, 1 H), 9.47 (s, 1 H; CHO), 12.61 (s, 1 H; OH); UV/VIS (Benzol): λ<sub>max</sub>(ε) = 304(4493), 399 nm (2310); IR (CDCl<sub>3</sub>): ν = 1630 cm<sup>-1</sup> (C=O); korrekte Elementaranalyse.

Trennung von racemischem FHPC in die Enantiomere: Die diastereomeren Komplexe **3** und **4** wurden aus FHPC (0.347 g, 1.38 mmol), iPrONa (13.8 mL einer 0.3 N Lösung in iPrOH), Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.512 g, 1.38 mmol) und (*S*)-Valyl-(*S*)-valin (0.298 g, 1.38 mmol) in 15 mL iPrOH durch 3 h Erhitzen unter Rückfluß erhalten. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und ca. 12 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der erhaltene Niederschlag von [(+)-FHPC-(*S*)-Val-(*S*)-Val]Cu<sup>II</sup> (0.14 g, 0.32 mmol, 23%) wurde abfiltriert und daraus (nach untenstehender Vorschrift) 0.060 g (0.24 mmol, 17% bezogen auf die Anfangsmenge an racemischem FHPC) (+)-FHPC ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +513 (c = 0.2 in Benzol), 86% ee) freigesetzt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingeengt und der Rückstand an SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Kieselgel-60, d = 1.9 cm, l = 20 cm). Als erste Fraktion wurde mit Benzol/Methanol (10/1) teilweise getrenntes FHPC (0.030 g, 0.12 mmol, 8.6%, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +253 (c = 0.2 in Benzol), 40% ee) eluiert. Die Elution mit MeOH/AcOEt ergab 0.25 g (0.57 mmol, 43%) [(−)-FHPC-(*S*)-Val-(*S*)-Val]Cu<sup>II</sup>, aus dem 0.060 g (0.24 mmol, 17%) (−)-FHPC ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = −505 (c = 0.2 in Benzol), 85% ee) freigesetzt wurden. Durch eine noch sorgfältigere chromatographische Trennung kann man (−)-FHPC mit 94% ee ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = −556 (c = 0.2 in Benzol)) erhalten.

Synthese von **5**: Kondensation von (+)-FHPC oder (−)-FHPC (0.15 g, 0.595 mmol) mit Glycin (0.05 g, 0.67 mmol) und 0.14 g (0.7 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O in MeONa (5.2 mL einer 0.23 N Lösung in MeOH) unter Argon lieferte **5**, das an einer Sephadex-LH-20-Säule (Benzol/Methanol = 3/1) gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 89–93% (0.206–0.215 g, 0.53–0.55 mmol).

Synthese von β-Hydroxyleucin und Phenylserin: Zu (+)- oder (−)-**5** (0.027 g, 0.59 mmol) wurden eine Lösung von MeONa (6 mL einer 0.28 N Lösung in MeOH) und anschließend 0.22 mL (2.36 mmol) Isobutyraldehyd bzw. 0.24 mL (2.36 mmol) Benzaldehyd unter Argon gegeben. Die Reaktionsmischung wurde mehrere Stunden bei 50 °C gerührt und nach untenstehender Vorschrift aufgearbeitet.

Freisetzung von FHPC und den Aminosäuren aus den Cu<sup>II</sup>-Komplexen: Zu einer Lösung des Komplexes in MeOH wurde 2 n HCl (8–10 Moläquiv.) gegeben und die Mischung anschließend so lange unter Rückfluß erhitzt, bis FHPC aus der Lösung ausfiel. Die Reaktionsmischung wurde mit Benzol extrahiert und FHPC an SiO<sub>2</sub> (Benzol) gereinigt. Die Aminosäuren wurden aus der wäßrigen Lösung durch Ionenaustauschchromatographie an Dowex-50 (H<sup>+</sup>) erhalten.

Eingegangen am 6. Juli 1993 [Z 6190]

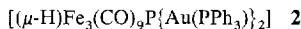
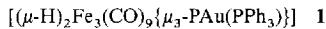
- [1] a) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180–186; b) T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 7–12; c) A. Togni, S. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; d) W. Cullen, F. Einstein, C. Huang, A. Willis, E. Yeh, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 988–993.
- [2] a) S. G. Davies, R. F. Newton, J. M. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2967–2970; J. Blagg, S. G. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 653–654; b) M. Uemura, R. Miyaka, K. Nakayama, M. Shiro, Y. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1238–1244.
- [3] M. Ando, I. Watanabe, H. Kuzuhara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 88–90.
- [4] S. Rosenfeld, P. Keehn, *The Cyclophanes*, Vol. 1, 2, Academic Press, New York, 1983.
- [5] H. J. Reich, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3534–3543.
- [6] a) W. Hoffmann, K. Ditrich, *Synthesis* **1983**, 107–109; b) K. Krohn, H. Rieger, H. Hopf, D. Barrett, P. G. Gones, D. Doring, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1729–1732.
- [7] G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 1862–1865.
- [8] R. Williams, *Synthesis of Optically Active α-Amino Acids*, Pergamon, Oxford, 1989.
- [9] T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1839–1844.
- [10] S. Colonna, A. Manfredi, M. Spadoni, L. Casella, M. Gullotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1987**, 71–73.
- [11] E. Jacobsen, W. Zhang, A. Muci, J. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [12] M. Hayashi, Y. Miyamoto, T. Inoue, N. Oguni, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1515–1522.
- [13] M. V. Saporovskaya, L. M. Volkova, V. A. Pavlov, *Zh. Anal. Khim.* **1989**, *44*, 525–528.

### Ein clustergebundenes μ<sub>3</sub>-P-Atom, das an vier (Ph<sub>3</sub>P)Au<sup>+</sup>-Einheiten koordiniert ist: [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>P{Au(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>}][BAr<sub>4</sub>]<sup>\*\*</sup>

Deborah L. Sunick, Peter S. White  
und Cynthia K. Schauer \*

d<sup>10</sup>-Komplexe mit anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren, die formal eine vollbesetzte Schale haben, waren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen<sup>[1]</sup>. Vor allem Au<sup>I</sup>-Einheiten zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Selbstassoziation<sup>[2]</sup>, wobei für eine genaue theoretische Beschreibung von Au<sup>I</sup>···Au<sup>I</sup>-Wechselwirkungen Elektronenkorrelations- und relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen<sup>[3, 4]</sup>. Solche anziehenden Wechselwirkungen zwischen Au<sup>I</sup>-Ionen führen bei den von Schmidbaur et al. beschriebenen Goldclustern mit einem Heteroatom im Zentrum, L[Au(PR<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>m+</sup> (L = C, n = 5, 6<sup>[5]</sup>; N, n = 5<sup>[6]</sup>; P, n = 5, 6<sup>[7]</sup>), zur Stabilisierung des hypervalenten zentralen Heteroatoms.

Au<sup>I</sup>-Komplexfragmente wechselwirken auch stark mit Carbo-nylübergangsmetalclustern, und zahlreiche neue Cluster wurden durch den Austausch von Hydridoliganden gegen (Ph<sub>3</sub>P)Au-Einheiten hergestellt<sup>[8]</sup>. Tauscht man nur einen Hydridoliganden gegen eine (Ph<sub>3</sub>P)Au-Einheit aus, so besetzt diese in den meisten Fällen die gleiche Koordinationsstelle wie das substituierte H-Atom; die Strukturen von Clustern mit mehr als einem (R<sub>3</sub>P)Au-Komplexfragment werden hingegen durch die begünstigte Bildung von Au···Au-Bindungen bestimmt. Wir konnten vor kurzem Cluster **1** synthetisieren<sup>[9]</sup>, bei dem die (Ph<sub>3</sub>P)Au-Einheit ausschließlich mit dem Phosphoratom des Clustergerüsts in Wechselwirkung steht. Diese erste μ<sub>3</sub>-PAu(PPh<sub>3</sub>)-Wechselwirkung wirkt als Auslöser für die Anlagerung weiterer kationischer Au<sup>I</sup>-Einheiten, wobei die verbrückenden Hydridoliganden in **1** nacheinander durch (Ph<sub>3</sub>P)Au-Einheiten substituiert werden. Dabei entsteht zunächst **2** mit einer koordinierten [Au<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Einheit und danach **3** mit einer dreieckigen, an das P-Atom gebundenen



[Au<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>-Einheit (Schema 1)<sup>[10]</sup>. Eine Kristallstrukturanalyse am Au<sub>3</sub>-Cluster **3** ließ darauf schließen, daß noch genügend Raum für die Koordination eines vierten Au<sup>I</sup>-Komplexfragments am zentralen Phosphoratom ist. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung von **4**[BAr<sub>4</sub>] (Ar = 3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Dieser Cluster ist das Bindeglied zwischen Au-Clustern mit Heteroatomzentrum und goldderivatisierten Übergangsmetalclustern. Für die erfolgreiche Synthese von **4** ist besonders die durch das [BAr<sub>4</sub>]<sup>−</sup>-Gegenion bedingte Stabilität und Löslichkeit von Bedeutung.

Nach der Methode von Schmidbaur et al. wird [(Ph<sub>3</sub>P)Au][BF<sub>4</sub>], hergestellt aus (Ph<sub>3</sub>P)AuCl und Ag[BF<sub>4</sub>], als

[\*] Prof. C. K. Schauer, D. L. Sunick, Dr. P. S. White  
Department of Chemistry, The University of North Carolina at Chapel Hill  
Chapel Hill, NC 27599-3290 (USA)  
Telefax: Int. + 919/962-2388

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) (Presidential Young Investigator Award; CHEM-8958027) und dem Department of Education (Stipendium für D. L. S.) gefördert. Die Mittel für das Diffraktometer der University of North Carolina at Chapel Hill wurden zum Teil von der NSF bereitgestellt (CHE-8919288). Wir danken Frank Rix und Prof. Maurice Brookhart für eine Probe von Na<sup>+</sup>[(3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>4</sub>B]<sup>−</sup> (Na[BAr<sub>4</sub>]).