

könnte, um den Enantiomerenüberschuß 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. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ = 2.24–3.62 (m, 8 H; CH_2), 5.98 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 1 H), 6.16–6.26 (m, 2 H), 6.30 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 8 Hz, 1 H), 6.40 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8, $^4J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz, 1 H), 7.00 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8, $^4J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz, 1 H), 9.47 (s, 1 H; CHO), 12.61 (s, 1 H; OH); UV/VIS (Benzol): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 304(4493), 399 nm (2310); IR (CDCl₃): $\tilde{\nu}$ = 1630 cm^{-1} (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), *i*PrONa (13.8 mL einer 0.3 N Lösung in *i*PrOH), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.512 g, 1.38 mmol) und (*S*)-Valyl-(*S*)-valin (0.298 g, 1.38 mmol) in 15 mL *i*PrOH 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^{II} (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 ($[\alpha]_D^{25}$ = +513 (c = 0.2 in Benzol), 86% *ee*) freigesetzt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedunstet und der Rückstand an SiO_2 chromatographiert (Kieselgel-60, d = 1.9 cm, l = 20 cm). Als erste Fraktion wurde mit Benzol/Methanol (10/1) teilweise getrenntes, nicht umgesetztes FHPC (0.030 g, 0.12 mmol, 8.6%, $[\alpha]_D^{25}$ = +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^{II} , aus dem 0.060 g (0.24 mmol, 17%) (–)-FHPC ($[\alpha]_D^{25}$ = –505 (c = 0.2 in Benzol), 85% *ee*) freigesetzt wurden. Durch eine noch sorgfältigere chromatographische Trennung kann man (–)-FHPC mit 94% *ee* ($[\alpha]_D^{25}$ = –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) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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^{II} -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_2 (Benzol) gereinigt. Die Aminosäuren wurden aus der wäßrigen Lösung durch Ionenaustauschchromatographie an Dowex-50 (H^+) erhalten.

Eingegangen am 6. Juli 1993 [Z 6190]

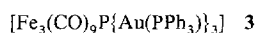
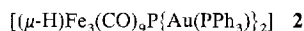
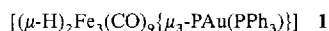
- [1] a) T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 180–186; b) T. Hayashi, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *7*–12; c) A. Togni, S. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; d) W. Cullen, F. Einstein, C. Huang, A. Willis, 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. Ditrach, *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. Tcrenghi, *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_3 -P-Atom, das an vier (Ph_3P)Au⁺-Einheiten koordiniert ist: $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{P}\{\text{Au}(\text{PPh}_3)_4\}][\text{BAR}_4]^{**}$

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

d^{10} -Komplexe mit anziehenden Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren, die formal eine vollbesetzte Schale haben, waren Gegenstand zahlreicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen^[1]. Vor allem Au^I-Einheiten zeigen eine ausgeprägte Tendenz zur Selbstassoziation^[2], wobei für eine genaue theoretische Beschreibung von Au^I...Au^I-Wechselwirkungen Elektronenkorrelations- und relativistische Effekte berücksichtigt werden müssen^[3,4]. Solche anziehenden Wechselwirkungen zwischen Au^I-Ionen führen bei den von Schmidbaur et al. beschriebenen Goldclustern mit einem Heteroatom im Zentrum, $[\text{Au}(\text{PR}_3)]_n^{m+}$ ($\text{L} = \text{C}$, $n = 5, 6$ ^[5]; N , $n = 5$ ^[6]; P , $n = 5, 6$ ^[7]), zur Stabilisierung des hypervalenten zentralen Heteroatoms.

Au^I-Komplexfragmente wechselwirken auch stark mit Carbonylübergangsmetallclustern, und zahlreiche neue Cluster wurden durch den Austausch von Hydridoliganden gegen (Ph_3P)Au-Einheiten hergestellt^[8]. Tauscht man nur einen Hydridoliganden gegen eine (Ph_3P)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_3P)Au-Komplexfragment werden hingegen durch die begünstigte Bildung von Au...Au-Bindungen bestimmt. Wir konnten vor kurzem Cluster **1** synthetisieren^[9], bei dem die (Ph_3P)Au-Einheit ausschließlich mit dem Phosphoratom des Clustergerüsts in Wechselwirkung steht. Diese erste μ_3 -PAu(PPh_3)-Wechselwirkung wirkt als Auslöser für die Anlagerung weiterer kationischer Au^I-Einheiten, wobei die verbrückenden Hydridoliganden in **1** nacheinander durch (Ph_3P)Au-Einheiten substituiert werden. Dabei entsteht zunächst **2** mit einer koordinierten $[\text{Au}_2(\text{PPh}_3)_2]^{2+}$ -Einheit und danach **3** mit einer dreieckigen, an das P-Atom gebundenen

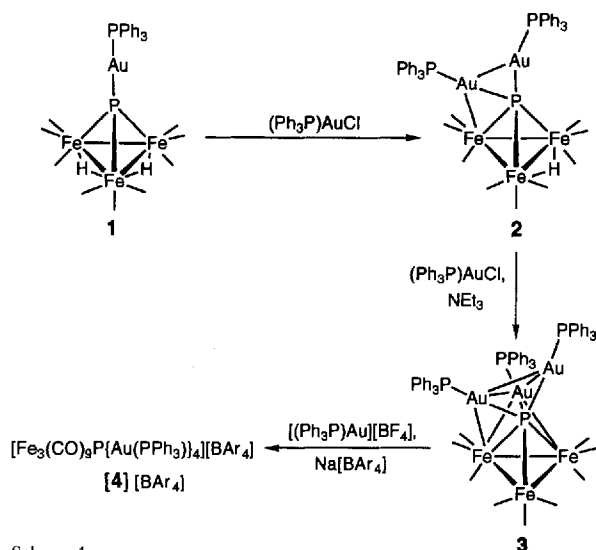


$[\text{Au}_3(\text{PPh}_3)_3]^{3+}$ -Einheit (Schema 1)^[10]. Eine Kristallstrukturanalyse am Au₃-Cluster **3** ließ darauf schließen, daß noch genügend Raum für die Koordination eines vierten Au^I-Komplexfragments am zentralen Phosphoratom ist. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung von **4** [BAR_4] ($\text{Ar} = 3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$). Dieser Cluster ist das Bindeglied zwischen Au-Clustern mit Heteroatomzentrum und goldderivatisierten Übergangsmetallclustern. Für die erfolgreiche Synthese von **4** ist besonders die durch das $[\text{BAR}_4]^-$ -Gegenion bedingte Stabilität und Löslichkeit von Bedeutung.

Nach der Methode von Schmidbaur et al. wird $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}][\text{BF}_4]$, hergestellt aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $\text{Ag}[\text{BF}_4]$, 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 $\text{Na}^+[(3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)_4\text{B}]^-$ ($[\text{Na}][\text{BAR}_4]$).



Schema 1.

Aurierungsmittel verwendet. Bei der Umsetzung des Au₃-Clusters **3** mit einer Lösung von [(Ph₃P)Au][BF₄] in THF nimmt die Lösung eine sonst noch nie beobachtete tiefviolette Farbe an. Das Bandenmuster der CO-Streckfrequenzen wird im IR-Spektrum um 20 cm⁻¹ zu höheren Frequenzen verschoben, und das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum zeigt ein Quintett bei $\delta = 82.4$ ($^2J_{\text{PP}} = 129$ Hz) und ein Dublett bei $\delta = 49.0$ für die Phosphanliganden; alle diese Beobachtungen sprechen für die Bildung des gewünschten Au₄-Clusters **4**[BF₄]. Lösungen von **4**[BF₄] zersetzen sich jedoch innerhalb von 1–2 Stunden – sogar bei –50 °C – unter Rückbildung von **3** und nicht identifizierten Goldprodukten. Das Anion [BAr₄]⁻ kann anstelle von [BF₄]⁻ eingesetzt werden und bildet mit stark elektrophilen Übergangsmetallkomplex-Kationen Salze mit höherer Stabilität und Löslichkeit^[11]. Deshalb wurde ein Gemisch von **3** und Na⁺[BAr₄]⁻ mit [(Ph₃P)Au][BF₄] behandelt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels kann das [BAr₄]-Salz von **4** in Et₂O extrahiert werden, wobei Salze als Nebenprodukte zurückbleiben. Die Löslichkeit von **4**[BAr₄] in Et₂O ist besonders beeindruckend, wenn man bedenkt, daß **3** nahezu unlöslich in Et₂O ist. Kristalle von **4**[BAr₄] werden in 56% Ausbeute aus Et₂O/Pentan isoliert.

In Lösung (THF oder CH₂Cl₂) ist **4**[BAr₄] einen Tag lang stabil; in stöchiometrischen Reaktionen mit [(Ph₃P)₂N]⁺Cl⁻ oder PPh₃ in CH₂Cl₂ wird leicht eine (Ph₃P)Au-Einheit von **4** unter Rückbildung von **3** abgespalten. Um die mögliche Rolle des [BF₄]⁻-Gegenions im Hinblick auf die niedrige Stabilität von **4**[BF₄] zu untersuchen, wurde eine Lösung von **4**[BAr₄] in THF zu einem Kolben mit drei Äquivalenten wasserfreiem [NBu₄]⁺[BF₄]⁻ gegeben. Bei Raumtemperatur zersetzt sich **4** innerhalb von 45 Minuten vollständig zu **3**, was stark dafür spricht, daß [BF₄]⁻ gegenüber polyaurierten Kationen als reaktives Gegenion wirken kann.

Die ³¹P{¹H}-NMR-Daten für **1–4** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei Raumtemperatur beobachtet man für die zentralen Phosphoratome P_c und für die PPh₃-Liganden in **1–4** gut aufgelöste Signale mit typischen Kopplungsmustern, was darauf hinweist, daß der intermolekulare Austausch der (Ph₃P)Au-Einheiten langsam ist. In den ³¹P-NMR-Spektren der Au-Cluster mit Phosphorzentrum, [P{Au(PPh₃)₃}]₂²⁺ und [P{Au(PPh₃)₃}]₆³⁺^[7], kann dagegen die Kopplung zwischen P_c und PPh₃ über zwei Bindungen nur bei Messungen bei tiefer Temperatur beobachtet werden. Die sukzessive Substitution der Hydridoliganden in **1** gegen Au(PPh₃)-Einheiten führt zu einer

stetigen Verkleinerung des mittleren ²J_{PP}-Werts von 314 Hz bei **1** auf 129 Hz bei **4**; gleichzeitig beobachtet man eine zunehmende Hochfeldverschiebung der chemischen Verschiebung für P_c von $\delta = 390.3$ bei **1** bis auf $\delta = 82.4$ bei **4**. Ähnliche Tendenzen ergeben sich bei der Addition eines (Ph₃P)Au-Bausteins an [P{Au(PPh₃)₃}]₅²⁺ ($\delta = 122$ für P_c, ²J_{PP} = 186 Hz), wobei [P{Au(PPh₃)₃}]₆³⁺ ($\delta = -166$ für P_c, ²J_{PP} = 167 Hz) entsteht^[7]. Die vier goldgebundenen Phosphanliganden von **4** sind im ³¹P-NMR-Spektrum bei –100 °C noch immer äquivalent, das Signal für P_c ist jedoch um mehr als 20 ppm zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 1. ³¹P{¹H}-NMR-Daten für die Au-Cluster **1–3** und **4**[BAr₄]. Die Messungen wurden bei 25 °C durchgeführt.

| Verb. | Solvens | $\delta(\text{P}_c)$ | $\delta(\text{PPh}_3)$ | $^2J(\text{P}, \text{P})$ [Hz] |
|--|---------------------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------|
| 1 | C ₆ H ₆ | 390.3 (d) | 40.8 (d) | 314 |
| 2 | CH ₂ Cl ₂ | 253.3 (t) | 45.3 (d) | 192 |
| 3 | CH ₂ Cl ₂ | 125.7 (quart) | 45.1 (d) | 147 |
| 4 [Fe ₃ (CO) ₉ P{Au(PPh ₃) ₃ }] ⁺ | [D ₈]THF | 82.4 (quint) | 49.0 (d) | 129 |
| 4 (–100 °C) | [D ₈]THF | 58.9 (quint) | 47.7 (d) | 130 |

Die Struktur von **4**[BAr₄] wurde durch eine Einkristallröntgenbeugungsuntersuchung charakterisiert (Abb. 1)^[12]; sie ergab eine leicht verzerrte quadratisch-planare [Au₄(PPh₃)₄]⁴⁺-Einheit (Au...Au = 2.976(1)–3.224(2) Å), die an das [Fe₃(CO)₉P]³⁻-Clustergerüst gebunden ist. Der Diederwinkel

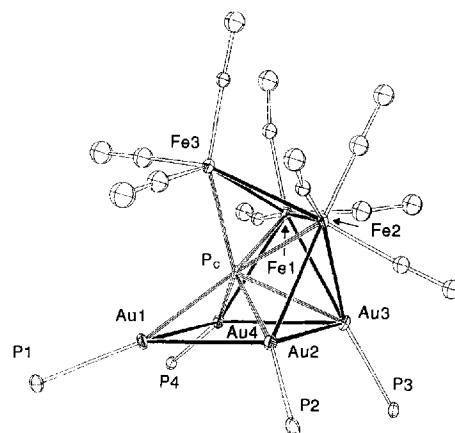


Abb. 1. ORTEP-Darstellung (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit) der Struktur des Kations **4**. Die Phenylringe wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å]: Au1–Au2 2.976(1), Au1–Au4 2.992(2), Au2–Au3 3.224(2), Au3–Au4 2.980(1), Au1–P1 2.302(6), Au1–P_c 2.357(6), Au2–Fe2 2.729(3), Au2–P2 2.299(6), Au2–P_c 2.427(6), Au3–Fe1 2.690(3), Au3–Fe2 2.830(4), Au3–P3 2.287(6), Au3–P_c 2.694(6), Au4–Fe1 2.786(3), Au4–P4 2.296(6), Au4–P_c 2.412(6), Fe1–Fe2 2.674(5), Fe1–Fe3 2.632(5), Fe2–Fe3 2.670(5), Fe1–P_c 2.296(7), Fe2–P_c 2.278(7), Fe3–P_c 2.220(7).

zwischen der Fe₃-Ebene und der Au₄-Ebene beträgt 30°. Drei der vier (Ph₃P)Au-Einheiten sind stark an das zentrale P_c-Atom gebunden (Au–P_c = 2.357(6)–2.427(6) Å); die Au3–P_c-Bindung ist mit 2.694(6) Å dagegen schwach. Zwischen drei der vier Au^I-Ionen im Au₄-Quadrat und den Fe1- und Fe2-Zentren im Fe₃-Dreieck bestehen ebenfalls Wechselwirkungen; das Au3-Ion überbrückt die Fe1–Fe2-Kante, während die Ionen Au2 und Au4 direkt mit Fe2 bzw. Fe1 wechselwirken (Abb. 2 rechts). Der schrittweise Aufbau der Au₄-Anordnung in **4** wird erkennbar, wenn man die Strukturen von **2–4** vergleicht. Beim Au₂-Cluster **2** ist eine der (Ph₃P)Au-Einheiten (Au1; Numerierung ent-

sprechend Abb. 2) ausschließlich über das P_c -Atom an den Cluster gebunden, während die zweite $(PPh_3)_4Au$ -Einheit (Au_2) eine Fe-P-Kante überbrückt. Die Struktur von **3** (Abb. 2 links) wird einfach durch Addition eines dritten $(PPh_3)_4Au$ -Bausteins (Au_3) an eine Fe_2P -Fläche des Clusters hergeleitet. Zur Struktur von **4** gelangt man formal durch die „Einschiebung“ von Au_4 in die Au_1 - Au_3 -Bindung von **3**.

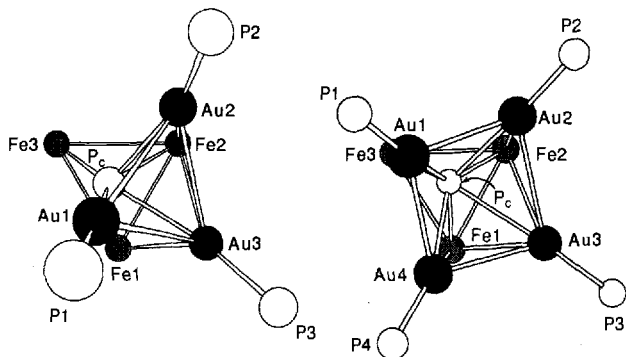


Abb. 2. Aufsicht auf die Fe_3 -Ebenen der Kugel-Stab-Modelle des $Fe_3P(Au_3P_3)$ -Gerüsts von **3** (links) und des $Fe_3P(Au_4P_4)$ -Gerüsts von **4** (rechts).

Vor kurzem wurde für den hypothetischen Cluster $[P\{Au(PH_3)_4\}_4]^+ [4^c]$ eine C_{4v} -symmetrische Struktur mit Au_4 -Quadrat statt einer Struktur mit Au_4 -Tetraeder vorhergesagt; C_{4v} -Symmetrie wurde experimentell für $[As\{Au(PPh_3)_4\}_4]^+ [13]$ beobachtet. In Anbetracht der vielen möglichen Anordnungen der Au-Atome und der verschiedenen Arten der Bindung an das Fe_3 -Dreieck ist es wahrscheinlich, daß die Konfiguration der $[Au_4(PPh_3)_4]^{4+}$ -Einheit in **4** aus der Stabilität der annähernd quadratisch-planaren Au_4 -Anordnung resultiert. Bemerkenswerterweise ähnelt die Au_4 -Anordnung in **4** der im verwandten Monoarylphosphor-Dikation $[(o-Tolyl)P\{Au(PPh_3)_4\}_4]^{2+}$ ($Au \cdots Au = 2.97(5)$, $Au-P_c = 2.37(1)$, $Au-PPh_3 = 2.293(7)$ Å)^[14]. Somit kann man **4** entweder als ein $[Au(PPh_3)_4]^{4+}$ -Derivat des $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-P)]^{3-}$ -Clusters oder als ein $Fe_3(CO)_9$ -Derivat von $[P\{Au(PPh_3)_4\}_4]^+$, bei dem das P^{3-} -Ion sechs Elektronen zur Koordination an die Fe_3 -Einheit liefern muß, auffassen. Ein solcher Cluster ist mit klassischen Bindungsvorstellungen nur schwer zu beschreiben.

Experimentelles

Die Reaktionen wurden mit Standard-Schlenk-Methoden in einer gereinigten N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

[4] $[BAR_4]$: Feste Proben von violettrottem **3** (57.5 mg, 0.031 mmol) und $Na^+[(3,5-(CF_3)_2C_6H_3)_4B]^-$ (27.4 mg, 0.031 mmol) wurden in einen Kolben gegeben; 10 mL einer frisch bereiteten, $-70^\circ C$ kalten Lösung von $(Ph_3P)Au[BF_4]$ [**14**] in THF (im Dunkeln hergestellt aus jeweils 0.031 mmol $Ag[BF_4]$ und $(Ph_3P)AuCl$) wurde auf die Feststoffe filtriert. Eine noch nicht beobachtete, tiefviolette Farbe trat beim Lösen von **3** auf. Nach 5 min Rühren war die Reaktion zu **4** quantitativ (IR-Kontrolle). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert, [**4**] $[BAR_4]$ mit Et_2O extrahiert. Die Lösung wurde filtriert, anschließend mit Pentan überschichtet, wobei 56 mg (57%) Kristalle von [**4**] $[BAR_4]$ entstanden.

¹H-NMR (300 MHz, $[D_8]THF$): $\delta = 7.9, 7.7$ (br.s, BAR_4^-) 7.25, 7.50 (m, $Au(PPh_3)$); IR (Et_2O): $\nu_{CO} = 2041$ cm^{-1} vs, 1993 vs, 1983 s, 1974 m, 1936 w, br.; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 13. Juli 1993 [Z 6210]

- Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1991**, 30, 604; d) J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 197, 586; e) *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2630.
- [5] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544; b) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, 101, 464 bzw. **1989**, 28, 463; c) O. Steigelmann, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *ibid.* **1990**, 102, 1473 bzw. **1990**, 29, 1399.
- [6] A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, 345, 140.
- [7] a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 433; b) E. Zeller, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 69.
- [8] a) K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, 32, 237; b) I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 249.
- [9] D. L. Sunick, P. S. White, C. K. Schauer, *Organometallics* **1993**, 12, 245.
- [10] D. L. Sunick, P. S. White, C. K. Schauer, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- [11] M. Brockhart, B. Grant, A. F. Volpe, Jr., *Organometallics* **1992**, 11, 3920.
- [12] [**4**] $[BAR_4] \cdot 1.5 Et_2O$: $a = 12.918(3)$, $b = 19.863(9)$, $c = 23.256(4)$ Å, $\alpha = 89.94(2)^\circ$, $\beta = 91.57(2)^\circ$, $\gamma = 94.31(3)^\circ$ bei $-150^\circ C$. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren von 729 Kleinst-Fehlerquadrat-Parametern und 7934 Reflexen konvergierte bei R (R_w) = 0.066 (0.069). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [13] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, 352, 141.
- [14] H. Schmidbaur, E. Zeller, G. Weidenhiller, O. Steigelmann, H. Beruda, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2370.

Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen**

Przemyslaw Maslak*, Thomas M. Vallombroso, William H. Chapman, Jr., und Javier N. Narvaez

Um eine Elementarreaktion völlig verstehen zu können, ist es unerlässlich, die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (Kinetik) von der treibenden Kraft (Thermodynamik) zu kennen, sowie alle relevanten Parameter wie stereoelektronische Faktoren oder Lösungsmittelleffekte, die berücksichtigt werden müssen. Unimolekulare Dissoziationen von Radikal-Ionen in Radikale und Ionen (mesolytische Spaltungen^[1]) eignen sich, um eine Theorie zu entwickeln, die eine Bindungsspaltung quantitativ beschreibt. Wir berichten hier über die experimentell bestimmte Gibbs-Energie-Beziehung für die mesolytische Spaltung von C-C-Bindungen in π -Radikal-Ionen, wobei die treibende Kraft sich über einen Bereich von mehr als 40 kcal mol⁻¹ und die Reaktionsgeschwindigkeiten über einen von 10¹⁷ erstrecken. Wir zeigen, daß diese Fragmentierungen bei optimalen stereoelektronischen Voraussetzungen kleine intrinsische Aktivierungsbarrieren aufweisen und daß eine Gibbs-Energie-Beziehung vom Typ einer Marcus-Funktion mit parabelförmigem Verlauf an die experimentellen Daten angepaßt werden kann.

Das ungepaarte Elektron im π -Radikal-Ion befindet sich in einem π -artigen Orbital, das an einem Bindungspartner der zu spaltenden Bindung lokalisiert ist. Die Fragmentierungsreaktion führt zu einer Neuverteilung der Elektronendichte auf die sich bildenden Fragmente, die nach den Gleichungen (a)–(d) ablaufen kann^[2]. Wie die Pfeile an der zu spaltenden Bindung

[*] Prof. Dr. P. Maslak, T. M. Vallombroso, Dr. W. H. Chapman, Jr., Dr. J. N. Narvaez
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
University Park, PA 16802 (USA)
Telefax: Int. + 814/863-8403

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

[1] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098.

[2] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 319.

[3] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3986.

[4] a) P. Pyykkö, J.-P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276; b) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563; c) P. Pyykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622;