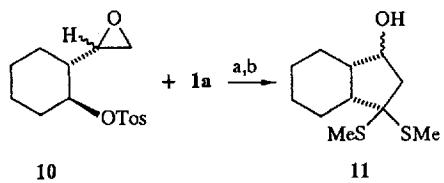


Carbanion führt und so den Zusatz eines Kronenethers sowie höhere Temperaturen erfordert. Die relative Trägheit der Silylwanderung bedingt hierbei die Bildung von 14% Oxetan **9** als Diastereomerengemisch aus der Alkoholatstufe (Schema 2, Tabelle 1).

Die Leistungsfähigkeit der Kaskadenreaktion<sup>[12]</sup> wird durch die Synthese der cyclopentaanellierten Verbindung **11** aus dem substituierten Epoxytoluolsulfonat **10**<sup>[13]</sup> dokumentiert (Schema 3, Tabelle 1).



Schema 3. a)  $-78 \rightarrow -40^\circ\text{C}$ , ca. 2 h, DC-Kontrolle. b) 2 M HOAc/MeOH.

Die mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen bieten eine vielversprechende Alternative zu den bisher bekannten [4 + 1]-Additionen<sup>[14]</sup>, zumal sie unter Einsatz enantiomerenreiner Epoxytoluolsulfonate vom Typ **2** durchgeführt werden können.

#### Experimentelles

3,3-Bis(methylthio)cyclopentanol **6a**: Zu einer Lösung von 397 mg (2.2 mmol) protoniertem **1a** in 6 mL wasserfreiem THF gibt man bei  $-78^\circ\text{C}$  2.49 mmol *n*BuLi (1.6 M in Hexan) unter Schutzgasatmosphäre und röhrt 30 min bei  $0^\circ\text{C}$ . Bei  $-78^\circ\text{C}$  werden 500 mg (1 mmol) **2** in 5 mL wasserfreiem THF langsam zugetropft. Man erwärmt den mittlerweile gelben Reaktionsansatz auf  $-50^\circ\text{C}$  und hydrolysiert dann mit einem Gemisch aus Ether, Wasser und gesättigter Ammoniumchloridlösung (1:1:1). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird in 3 mL Methanol aufgenommen, mit 0.5 mL 2 M Essigsäure versetzt und 12 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Anschließend verdünnt man mit einem Ether-Wasser-Gemisch und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Petrolether/Essigester (7:1) als Laufmittel gereinigt (Tabelle 1).

Eingegangen am 28. Juli 1993 [Z 6242]

- [1] T.-L. Ho, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988; M. Harrc, P. Raddatz, R. Walenta, E. Winterfeldt, *Angew. Chem. 1982*, **94**, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, **21**, 480; B. M. Trost, J. I. Luengo, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 8239; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 1984, **119**, 1.
- [2] B. M. Trost, *Angew. Chem.* 1986, **98**, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 1.
- [3] B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 2315, 2326; B. M. Trost, P. Seoane, S. Mignani, M. Acemoglu, *ibid.* 1989, **111**, 7487.
- [4] a) G. Quinkert in *Selectivity—a Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1984, S. 213; b) J. Salaün in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), 1. Aufl., Wiley, Chichester, 1987, S. 849; T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. Naqvi, *Org. React. N.Y.* 1985, **33**, 247; Z. Goldschmidt, B. Crammer, *Chem. Soc. Rev.* 1988, **17**, 229.
- [5] A. E. Greene, J.-P. Déprés, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 4003; A. E. Greene, J.-P. Déprés, F. Coelho, T. J. Brocksom, *J. Org. Chem.* 1985, **50**, 3943.
- [6] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, 1986; M. Ramaiah, *Tetrahedron* 1987, **43**, 3541; D. P. Curran, *Synthesis* 1988, **417**, 489.
- [7] E. Schaumann, C. Friese, *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 7033; E. Schaumann, A. Kirschning, F. Narjes, *J. Org. Chem.* 1991, **56**, 717; F. Narjes, O. Bolte, D. Icheln, W. A. König, E. Schaumann, *ibid.* 1993, **58**, 626.
- [8] D. Seebach, M. Kolb, B.-T. Gröbel, *Chem. Ber.* 1973, **106**, 2277.
- [9] M. Lautens, P. H. M. Delanghe, J. B. Goh, C. H. Zhang, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 3270, zit. Lit.
- [10] Der Schritt **3b** → **4b** tritt bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  ein.

- [11] P. A. Bartlett in *Selectivity—a Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1984, S. 1.
- [12] Vgl. L. P. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* 1993, **105**, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 131.
- [13] Hergestellt durch Bortrifluorid-katalysierte Ringöffnung von Cyclohexenoxid mit Trimethylsilylithium sowie anschließende Desilylierung durch methanolische NaOH. Das erhaltene Alkin wird mit  $\text{Pd}(\text{BaSO}_4)/\text{Chinolin}$  zum Alken reduziert, unter Standardbedingungen in Pyridin tosyliert und mit *m*-Chlorbenzoësäure in Dichlormethan epoxidiert.
- [14] F. Barrière, J. C. Barrière, D. H. R. Barton, J. Cleophax, A. Gateau-Olcser, S. D. Géro, F. Tadj, *Tetrahedron Lett.* 1985, **26**, 3121; A. Padwa, M. A. Filipowski, *ibid.* 1993, **34**, 813.

#### Invers koordinierende Silanid-Ionen an einem oligomeren Natriumalkoholat \*\*

Hans Pritzkow, Thomas Lobreyer, Wolfgang Sundermeyer\*, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes und Paul von Ragué Schleyer

Ring und Ritter gelang 1961 die erste strukturelle Charakterisierung des Moleküls  $\text{KSiH}_3$ <sup>[1]</sup>. Ihre Ergebnisse wurden 1970 von Weiss et al. bestätigt<sup>[2]</sup> und durch Strukturbestimmungen an den Alkalimetallsilaniden  $\text{MSiH}_3$  ( $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$ ) ergänzt. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der  $\text{NaCl}$ -Struktur, wobei laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen die  $\text{SiH}_3$ -Gruppen bis zu einer Temperatur von  $-100^\circ\text{C}$  auf ihren Gitterplätzen frei rotieren. Becker et al.<sup>[3]</sup> konnten 1989 erstmals eine orthorhomatische Tieftemperaturmodifikation von  $\text{KSiH}_3$  nachweisen ( $\beta\text{-KSiH}_3$ ). Dagegen sollte nach ab-initio-Berechnungen<sup>[4]</sup> das Molekül  $\text{LiSiH}_3$  eine bemerkenswerte Struktur mit invertierter  $C_{3v}$ -Geometrie haben, die gegenüber der herkömmlichen tetraedrischen van't Hoff-Struktur um  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  bevorzugt ist, d. h. das Silyl-Anion  $\text{H}_3\text{Si}^-$  sollte entgegen der üblichen Formulierung über die negativ polarisierten Wasserstoffatome an das Lithium-Kation binden. Die ebenfalls berechneten Strukturen der analogen zueinander isomeren  $\text{NaSiH}_3$ -Moleküle (**1a**, **b**; siehe Abb. 2) liegen energetisch sehr dicht beieinander<sup>[5, 6]</sup>, wobei die van't Hoff-Struktur um etwa  $4-8 \text{ kJ mol}^{-1}$  stabiler ist. Ein experimenteller Nachweis dieser theoretisch vorhergesagten Molekülstrukturen der Alkalimetallsilanide existiert bisher nicht. Wir berichten nun über die Röntgenstrukturanalyse eines oligomeren Natriumalkoholats, an das zwei  $\text{H}_3\text{Si}^-$ -Ionen mit invertierter  $C_{3v}$ -Symmetrie koordinieren sind, sowie über die ab-initio-Berechnung eines vereinfachten Modells dieser Verbindung.

Die Umsetzung von Monosilan mit dispergiertem Natrium in Diethylenylglycoldimethylether (Diglyme) führt bei  $100^\circ\text{C}$  in einer Aufbaureaktion zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung  $\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_n\text{H}_{3-n}$  ( $n = 0-3$ )<sup>[7]</sup>. Nach etwa 20 Tagen scheiden sich als Nebenprodukt aus der filtrierten gelblichen Lösung der Silanide reproduzierbar wenige, farblose Kristalle ab. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> ergab, daß es sich um die

[\*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. T. Lobreyer  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Dr. N. J. R. van Eikema Hommes, Prof. Dr. P. von R. Schleyer  
Institut für Organische Chemie 1 der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt-Nr. 0328980 A) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Degussa, Messer-Griesheim und BASF stellten dankenswerterweise Che-mikalien zur Verfügung.

Natrium-Sauerstoff-Käfigverbindung  $[Na_8(O_3C_5H_{11})_6(SiH_3)_2]$  **2** handelt (Abb. 1)<sup>[10]</sup>. Offensichtlich wird die Methyl-Sauerstoff-Bindung des Lösungsmittels Diglyme durch das Alkalimetall Natrium unter diesen drastischen Reaktionsbedingungen in geringem Umfang gespalten<sup>[11]</sup>.

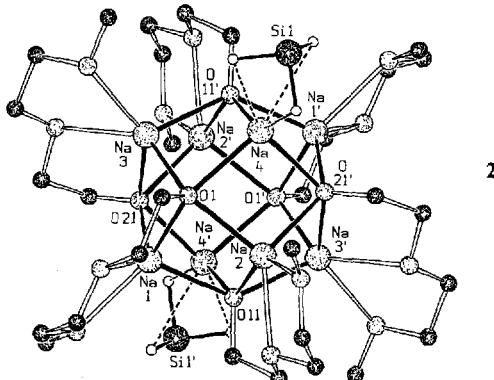


Abb. 1. Struktur des Neutralkomplexes **2** im Kristall [14]. Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: Na-Na 3.013–3.055(2), Na-O<sub>Alkoholat</sub> 2.300–2.417(3), Na-O<sub>Ether</sub> 2.389–2.457(2), Na4-Si1 3.048(2), Si-H 1.38–1.42(3), Na4-H 2.52–2.67(3); H-Si-H 96.0, 97.1, 91.3(18).

Die acht Natriumatome bilden einen Würfel, über dessen Flächenmitten die Alkoholat-Sauerstoffatome der sechs Monomethylethylenglycolat-Ionen sitzen und jeweils vier Natriumatome [Na-O 2.300–2.417 Å] verknüpfen. Zusammen ergeben diese vierzehn Atome angenähert ein Rhombendodekaeder. Die Ether-Sauerstoffatome der Monomethylethylenglycolat-Ionen sind jeweils an ein gemeinsames Natriumatom gebunden (Na-O 2.389–2.457 Å). Damit sind sechs der acht Natriumatome fünfach durch Sauerstoffatome koordiniert. Die Koordination der beiden anderen Natriumatome wird jeweils durch ein  $\text{SiH}_3^-$ -Ion vervollständigt. In einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die Silyl-Wasserstoffatome lokalisiert und ihre Lagen anschließend verfeinert; sie befinden sich jeweils auf der dem Natriumatom zugewandten Seite. Der ermittelte Na-Si-Abstand [3.048 Å] ist wegen der höheren Koordinationszahl des Natriumatoms in **2** deutlich länger als der von uns für das isolierte  $\text{NaSiH}_3$ -Molekül **1a** berechnete (2.71 Å); die Si-H-Abstände (1.38–1.42 Å) sind kürzer (berechnet: 1.56 Å). Die  $\text{H}_3\text{Si}$ -Einheit bildet eine spitze Pyramide mit H-Si-H-Winkeln zwischen 91 und 96° (berechnet für **1a**: 92°). Die Na-Si-H-Winkel im Kristall (57.7–62.0(13)°) sind geringfügig größer als die berechneten (56°). Das Siliciumatom hat außer den Bindungen zu den Wasserstoffatomen und der Wechselwirkung mit dem Natriumatom keine weiteren Kontakte zu Nachbarn in einem Abstand kleiner als 3.2 Å.

Während laut Rechnungen<sup>[5, 6]</sup> bei monomerem gasförmigem  $\text{NaSiH}_3$  das van't-Hoff-Isomer **1b** stabiler als das invertierte Isomer **1a** sein sollte, ist bei **2** offensichtlich die invertierte Struktur energetisch bevorzugt. Um herauszufinden, ob es sich hier um einen Widerspruch zwischen Theorie und Experiment handelt oder ob nur **1a**, **b** keine geeigneten Modelle für **2** sind, wurden Berechnungen mit einem  $[(\text{NaOH})_3\text{NaSiH}_3]$ -Komplex als Modell durchgeführt, d. h. die Hälfte des röntgenstrukturanalytisch untersuchten Natrium-Sauerstoff-Käfigs **2** zugrunde gelegt. Die MP2/6-31G\*-Geometrien der invertierten Struktur **3a** und der van't-Hoff-Struktur **3b** sind in Abbildung 2 dargestellt und den Strukturen der isomeren Moleküle **1a** und **1b** gegenübergestellt. Der Na-Si-Abstand ist in **3** länger als im ent-

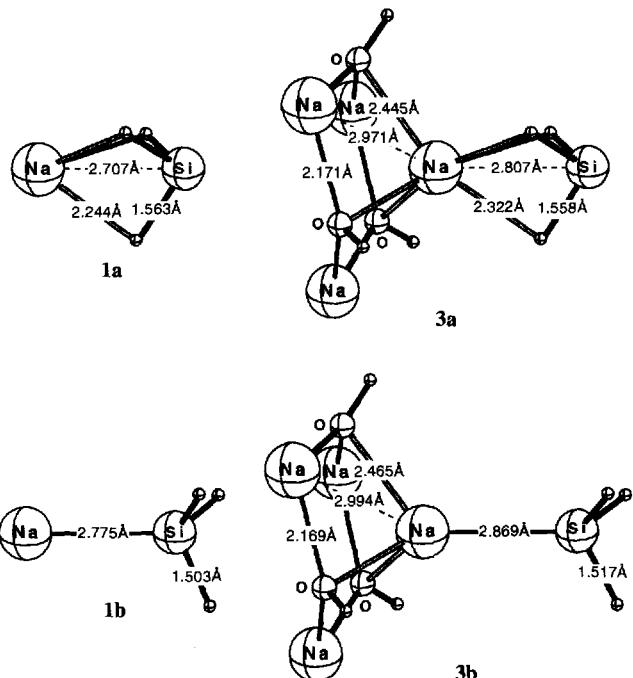


Abb. 2. Mit ab-initio-Methoden (MP2/6-31G\*) berechnete Strukturen von **1a** und seinem van't-Hoff-Isomer **1b** sowie von den  $[(\text{NaOH})_3\text{NaSiH}_3]$ -Komplexen **3a** und **3b**. Während **1a** 6.5  $\text{kJ mol}^{-1}$  instabiler ist als **1b**, ist **3a** 6  $\text{kJ mol}^{-1}$  energieärmer als **3b** (Daten aus MP4sdq/6-31G\* Rechnungen).

sprechenden Isomer **1**, aber er ist immer noch kürzer als der in festem **2**. Solche Abweichungen in der Molekülgeometrie in der Gasphase und im Festkörper können mit dielektrischen Effekten des Kristallfeldes erklärt werden<sup>[12]</sup>. Die Bindungsverlängerung ist in dem hier untersuchten Fall sicherlich auch auf die höhere Koordination des Alkalimetallatoms in **2** zurückzuführen.

Am wichtigsten jedoch für den Vergleich von **3a** und **3b** sind die relativen Energien, aus denen sich für **3** die umgekehrte Reihenfolge in der Stabilität wie für **1** ergibt. Auf dem höchsten Niveau (MP4sdq/6-31G\*//MP2/6-31G\*) ist der invertierte Komplex **3a** 6  $\text{kJ mol}^{-1}$  stabiler als **3b**. Die Ergebnisse der Rechnungen sind somit mit den experimentell ermittelten Daten in Einklang.

Bei gasförmigem Lithiumsilanid ist laut Rechnungen<sup>[4]</sup> die invertierte Struktur wegen des Beitrags agostischer Li-H-Wechselwirkungen günstiger als die van't-Hoff-Struktur. Bei gasförmigem Natriumsilanid dagegen sind die entsprechenden Na-H-Wechselwirkungen schwächer, so daß der Beitrag der Metall-Silicium-Bindungsenergie, die die van't-Hoff-Struktur begünstigt, wichtiger wird. Die Umkehrung der Stabilitäten in den isomeren Komplexen **3a** und **3b** ist eine Folge der zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkung ( $\text{H}^\delta-\cdots\text{Na}^+$ ) der  $\text{SiH}_3^-$ -Gruppe mit den drei Natriumaten des  $(\text{NaOH})_3$ -Fragments. Die bevorzugte Konformation der  $\text{SiH}_3^-$ -Gruppen in **2** ist damit auf diese Wechselwirkungen zurückzuführen.

#### Experimentelles

In einem Reaktor mit Begasungsrührer und Trombenbrecher werden 10 g (0.44 mol) Natrium bei 100 °C in 500 mL Diglyme dispergiert und mit kontinuierlich zugeführtem Monosilan zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung  $\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_n\text{H}_{3-n}$  ( $n = 0$ –3) umgesetzt [7]. Nach 4 h unterbricht man die Monosilan-Zufuhr und läßt den Reaktorinhalt unter Stickstoff auf Raumtemperatur abkühlen. Im Anschluß filtriert man die entstandene gelbliche Lösung über eine G4-Fritte. Aus der Lösung der Natriumsilanide scheiden sich nach etwa 20 Tagen farblose Kristalle ab. Das Lösungsmittel wird mit einer Spritze entfernt, und die Kristalle werden manuell ausgelesen.

2:  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_1]\text{H}_2\text{O}$ , TMS):  $\delta = 3.47$  (m, 12H), 3.61 (m, 30H), 3.80 (m, 18H);  $^{29}\text{Si-NMR}$  (17.75 MHz, Diglyme,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -83.7$ ; IR (KBr):  $\nu [\text{cm}^{-1}] = 2878$  vs, 2657 m, 2010 w, 1937 w, 1674 w, 1608 s, 1456 s, 1373 w, 1350 w, 1296 w, 1245 w, 1200 m, 1082 vs, 937 vs, 849 s, 768 w; MS (70 eV, gly =  $\text{OC}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ ):  $m/z$  (%): 875 ( $\text{Na}_5(\text{gly})_6$ ), 734 ( $\text{Na}_4(\text{gly})_5$ ), 591 ( $\text{Na}_5(\text{gly})_4$ ), 449 ( $\text{Na}_4(\text{gly})_3$ , 100%), 307 ( $\text{Na}_3(\text{gly})_2$ ), 165 ( $\text{Na}_2(\text{gly})$ ), 121, 89, 59.

Eingegangen am 14. August,  
veränderte Fassung am 15. Oktober 1993 [Z 6285]

- [1] M. A. Ring, D. M. Ritter, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 182.
- [2] E. Weiss, G. Hencken, H. Kühr, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 2868–2872.
- [3] O. Mundt, G. Becker, H.-M. Hartmann, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *572*, 75–88.
- [4] P. von R. Schleyer, T. Clark, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1371–1373.
- [5] B. T. Luke, J. A. Pople, M.-B. Krogh-Jespersen, Y. Apeloig, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 260–269.
- [6] A. S. Zyubin, T. S. Zyubina, O. P. Charkin, P. von R. Schleyer, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1990**, *35*, 1044.
- [7] T. Lobreyer, J. Oeler, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 665–668; siehe auch [8].
- [8] T. Lobreyer, H. Oberhammer, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 587–588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 586–587.
- [9] 2 ( $\text{C}_{30}\text{H}_{72}\text{Na}_8\text{O}_{18}\text{Si}_2$ ):  $M = 960.98$ . Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.905(6)$ ,  $b = 12.025(6)$ ,  $c = 16.739(9)$  Å,  $\beta = 94.80(3)^\circ$ ,  $V = 2588.5$  Å $^3$ ,  $Z = 2$ . Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T = -100^\circ\text{C}$ ), 4140 unabhängige Reflexe (davon 3137 mit  $I > 2\sigma_I$ ). Verfeinerung gegen  $F^2$  mit allen Reflexen. Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen ( $\text{CH}_3$ ) oder als starre Gruppen ( $\text{CH}_3$ ) mit variablem C-H-Abstand, für gleiche Gruppen gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren, H-Atome an Si in gefundenen Lagen isotrop verfeinert.  $R_1 = 0.035$  (für 3137 beobachtete Reflexe),  $wR_2 = 0.095$  (für alle Reflexe), 312 Parameter. Restelektronendichte: außer einem Maximum von  $0.4 \text{ eÅ}^{-3}$  in der Nähe des Si-Atoms zwischen  $-0.17$  und  $+0.18 \text{ eÅ}^{-3}$ . Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELLXL93 [13] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400477, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] T. Lobreyer, W. Sundermeyer, H. Oberhammer, Vortrag auf dem Xth Int. Symp. Organosilicium Chem., Poznan, Polen, August 1993.
- [11] A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1002–1019, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 972–989.
- [12] M. Bühl, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1160.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELLXL93, Universität Göttingen, **1993**.
- [14] E. Keller, SCHAKAL88, Universität Freiburg, **1988**.

## Definitiver Beweis für die Existenz von AuF\*\*

Detlef Schröder, Jan Hrušák, Inis C. Tornieporth-Oetting, Thomas M. Klapötke und Helmut Schwarz\*

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Das große Interesse<sup>[11]</sup> an der Chemie von Gold und seinen Verbindungen hängt nicht nur mit der potentiellen katalytischen Aktivität dieses Metalls zusammen, sondern spiegelt auch die außerordentlich faszinierende Koordinationschemie von Gold(I)-Verbindungen wider<sup>[21]</sup>. Obwohl die Literatur reich ist an Beispielen für Goldhalogenide verschiedenster Oxidationsstufen<sup>[1, 3]</sup>, gibt es bis heute keinen experimentellen Beleg für neutrales  $\text{AuF}$ <sup>[4]</sup>. Die einzige indirekte Charakterisierung von molekularem AuF beruht auf der Analyse der Emissionsspek-

\* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. D. Schröder, Dr. J. Hrušák  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314-21102

Dr. I. C. Tornieporth-Oetting, Priv.-Doz. Dr. T. M. Klapötke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

tren jener Produkte, die beim Ätzen von Goldfilmen in einem  $\text{O}_2/\text{CF}_4$ - oder  $\text{O}_2/\text{SF}_6$ -Plasma entstehen<sup>[5]</sup>. Während der Titel jener Arbeit den Eindruck erweckt, als sei der Nachweis von neutralem AuF gelungen, lassen die Autoren bei der Diskussion ihrer experimentellen Befunde keinen Zweifel an der Indirektheit ihrer Vermutung, da die Emissionsspektren nicht nur mit neutralem AuF sondern auch mit anderen zweiatomigen Molekülen wie  $\text{AuO}$ ,  $\text{AuO}^+$  und  $\text{AuF}^+$  verträglich sind, und in einem größeren Übersichtsartikel<sup>[4b]</sup> wurde explizit festgestellt, daß neutrales Gold(I)-fluorid bisher nicht zweifelsfrei charakterisiert worden ist. Daß AuF zumindest als isoliertes Molekül existieren sollte, wird allerdings durch mehrere verlässliche ab-initio-MO-Berechnungen vorhergesagt<sup>[6]</sup>. Ihnen zufolge beträgt die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von AuF 59 kcal mol $^{-1}$ . Wir stellen nun Experimente vor, die zum ersten Mal definitiv beweisen, daß AuF existiert. Außerdem liefern wir eine grobe Abschätzung der BDE(Au–F).

In den vergangenen Jahren wurden mit der Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS)<sup>[7]</sup> viele – nach Lehrbuchmeinung nicht faßbare – Moleküle in der Gasphase erzeugt und strukturell charakterisiert. Dadurch wurde belegt, daß die Schwierigkeiten, diese Moleküle in Substanz zu fassen, nichts mit einer intrinsischen Molekülinstabilität zu tun haben, sondern ausschließlich auf eine effiziente Wechselwirkung mit der Umgebung zurückzuführen sind. Als Folge hiervon treten Isomerisierung, Disproportionierung, Solvolyse usw. ein und verhindern so oft den experimentellen Nachweis eines Moleküls in Lösung oder in einer Matrix. Dies trifft auch auf metallorganische Verbindungen zu, und NRMS-Studien haben gezeigt<sup>[7, 8]</sup>, daß viele dieser scheinbar nicht existenten Moleküle in der Gasphase lebensfähig sind.

Wird  $\text{AuF}^+$ <sup>[9]</sup> durch Hochenergiestöße (collisional activation, CA) angeregt, so erhält man als einfach geladenes Kation nur  $\text{Au}^+$  (Abb. 1). Ein Signal für  $\text{F}^+$  tritt nicht auf; dies hängt sowohl mit den unterschiedlichen Ionisationsenergien (IE) von Au und F (IE(Au) = 9.2; IE(F) = 17.4 eV<sup>[16]</sup>) als auch mit der geringen  $\text{F}^+$ -Detektionswahrscheinlichkeit zusammen. Dikationische Fragmente, die durch „Charge Stripping“ von  $\text{AuF}^+$  entstehen, treten im CA-Spektrum mit geringer Intensität ebenfalls auf. Das Signal für  $\text{Au}^{2+}$  ist beträchtlich intensiver als das für  $\text{AuF}^{2+}$ , und wir vermuten, daß die kurze Lebensdauer von  $\text{AuF}^{2+}$  damit zusammenhängt, daß beim Charge Stripping ein Elektron aus der  $\sigma$ -Bindung von  $\text{AuF}^+$  entfernt und somit ein schwach gebundenes Dikation erzeugt wird<sup>[17]</sup>. Um sicherzustellen, daß bei der Elektronenstoßionisation (EI) von  $\text{AuF}_3$

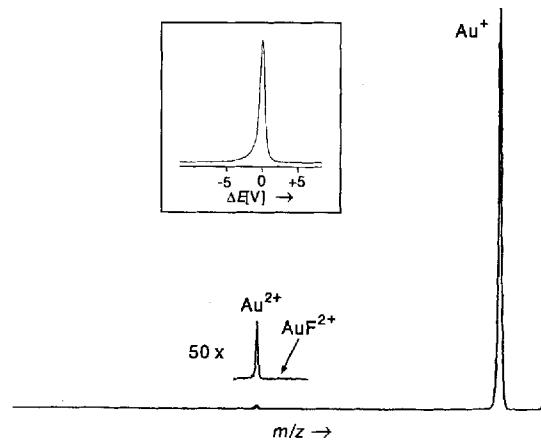


Abb. 1. CA-Massenspektrum von  $\text{AuF}^+$  (Sauerstoff, 70% T). Der Einschub zeigt ein HRTLS-Spektrum von  $\text{AuF}^+$  (Sauerstoff, 50% T); siehe auch Text und Lit. [9].