

2:  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $[\text{D}_6]\text{1,2-Dimethoxyethan}$ , 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):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$  = 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 ( $\text{Na}_7(\text{gly})_6$ ), 734 ( $\text{Na}_6(\text{gly})_5$ ), 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)°,  $V$  = 2588.5 Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 2. Vierkreisdiffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan,  $T$  = -100°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. Restelektrodenrichte: 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 SHELXL93 [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. Organosilicon 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, SHELXL93, 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>[1]</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>[2]</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 AuF*<sup>[4]</sup>. Die einzige *indirekte* Charakterisierung von molekularem AuF beruht auf der Analyse der Emissionsspek-

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  $59 \text{ kcal mol}^{-1}$ . 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) =  $17.4 \text{ eV}$ <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  $\text{AuF}_3$

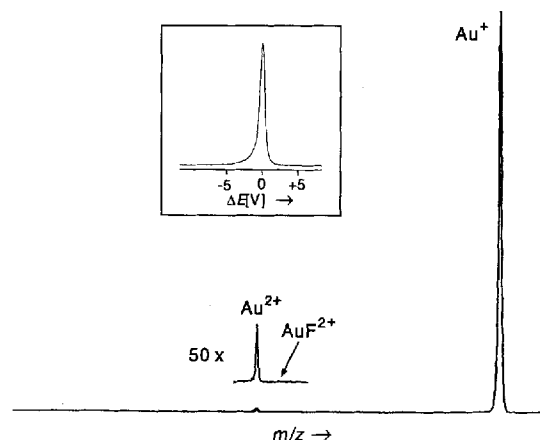


Abb. 1. CA-Massenspektrum von  $\text{AuF}^+$  (Sauerstoff, 70% T). Der Einschub zeigt ein HRTLS-Spektrum von  $\text{AuF}^+$  (Sauerstoff, 50% T); siehe auch Text und Lit. [9].

[\*] 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.

keine elektronisch angeregten Zustände von  $\text{AuF}^+$  populiert werden, haben wir ein HRTLS-Experiment<sup>[18]</sup> durchgeführt: Das Fehlen eines Signals auf der „Hochenergieseite“ des in Abbildung 1 als Einschub gezeigten Spektrums schließt eine superelastische Kollision aus, wie sie einträte, wenn elektronisch angeregtes  $\text{AuF}^+$  erzeugt worden wäre. Diese Information ist wichtig für die Analyse der thermochemischen Daten von  $\text{AuF}^+$  (siehe unten).

Das NR-Massenspektrum von  $\text{AuF}^+$  (Abb. 2) enthält ein klar erkennbares „Recovery“-Signal für reionisiertes  $\text{AuF}$ . Dieses Signal belegt zum ersten Mal zweifelsfrei, daß neutrales  $\text{AuF}$  als isoliertes Molekül existiert, wie es die Theorie vorhersagt<sup>[6]</sup> und wie es die Analyse der Emissionsspektren in Lit.<sup>[5]</sup> wahrscheinlich macht. Aus dem Abstand der beiden Kollisionszellen und der Geschwindigkeit der Moleküle läßt sich als untere Grenze eine Lebensdauer von 25  $\mu\text{s}$  angeben. Das NR-Spektrum wird dominiert von dem Signal für  $\text{Au}^+$ , das vermutlich auf eine Reionisation des beim Zerfall von  $\text{AuF}$  entstehenden  $\text{Au}$  zurückzuführen ist. Ein schwaches Signal für  $\text{Au}^{2+}$  tritt ebenfalls auf. Es sollte erwähnt werden, daß auch das NR-Spektrum von  $\text{AuF}^-$ , das durch Elektronenstoßionisation von  $\text{AuF}_3$  in Gegenwart von  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup> entsteht, ein Recovery-Signal für  $\text{AuF}$  aufweist. Aus diesen Experimenten folgt zwingend, daß  $\text{AuF}$  als Molekül existiert und daß die Probleme neutrales Gold(I)-fluorid in Substanz herzustellen<sup>[1]</sup>, keineswegs auf eine intrinsische Instabilität der Verbindung hinweisen. Es müssen bimolekulare Prozesse sein, die die Herstellung der Verbindung in Substanz erschweren.

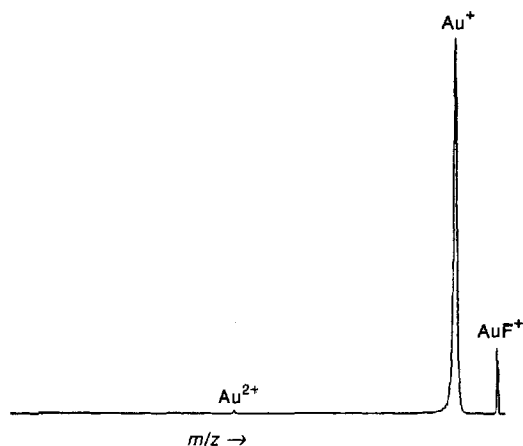
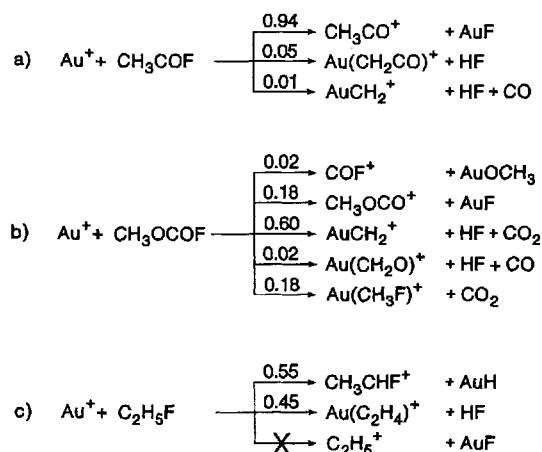


Abb. 2. NR-Massenspektrum von  $\text{AuF}^+$  (Xenon, 85% T/Sauerstoff, 85% T).

Da Gold(I)-fluorid also existiert, liegt es nahe, die Bindungsenergie der Au-F-Bindung abzuschätzen. Zu diesem Zweck haben wir unter den Bedingungen der Fourier-Transform-Ionen-cyclotronresonanz (FTICR)<sup>[9]</sup> thermalisierte  $\text{Au}^+$ -Ionen in ausgewählten Ion-Molekül-Reaktionen mit organischen Substraten RF umgesetzt (Schema 1). Da der Transfer von  $\text{F}^-$  vermutlich ohne eine signifikante Barriere stattfindet<sup>[20]</sup>, kann bei Kenntnis der thermochemischen Daten von  $\text{Au}^+$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{RF}$ <sup>[16]</sup> aus dem Auftreten oder dem Fehlen eines Signals für  $\text{R}^+$  die Ober- bzw. Untergrenze des  $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F})$  abgeschätzt werden.

In der Reaktion von  $\text{Au}^+$  mit  $\text{CH}_3\text{COF}$  (Schema 1a) kennzeichnet das Signal für  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  den dominanten Reaktionsweg, und aus thermochemischen Gründen ist das Auftreten dieses Kations mit der Erzeugung von  $\text{AuF}$  gekoppelt. Die thermochemischen Daten dieser Reaktion ergeben als  $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F})$ -Wert  $> 68 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Da  $\text{AuF}$  auch in der Re-

aktion von  $\text{Au}^+$  mit  $\text{FCO}_2\text{CH}_3$  entsteht (Schema 1b), liegt die Untergrenze der  $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F})$  vermutlich oberhalb  $73 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Da  $\Delta H_f(\text{FCO}_2\text{CH}_3)$  aber nicht exakt bekannt ist<sup>[21]</sup>, ist dieser Wert weniger gesichert. Die Obergrenze der Bindungs-



Schema 1. Ion-Molekül-Reaktionen mit  $\text{Au}^+$ .

nergie läßt sich aus der Beobachtung abschätzen, daß keines der Substrate RF mit  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CFCl}_2$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $c\text{-C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{SF}_5$ <sup>[24]</sup>  $\text{F}^-$  auf  $\text{Au}^+$  übertragen kann. Daraus, daß  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  bei der Reaktion von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  mit  $\text{Au}^+$  (Schema 2c) nicht auftritt, erhalten wir als obere Grenze  $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F}) < 85 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Da  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  auch dann nicht entsteht, wenn angeregtes  $\text{Au}^+$  in der Reaktion eingesetzt wird, schließen wir, daß die Obergrenze der Bindungsenergie deutlich unterhalb von  $85 \text{ kcal mol}^{-1}$  liegt. Dieser Befund entspricht den besten theoretischen Abschätzungen<sup>[6a, b, 25]</sup>.

Eingegangen am 22. Juli,  
veränderte Fassung am 14. Oktober 1993 [Z 6228]

- [1] *Gmelin Handbook, Au Suppl. Vol. B1*, Springer, Berlin, 1992.
- [2] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1600, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1544, 1546; b) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **1989**, 101, 464 bzw. **1989**, 28, 463; c) A. Grohmann, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1990**, 345, 140; d) E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *ibid.* **1991**, 352, 141.
- [3] B. G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1081.
- [4] a) N. S. Chilingarov, M. V. Korobov, S. V. Rudometkin, A. S. Alikhanayan, L. N. Sidorov, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, 69, 175; b) Lit. [1], S. 113.
- [5] K. L. Saenger, C. P. Sun, *Phys. Rev. A* **1992**, 46, 670.
- [6] a) P. Schwerdtfeger, M. Doig, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 1762; b) P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 7261; c) P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3593.
- [7] Übersichtsartikel: a) H. Schwarz, *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 685; b) J. L. Holmes, *Adv. Mass Spectrom.* **1989**, 11, 53; c) J. K. Terlouw, *ibid.* **1989**, 11, 984; d) J. L. Holmes, *Mass Spectrom. Rev.* **1989**, 8, 513; e) F. W. McLafferty, *Science* **1990**, 247, 925.
- [8] Zur Anwendung der NRMS bei der Untersuchung von metallorganischen Verbindungen siehe a) C. B. Lebrilla, T. Drewello, H. Schwarz, *Organometallics* **1987**, 6, 2268; b) T. Drewello, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 177; c) K. Eller, D. Sülzle, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154, 443; d) T. Drewello, H. Schwarz, *ibid.* **1990**, 171, 5; e) D. Schröder, D. Sülzle, J. Hrušák, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 110, 145; f) D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1992**, 11, 2296; g) D. Schröder, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1281; h) D. V. Zagorevskii, J. L. Holmes, *Organometallics* **1992**, 11, 3224; i) D. V. Zagorevskii, J. L. Holmes, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 49; j) S. Karraß, D. Stöckigt, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1993**, 12, 1449; k) D. Schröder, J. Hrušák, H. Schwarz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1085.

- [9] Experimentelle Details: Alle Stoßexperimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-Viersektoren-Massenspektrometer durchgeführt, das eine BEBE-Konfiguration hat (*B* steht für magnetischen und *E* für elektrischen Sektor) und detailliert in Lit.[10] beschrieben ist. Die Ionenquelle wurde passiviert, indem  $F_2$  *in situ* aus  $AgF_2$  (Alfa Ventron) durch Pyrolyse erzeugt wurde. Anschließend wurde wasserfreies  $AuF_3$  bei Temperaturen von 330–380 °C [11] verdampft und mit 70 eV-Elektronen ionisiert (Repeller-Spannung ca. 20 V). CA-Experimente wurden an einem *B*(1)-massenselektierten Molekularstrahl von  $AuF^+$  durch Stöße mit Sauerstoff (70% Transmission *T*) durchgeführt und die resultierenden kationischen Fragmente mit *E*(1) registriert. – Im NR-Experiment wurde in einem Doppelkollisionsexperiment zunächst  $AuF$  durch Stöße mit Xenon (85% *T*) neutralisiert, im Molekularstrahl verbliebene Ionen durch eine Ablenkspannung von ca. 1000 V ausgeblendet und die Neutralmoleküle (oder -atome) durch Stöße mit Sauerstoff (85% *T*) reionisiert. Das Spektrum der so erzeugten Ionen wurde mit *E*(1) registriert. Als Folge des niedrigen Dampfdrucks von  $AuF_3$  und seiner Tendenz, bei höheren Temperaturen zu pyrolysieren, wurden – um maximale Empfindlichkeit zu gewährleisten – alle Experimente bei einer mittleren Auflösung  $m/A_m$  von 2.000 durchgeführt, 15–30 Spektren wurden mit dem Datensystem VG 250/11 *on line* registriert und akkumuliert. – Die FTICR-Experimente zur Bestimmung der BDE( $Au-F$ ) wurden nach Standardmethoden durchgeführt [12].  $Au^+$  wurde in der externen Ionenquelle durch Laserdesorption/ionisation von metallischem Gold erzeugt, die Kationen in die eigentliche ICR-Zelle transferiert, in einem Magnetfeld von 7 Tesla gespeichert und nach Thermalisierung mit eingepulstem Argon in den in Schema 1 beschriebenen Ion-Molekül-Reaktionen eingesetzt. Für die diversen Selektionsschritte wurde die FERETS-Technik (FERETS = front-end-resolution enhancement using tailored sweeps) verwendet [13]. –  $AuF_3$  wurde in einem Quarzreaktor bei 1000 °C aus Golddraht und  $F_2$  hergestellt ( $p_{F_2} = 15$  bar). Da  $AuF_3$  außerordentlich hydrolyseempfindlich ist, wurden die Experimente unter extrem wasserfreien Bedingungen durchgeführt [1]. Das EI-Massenspektrum von  $AuF_3$  ist mit den beschriebenen Spektren [14] identisch. Die organischen Substrate RF wurden entweder kommerziell erworben oder nach bekannten Methoden hergestellt und gereinigt [15].
- [10] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970.
- [11] Um einen maximalen Ionenstrom sicherzustellen, wurde die Temperatur der  $AuF_3$ -Proben während der Messungen stetig erhöht (Start: 330 °C, Aufheizgeschwindigkeit: 2 K min<sup>-1</sup>). Diese Vorgehensweise stellt sicher, daß weder die Flüchtigkeit noch die Pyrolysetendenz von  $AuF_3$  die Experimente verfälschen.
- [12] a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, 93, 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 621.
- [13] R. A. Forbes, F. H. Laukien, J. Wonka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 83, 23.
- [14] a) M. J. Vasile, T. J. Richardson, F. A. Stevie, W. E. Falconer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 351; siehe auch Lit.[4a].
- [15] a) A. N. Nesmejanow; E. J. Kahn, *Chem. Ber.* **1934**, 67, 370; b) E. Gryszkiewicz-Trochimowski, A. Sporzynski, J. Wnuk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1947**, 66, 417; c) W. F. Edgell, L. Paris, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 4899.
- [16] Falls nicht anders vermerkt, wurden die thermochemischen Daten folgender Sammlung entnommen: S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, Suppl. 1.
- [17] Übersichten zur Gasphasenchemie von organischen Dikationen: a) W. Koch, H. Schwarz in *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions* (Hrsg.: P. Ausloos, S. G. Lias), Reidel, Dordrecht, **1987**, S. 413; b) W. Koch, F. Maquin, D. Stahl, H. Schwarz, *Chimia* **1985**, 39, 376; c) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321.
- [18] HRTLS = High Resolution Translational Energy Loss Spectroscopy: P. Jonathan, Z. Hermann, M. Hamadan, A. G. Brenton, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, 84, 203, zit. Lit.
- [19] K. J. van den Berg, S. Ingemann, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, 28, 527.
- [20] Zur Energetik verwandter Halogenidübertragungen siehe a) E. R. Fisher, L. S. Sunderlin, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7375; b) E. R. Fisher, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *ibid.* **1989**, 93, 7382.
- [21]  $\Delta H_f(FCO_2CH_3)$  wurde aus der Reaktion  $FCO_2CH_3 + CH_3CO_2CH_3 \rightarrow CH_3OCO_2CH_3 + CH_3COF$  abgeschätzt, von der man annehmen darf, daß sie thermoneutral verläuft [22];  $\Delta H_f(CH_3OCO^+)$  entstammt Lit.[23].
- [22] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1976**.
- [23] M. C. Blanchette, J. L. Holmes, C. E. C. A. Hop, F. P. Lossing, R. Postna, P. J. A. Rutnik, J. K. Terlouw, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7589.
- [24] Für Ion-Molekül-Reaktionen zwischen  $Au^+$  und anderen Substraten siehe a) W. L. Grady, M. M. Bursey, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, 52, 247; b) D. A. Weil, C. L. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7316; c) A. K. Chowdhury, C. L. Wilkins, *ibid.* **1987**, 109, 5336; siehe auch: d) G. J. Leggett, M. C. Davies, D. E. Jackson, S. J. B. Tandler, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5348.
- [25] Nach neuesten State-of-the-art-Berechnungen beträgt BDE( $Au-F$ ) 71 kcal mol<sup>-1</sup>: P. Schwerdtfeger, J. S. McFlatters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Mater.*, im Druck.

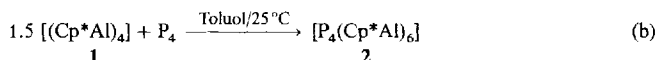
## $[P_4(Cp^*Al)_6]$ : eine Verbindung mit ungewöhnlicher $P_4Al_6$ -Käfigstruktur \*\*

Carsten Dohmeier, Hansgeorg Schnöckel\*, Christian Robl, Uwe Schneider und Reinhart Ahlrichs\*

Vor kurzem berichteten wir über Pentamethylcyclopentadienylaluminium **1**, die erste metallorganische Verbindung mit einwertigem Aluminium<sup>[1]</sup>. Von besonderem Interesse war das Assoziationsverhalten von **1** in Lösung. Es konnte gezeigt werden, daß das tetramere **1** in Solventen wie Toluol im Gleichgewicht mit monomerem  $Cp^*Al$  steht [Gl. (a)]<sup>[2]</sup>. Gelöstes  $[(Cp^*Al)_4]$  **1** ist somit eine „kontinuierliche“ Quelle für ein carbenanalogenes Alandiyl.



Wir haben zunächst die Oxidation von **1** ( $Al^I \rightarrow Al^{III}$ ) mit weißem Phosphor untersucht [Gl. (b)], da Verbindungen zwischen den schweren Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe sowohl aus bindungstheoretischen (z.B. in Mehrfachbindungs- oder Käfigsystemen<sup>[3]</sup>) als auch aus anwendungstechnischen Gründen (Halbleiter-Vorprodukte<sup>[4]</sup>) von aktuellem Interesse sind. Läßt man **1** mit  $P_4$  reagieren, so entsteht unter Spaltung des  $P_4$ -Tetraeders in vier P-Bausteine gemäß Gleichung (b) in hoher Ausbeute  $[P_4(Cp^*Al)_6]$  **2**<sup>[5]</sup>. Die Verbind-



bindung bildet leuchtend gelbe, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Rhomben, die in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich sind. NMR-spektroskopische Methoden scheiden folglich aus; eine Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup> liefert die Molekülstruktur von festem **2** (Abb. 1 und 2).

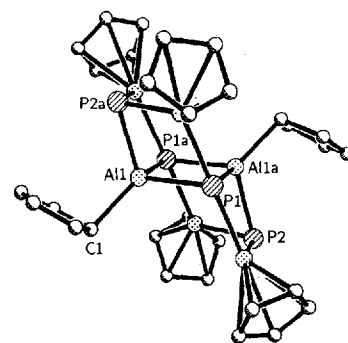


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Methylgruppen nicht abgebildet).

Es liegen zentrosymmetrische Moleküle vor, in denen fünf kantenverknüpfte  $Al_2P_2$ -Ringe ein alternierend mit Aluminium

\* Prof. Dr. H. Schnöckel, Dipl.-Chem. C. Dohmeier  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/608-4854

Prof. Dr. R. Ahlrichs, Dipl.-Chem. U. Schneider  
Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe

Priv.-Doz. Dr. C. Robl  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Für hilfreiche Diskussionen danken wir Prof. Dr. A. Schmidpeter.