

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, C_6D_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, ω -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 (CH_3) oder als starre Gruppen (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 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^[11] 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^[21]. Obwohl die Literatur reich ist an Beispielen für Goldhalogenide verschiedenster Oxidationsstufen^[1, 3], gibt es bis heute keinen experimentellen Beleg für neutrales AuF ^[4]. 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 O_2/CF_4 - oder O_2/SF_6 -Plasma entstehen^[5]. 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 AuO , AuO^+ und AuF^+ verträglich sind, und in einem größeren Übersichtsartikel^[4b] 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^[6]. 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)^[7] 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^[7, 8], daß viele dieser scheinbar nicht existenten Moleküle in der Gasphase lebensfähig sind.

Wird AuF^+ ^[9] durch Hochenergiestöße (collisional activation, CA) angeregt, so erhält man als einfach geladenes Kation nur Au^+ (Abb. 1). Ein Signal für 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^[16]) als auch mit der geringen F^+ -Detektionswahrscheinlichkeit zusammen. Dikationische Fragmente, die durch „Charge Stripping“ von AuF^+ entstehen, treten im CA-Spektrum mit geringer Intensität ebenfalls auf. Das Signal für Au^{2+} ist beträchtlich intensiver als das für AuF^{2+} , und wir vermuten, daß die kurze Lebensdauer von AuF^{2+} damit zusammenhängt, daß beim Charge Stripping ein Elektron aus der σ -Bindung von AuF^+ entfernt und somit ein schwach gebundenes Dikation erzeugt wird^[17]. Um sicherzustellen, daß bei der Elektronenstoßionisation (EI) von AuF_3

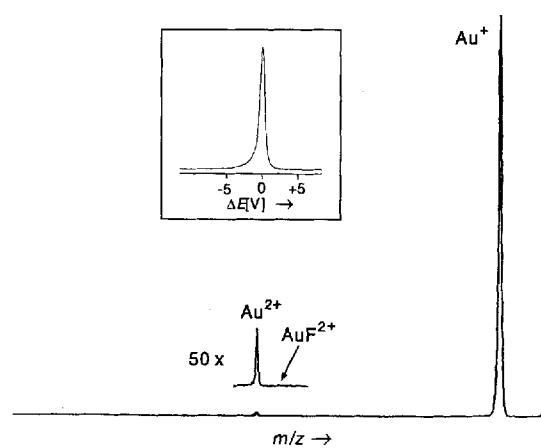


Abb. 1. CA-Massenspektrum von AuF^+ (Sauerstoff, 70% T). Der Einschub zeigt ein HRTLS-Spektrum von AuF^+ (Sauerstoff, 50% T); siehe auch Text und Lit. [9].

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

Das NR-Massenspektrum von AuF^+ (Abb. 2) enthält ein klar erkennbares „Recovery“-Signal für reionisiertes AuF. Dieses Signal belegt zum ersten Mal zweifelsfrei, daß neutrales AuF als isoliertes Molekül existiert, wie es die Theorie vorhersagt^[6] und wie es die Analyse der Emissionsspektren in Lit.^[5] wahrscheinlich macht. Aus dem Abstand der beiden Kollisionszellen und der Geschwindigkeit der Moleküle läßt sich als *untere Grenze* eine Lebensdauer von 25 μs angeben. Das NR-Spektrum wird dominiert von dem Signal für Au^+ , das vermutlich auf eine Reionisation des beim Zerfall von AuF entstehenden Au zurückzuführen ist. Ein schwaches Signal für Au^{2+} tritt ebenfalls auf. Es sollte erwähnt werden, daß auch das NR-Spektrum von AuF^- , das durch Elektronenstoßionisation von AuF_3 in Gegenwart von $\text{N}_2\text{O}^{[19]}$ entsteht, ein Recovery-Signal für AuF aufweist. Aus diesen Experimenten folgt zwingend, daß AuF als Molekül existiert und daß die Probleme neutrales Gold(I)-fluorid in Substanz herzustellen^[1], keineswegs auf eine intrinsische Instabilität der Verbindung hinweisen. Es müssen bimolekulare Prozesse sein, die die Herstellung der Verbindung in Substanz erschweren.

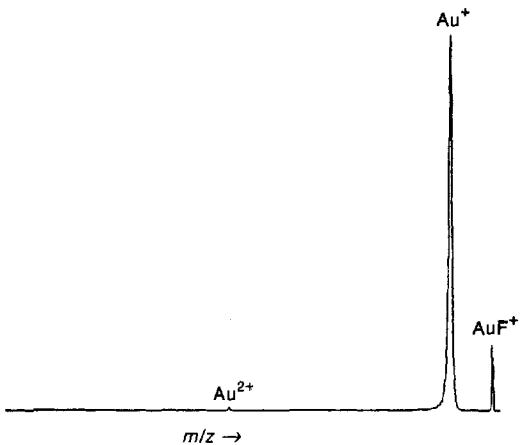
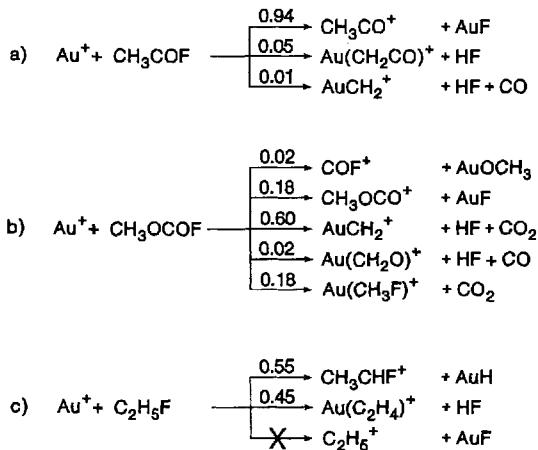


Abb. 2. NR-Massenspektrum von AuF^+ (Xenon, 85% T//Sauerstoff, 85% T).

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)^[19] thermalisierte Au⁺-Ionen in ausgewählten Ion-Molekül-Reaktionen mit organischen Substraten RF umgesetzt (Schema 1). Da der Transfer von F⁻ vermutlich ohne eine signifikante Barriere stattfindet^[20], kann bei Kenntnis der thermochemischen Daten von Au⁺, F⁻ und RF^[16] aus dem Auftreten oder dem Fehlen eines Signals für R⁺ die Ober- bzw. Untergrenze des BDE(Au-F) abgeschätzt werden.

In der Reaktion von Au^+ mit CH_3COF (Schema 1a) kennzeichnet das Signal für CH_3CO^+ den dominanten Reaktionsweg, und aus thermochemischen Gründen ist das Auftreten dieses Kations mit der Erzeugung von AuF gekoppelt. Die thermochemischen Daten dieser Reaktion ergeben als $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F})$ -Wert $> 68 \text{ kcal mol}^{-1}$. Da AuF auch in der Re-

aktion von Au^+ mit FCO_2CH_3 entsteht (Schema 1b), liegt die Untergrenze der $\text{BDE}(\text{Au}-\text{F})$ vermutlich oberhalb 73 kcal mol $^{-1}$. Da $\Delta H_f(\text{FCO}_2\text{CH}_3)$ aber nicht exakt bekannt ist^[21], ist dieser Wert weniger gesichert. Die Obergrenze der Bindungs-



Schema 1. Ion-Molekül-Reaktionen mit Au^+ .

energie läßt sich aus der Beobachtung abschätzen, daß keines der Substrate RF mit R = CH₃, C₂H₅, CFCl₂, CF₂Cl, CF₂Br, CHF₂, CF₃, *c*-C₆F₅, CH₂CH₂OH und SF₅^[24] F⁻ auf Au⁺ übertragen kann. Daraus, daß C₂H₅⁺ bei der Reaktion von C₂H₅F mit Au⁺ (Schema 2c) nicht auftritt, erhalten wir als obere Grenze BDE(Au-F) < 85 kcal mol⁻¹. Da C₂H₅⁺ auch dann nicht entsteht, wenn angeregtes Au⁺ in der Reaktion eingesetzt wird, schließen wir, daß die Obergrenze der Bindungsenergie deutlich unterhalb von 85 kcal mol⁻¹ liegt. Dieser Befund entspricht den besten theoretischen Abschätzungen^[6a, b, 25].

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

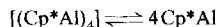
- [1] *Gmelin Handbook, Au Suppl. Vol. B1*, Springer, Berlin, 1992.
 - [2] a) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1600, 1602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544, 1546; b) F. Scherbaum, A. Grohmann, G. Müller, H. Schmidbaur, *ibid.* **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. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowman, 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 *EBEB*-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 $330\text{--}380^\circ C$ [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 pyrolyseren, wurden – um maximale Empfindlichkeit zu gewährleisten – alle Experimente bei einer mittleren Auflösung $m/\Delta m$ 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 $1000^\circ C$ 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 El-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: $330^\circ C$, Aufheizgeschwindigkeit: 2 K min^{-1}). 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. Lauken, 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. Parts, *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. Liebmam, 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. Postma, P. J. A. Ruttnik, 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. Tendler, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5348.
- [25] Nach neuesten State-of-the-art-Berechnungen beträgt BDE($Au-F$) 71 kcal mol^{-1} : P. Schwerdtfeger, J. S. McFlaters, 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 **

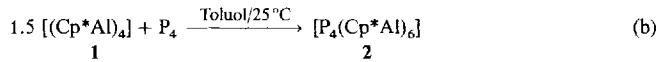
Carsten Dohmeier, Hansgeorg Schnöckel*, Christian Robl, Uwe Schneider und Reinhart Ahlrichs*

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



1

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^[3]) als auch aus anwendungstechnischen Gründen (Halbleiter-Vorprodukte^[4]) 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**^[5]. Die Verbin-



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

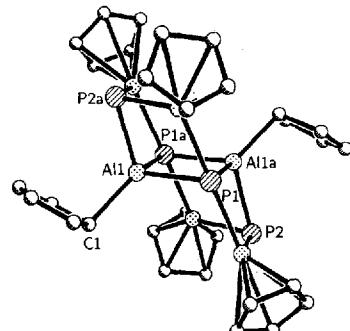


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Methylgruppen nicht abgebildet).

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.