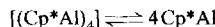


- [9] Experimentelle Details: Alle Stoßexperimente wurden mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-Viersektoren-Massenspektrometer durchgeführt, das eine *EBEB*-Konfiguration hat (*B* steht für magnetischen und *E* für elektrischen Sektor) und detailliert in Lit.[10] beschrieben ist. Die Ionenquelle wurde passiviert, indem  $F_2$  *in situ* aus  $AgF_2$  (Alfa Ventron) durch Pyrolyse erzeugt wurde. Anschließend wurde wasserfreies  $AuF_3$  bei Temperaturen von  $330$ – $380$  °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 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  $1000$  °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:  $330$  °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. 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. 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 \*\*

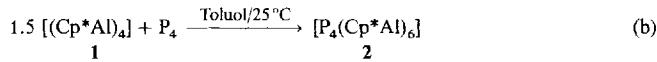
Carsten Dohmeier, Hansgeorg Schnöckel\*, Christian Robl, Uwe Schneider und Reinhart Ahlrichs\*

Vor kurzem berichteten wir über Pentamethylcyclopentadienylaluminium **1**, die erste metallorganische Verbindung mit einwertigem Aluminium<sup>[1]</sup>. 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)]<sup>[2]</sup>. 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<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 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<sup>[6]</sup> liefert die Molekülstruktur von festem **2** (Abb. 1 und 2).

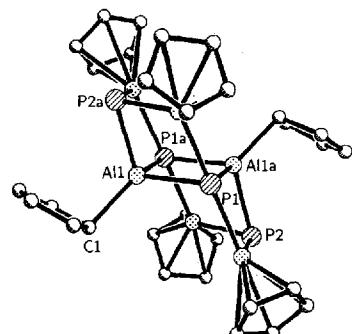


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall (Methylgruppen nicht abgebildet).

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.

und Phosphor (Abb. 2) besetztes  $P_4Al_6$ -Gerüst bilden. Es kann durch zwei flächenverknüpfte, verzerrte  $Al_4P_4$ -Würfel beschrieben werden, denen an diametralen Eckpunkten zwei P-Atome fehlen<sup>[17]</sup>.

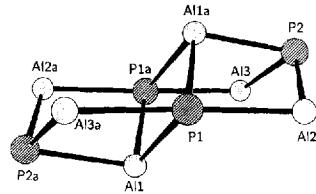


Abb. 2.  $P_4Al_6$ -Teilstruktur von kristallinem 2.

Die Al-P-Bindungslängen betragen – abhängig von der Koordinationszahl der beteiligten Atome – zwischen 231 pm (z. B. P2-Al2) und 242 pm (z. B. P1-Al1) (siehe Tabelle 1). Sie variieren damit um den Wert von 235 pm im kristallinen AlP (Zinkblendestruktur). Je nachdem, ob die Aluminiumatome zwei oder drei Phosphornachbarn haben, sind die  $Cp^*$ -Gruppen  $\eta^5$ - bzw.  $\eta^1$ -Verknüpft.  $\pi$ -artige Rückbindungen vom  $Cp^*$ -Liganden zum Aluminium stehen dabei erwartungsgemäß in Konkurrenz zur Bildung zusätzlicher Al-P-Bindungen. Die  $\sigma$ -Al-C-Bindung ist mit 205.7 pm relativ lang. Der Abstand zwischen Aluminium und den  $\pi$ -gebundenen C-Atomen liegt mit durchschnittlich 227.6 pm zwischen den Abständen in  $[(Cp^*AlCl_2)_2]$  (ca. 222 pm)<sup>[18]</sup> und  $[(Cp^*Al)_4]$  1 (233.4 pm).

Von Interesse sind auch die „nichtbindenden“ Al-Al-Abstände: fünf kurze ( $4 \times 302$  pm,  $1 \times 310$  pm) und vier lange Al-Al-Kontakte ( $2 \times 386$  pm) lassen – für erstere – bindende Wechselwirkungen vermuten (siehe unten) ( $d_{Al-Al}$  im Metall: 286 pm). Demgegenüber findet man P-P-Abstände (364–372 pm), die im Bereich von van-der-Waals-Abständen liegen.

Um die unerwarteten Bindungsverhältnisse in 2 besser zu verstehen, haben wir quantenchemische Berechnungen an der Modellverbindung  $[P_4(CpAl)_6]$  (Symmetrie  $C_{2h}$ ) 3 durchgeführt<sup>[19]</sup>.

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände und Winkel in kristallinem  $[P_4(Cp^*Al)_6]$  2, berechnete Molekülparameter von  $[P_4(CpAl)_6]$  3 (Numerierung entsprechend 2, Abb. 2) und Shared Electron Numbers (SEN) [12].

2	3	Abstand [pm]	Abstand [pm]	SEN
P1-Al1	242.2(2)	245.5	1.14	
P1-Al2	239.4(1)	236.3	1.23	
P1-Al3a	240.1(1)	236.3	1.23	
P2-Al2	231.2(2)	230.9	1.41	
P2-Al1a	236.0(1)	240.4	1.20	
P2-Al3	230.8(2)	230.9	1.41	
Al1-Al1a	310.0	319.1	0.34	
Al1-Al3a	301.6	305.5	0.33	
Al1-Al12	385.6	371.6	0.16	
P1-P1a	371.6	373.1	–	
P1-P2	364.1	365.0	–	
	Winkel [°]		Winkel [°]	
Al3a-P1-Al2	174.3(1)	179.5		
Al1a-P1-Al1	79.7(1)	81.1		
Al1-P1-Al3a	77.4(1)	78.7		
P1-Al1-P1a	100.3(1)	98.9		
P1-Al1-P2a	99.2(1)	97.4		
P1a-Al1-P2a	99.3(1)	97.4		
P2a-Al1-C1	116.8(1)	123.5		
P1-Al2-P2	101.3(1)	102.8		
Al2-P2-Al1a	80.5(1)	80.8		
Al2-P2-Al13	117.6(1)	107.0		

Die berechneten Al-P-Abstände im  $P_4Al_6$ -Käfig von 3 sind ebenfalls in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Diskrepanz zwischen letzteren und den experimentell an 2 ermittelten Werten beträgt durchweg weniger als 2 %.

Für die Bindungen im  $P_4Al_6$ -Gerüst stehen 32 Elektronen zur Verfügung: zwei aus jeder  $Cp^*Al$ -Einheit, je fünf pro P-Atom. Diese 16 Elektronenpaare ergeben neben den freien Elektronenpaaren an den dreifachkoordinierten P-Atomen gerade ein Elektronenpaar für jede der 14 Al-P-Bindungen des Gerüsts. Als kovalente Bindungen betrachtet wären die beiden vierfach koordinierten P-Atome (P1/P1a) formal einfach positiv und die beiden Al-Atome Al1 und Al1a einfach negativ geladen. An den P-Atomen würde dies eine perfekte  $3s-3p_y$ -Hybridisierung erfordern ( $y = P1-Al2$ -Richtung), die für Phosphor ungewöhnlich ist (Promotionsenergie  $3s \rightarrow 3p: 8$  eV).

Diese Modellvorstellung widerspricht der chemischen Intuition und wird durch die Analyse der Wellenfunktion nicht bestätigt. Die Mulliken-Atomladungen<sup>[10]</sup> (P1/P1a: -1.09, P2/P2a: -0.68, Al1/Al1a: +0.90, Al2/Al3/Al2a/Al3a: +0.98) und die hohe Besetzung der  $3s$ -Orbitale an P1/P1a (1.81 e) sowie an P2/P2a (1.83 e) lassen sich zwanglos so erklären: Jedes P-Atom trägt ein freies Elektronenpaar, das dominant  $s$ -Charakter hat und nur schwach in den Käfig delokalisiert ist<sup>[11]</sup>. Somit liegt eine Elektronenmangelverbindung vor, in der 12 besetzte MOs 14 Bindungen beschreiben. Dies ist auch im Einklang mit den nennenswerten Shared Electron Numbers (SENs)<sup>[12]</sup> (Tabelle 1) und damit signifikanten Bindungsbeiträgen für die „nichtbindenden“ Al-Al-Kontakte.

Um die Bindungsverhältnisse in 2 besser einordnen zu können, haben wir zum Vergleich das adamantanaloge Isomer 3' (Tabelle 2) mit quantenchemischen Methoden untersucht. Die Geometrieparameter und die SENs sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Je nach Rechenverfahren ist 3 um 30–80 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als 3'<sup>[13]</sup>.

Tabelle 2. Berechnete Molekülparameter von 3' (Symmetrie  $C_{3v}$ ).

	Abstand [pm]	SEN
P1-Al15	234.7	1.39
P2-Al15	231.0	1.47
P2-Al19	237.4	1.27
Al1...Al19	361.2	0.16
Al1...Al16	353.1	0.23
Al8...Al19	378.3	0.10
P1...P3	418.7	–
P4...P3	411.3	–

Offensichtlich führen die fehlenden oder stark geschwächten Al-Al-Wechselwirkungen in 3' zur berechneten Destabilisierung gegenüber 3. Der Energieunterschied ist jedoch nicht sehr groß, so daß mit einer thermischen Umwandlung von 2 in 2' (adamantanaloges Isomer von 2) gerechnet werden kann<sup>[14]</sup>. Interessant sind in diesem Zusammenhang die thermochromen Eigenschaften von 2, deren Deutung Gegenstand laufender Untersuchungen ist<sup>[15]</sup>.

## Experimentelles

Zur Aufnahme des Raman-Spektrums (Bruker-FRA-106 (Nd:YAG-Laser 1.06  $\mu$ )) wurde festes 2 in einem evakuierten Röhrchen eingeschmolzen. Der KBr-Preßling zur Aufnahme des IR-Spektrums (Nicolet-520-FT-IR) wurde in einer Inertgasbox hergestellt.

2: 70 mg 1 (0.43 mmol) werden in 22 mL Toluol gelöst. Die schwach gelbe Lösung wird dann bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 48 mg frisch subli-

miertem  $P_4$  (0.39 mmol) in 4 mL Toluol überschichtet. Die Reaktionslösung färbt sich innerhalb einer Stunde intensiv gelb. Nach ca. 4 d lassen sich 68 mg leuchtend gelbe, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Kristalle von **2** isolieren (87%). Sie zeigen ab 115 °C thermochromes Verhalten (gelb  $\leftrightarrow$  orange) und sublimieren bei 290 °C (Zersetzung). – FT-Raman-Spektrum [ $\text{cm}^{-1}$  (rel. Int.): 2915(10), 2855(4), 2724(1), 1600(0.5), 1533(1.5), 1456(1.5), 1426(2), 1384(2), 1038(0.5), 800(1), 679(1.5), 596(3), 557(1), 502(1), 462(0.5), 431(1.5), 383(1.5), 358(2), 348(1.5), 287(1), 241(1.5), 173(2), 141(4), 113(4). – FT-IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$  (rel. Int.): 2967(5), 2916(10), 2872(7), 2850(8), 2726(1), 1661(0.5), 1596(1), 1495(2), 1442(7), 1430(6), 1375(9), 1273(4), 1143(1), 1034(3), 940(2), 850(2), 797(3), 728(1), 657(4), 623(1), 591(3), 562(1), 489(7), 455(7), 437(9), 368(5), 318(3).

Eingegangen am 30. Juli 1993 [Z 6245]

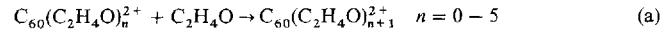
- [1] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [2] J. Gauss, U. Schneider, R. Ahlrichs, C. Dohmeier, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2402.
- [3] Siehe beispielsweise M. A. Petrie, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1309, zit. Lit.
- [4] Siehe beispielsweise A. A. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1208.
- [5] Auch bei breiter Variation des Molverhältnisses von **1** und  $P_4$  konnten neben 2 keine weiteren Produkte nachgewiesen werden.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **2**,  $C_{60}H_{60}Al_6P_4$ , triklin, Raumgruppe  $\overline{P}1$ ,  $a = 1120.74(13)$ ,  $b = 1290.80(16)$ ,  $c = 1350.99(15)$  pm,  $\alpha = 99.345(9)$ ,  $\beta = 112.699(9)$ ,  $\gamma = 111.496(9)$ °,  $V = 1569.0(3) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.161 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 588$ ,  $\mu = 2.34 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoK}\alpha$ ), 295 K, ( $\omega/2\theta$ )-Scan,  $\theta_{\text{max.}} = 25^\circ$ , Meßgeschwindigkeit  $2.93 - 14.65 \text{ Grad min}^{-1}$ , Scanbreite  $1.1^\circ$ , Siemens R3m/V-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 5981 Reflexe gemessen, davon 5554 symmetrieeinabhängige,  $R_{\text{int.}} = 0.00850$ ; M 4711 Reflexe mit  $|F| > 3\sigma_{|F|}$  als beobachtet eingestuft. Berechnungen mit SHELXTL-Plus, 303 Parameter, H-Atome geometrisch positioniert, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, numerische Absorptionskorrektur;  $R = 0.0816$ ,  $R_w = 0.0715$ ,  $R_g = 0.0572$ ,  $w = \sigma_{|F|}^{-2}$ . Extrema der abschließenden Differenzfourier-Synthese  $+0.88/-0.65 \text{ e} \times 10^{-6}$  pm $^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57696 angefordert werden.
- [7] Eine analoge Verknüpfung wird z. B. bei der doppelt zwitterionischen Verbindung  $(\text{CH}_3\text{N})_6\text{P}_4\text{F}_8$  beobachtet; M. Kubjacek, K. Utváry, *Monatsh. Chem.* **1981**, *112*, 1353.
- [8] H.-J. Koch, S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, A. Heine, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1107.
- [9] Alle Berechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE (R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165) auf IBM-RISC-6000-Workstations durchgeführt. Die Struktur von **3** wurde durch Geometrieeoptimierung auf SCF-Niveau mit an den Atomen voll optimierten Basissätzen (Al, P, C: SVP; H: DZ) (A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571) erhalten.
- [10] R. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833.
- [11] Die hier allerdings verzerrte trigonal-bipyramidal Koordination an  $\text{P}1$  und  $\text{P}1a$  entspricht der Geometrie, die nach dem VSEPR-Modell für ein Anion  $\text{PR}_4^-$  zu erwarten ist (beispielsweise K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *488*, 7).
- [12] Shared Elektron Numbers sind ein Maß für die kovalente Bindungsordnung; siehe beispielsweise C. Ehrhardt, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1976**, *42*, 33, zit. Lit.
- [13] Die SCF-Methode liefert eine Stabilisierung von **3** um ca.  $106 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dieser Wert ist vermutlich zu groß, da **3'** nur in der Symmetrie  $C_{3v}$  optimiert werden konnte und Symmetrieeinrigidierung zu einer Stabilisierung von **3'** führen kann. Daher wurden die beiden entsprechenden Isomere von  $[\text{P}_4(\text{AlCl})_6]$  (**4** und **4'**) ( $C_{2h}$  bzw.  $T_d$ ) untersucht. Die SCF-Methode liefert nur eine Stabilisierung von  $36 \text{ kJ mol}^{-1}$  für **4** im Vergleich zu **4'**. Um den Einfluß der Elektronenkorrelation auf die Stabilität abzuschätzen, wurden zusätzlich MP2-Rechnungen an diesen Modellfällen durchgeführt. Hier führt die dichtere Packung der  $C_{2h}$ -Struktur zu einem größeren Einfluß der Elektronenkorrelation und damit zu einer zusätzlichen Begünstigung von **4** um  $44 \text{ kJ mol}^{-1}$ .
- [14] Über die thermische Umwandlung zweier  $\text{P}_4\text{X}_6$ -Isomere wird im Fall von  $[\text{P}_4(\text{N}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_6]$  berichtet; O. J. Scherer, K. Andres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 571.
- [15] Anmerkung der Redaktion: Jüngst berichteten Roesky et al. über einen anderen Zugang zu  $[(\text{Cp}^*\text{Al})_4]$  sowie dessen Umsetzung mit Selen und Tellur; S. Schulz, H.-W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.

## Fulleren-Dikationen als Initiatoren für die Gasphasen-„ball-and-chain“-Polymerisation von Ethylenoxid; Kettenabbruch durch Cyclisierung \*\*

Jinru Wang, Gholamreza Javahery, Simon Petrie, Alan C. Hopkinson und Diethard K. Bohme \*

Mehrfach geladene Kationen des Buckminsterfulleren,  $C_{60}^{n+}$ , sind bemerkenswert stabil, einfach zu erzeugen (bis zu mindestens  $n = 3$ ), und in der Gasphase leicht umzusetzen<sup>[1]</sup>. Die Anzahl der Ladungen an einem Molekül kontrollieren zu können, ist einmalig und ermöglicht es, den Einfluß der Ladung auf intramolekulare Reaktionen zu erkunden. So wurde zum Beispiel die Coulomb-Abstoßung zwischen den positiven Ladungen als die treibende Kraft der  $C_{60}^{2+}$ -initiierten „ball-and-chain“-Polymerisation postuliert, durch die 1,3-Butadien von der  $C_{60}$ -Oberfläche weg in den umgebenden Raum polymerisiert<sup>[2, 3]</sup>. Ein fast exponentieller Abfall in der Polymerisationsrate wurde bei  $294 \pm 2$  K in Helium bei  $0.40 \pm 0.01$  Torr für die vorgeschlagene sequentielle Addition beobachtet, die zur Bildung einer Kette aus sechs 1,3-Butadien-Einheiten führt<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über eine zweite mögliche Eigenschaft einer solchen Polymerisation, die Terminierung durch Cyclisierung bei Kettenlängen, bei denen die Coulomb-Abstoßung schwächer ist als die einwirkenden chemischen Kräfte. Für die experimentelle Untersuchung dieser Möglichkeit wählten wir die  $C_{60}^{2+}$ -initiierte Polymerisation von Ethylenoxid, dessen Oligomere im Gegensatz zu denen von 1,3-Butadien eine ausgeprägte Cyclisierungstendenz aufweisen.

Abbildung 1 zeigt den bemerkenswerten Befund, daß sich in einer schnellen sequentiellen Additionsreaktion, in Heliumpuffergas bei 0.35 Torr und 294 K bis zu sechs Moleküle Ethylenoxid an  $C_{60}^{2+}$  anlagern [Gl. (a)]. Die Initiierungsreaktion von



$C_{60}^{2+}$  mit Ethylenoxid verläuft relativ langsam mit einer Geschwindigkeitskonstante von  $(5.3 \pm 1.6) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , was einer Reaktionseffizienz von 0.019 entspricht<sup>[4]</sup>. Die Folgeschritte der Oligomerisierung sind durch größere Geschwindigkeitskonstanten charakterisiert: der zweite Schritt ist schätzungsweise über zehnmal schneller als der erste, und mit jedem weiteren Schritt nehmen die Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor 2–3 ab (bei der Reaktion von  $C_{60}^{2+}$  mit Butadien beträgt der Faktor 3–4). Noch bemerkenswerter – und ebenfalls anders als bei der Reaktion mit Butadien – ist der Befund, daß die Additionsgeschwindigkeit von Ethylenoxid bei  $n = 5$  um einen Faktor von etwa 10 scharf abfällt. Im Gegensatz zum Dikation reagiert das Monokation von  $C_{60}$  mit Ethylenoxid nicht mit einer messbaren Geschwindigkeit ( $k \leq 3 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ).

Der langsame erste Schritt, der unter unseren Bedingungen vermutlich trimolekular und kollisionsstabilisiert abläuft (wo bei He der stabilisierende dritte Partner ist), ist nicht ungewöhnlich: Wir fanden, daß unter vergleichbaren Bedingungen auch

[\*] Prof. Dr. D. K. Bohme, J. Wang, Dr. G. Javahery, Dr. S. Petrie, Prof. Dr. A. C. Hopkinson  
Department of Chemistry and Centre for Research in Earth and Space Science  
York University  
North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)  
Telefax: Int. +416/736-5516

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert. D.K.B. dankt dem Canada Council für ein Killam Research Fellowship. H. Becker und E. Uggerud danken wir für hilfreiche Diskussionen.