

des klaren Filtrats auf ca. 10 mL werden bei 6 °C farblose Kristalle von **2b** erhalten. Ausbeute: 3.20 g (4.45 mmol, 53 %); Schmp. 187–189 °C (Zers.); ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF): δ = 2.64 (m, 36H; N-CH₃), 6.81 (m, 4H; arom. H), 6.93 (m, 8H; arom. H), 7.33 (m, 8H; arom. H); ³¹P{¹H}-NMR (101.3 MHz, [D₈]THF): δ = 89.0 (s); korrekte C,H-Analyse.

1a/1b: 2.56 g (9.93 mmol) [Cp₂Zr(H)Cl] werden in 10 mL THF digeriert und mit einer Lösung von 0.86 g (1.08 mmol) **2b** in 20 mL THF versetzt. Die erhaltene rote Suspension wird 4 d gerührt und anschließend zentrifugiert. Das klare Filtrat wird im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand in ca. 30 mL CH₂Cl₂ gelöst. Durch Dampfdiffusion von ca. 30 mL Pentan in diese Lösung werden bei Raumtemperatur innerhalb von 7 d tiefgrüne Kristalle erhalten, die mit kaltem CH₂Cl₂ gewaschen und anschließend getrocknet werden. Ausbeute: 0.24 g (1:1-Gemisch aus **1a** und **1b**, 24 %). ¹H-NMR (250 MHz, [D₈]THF): δ = –3.99 (s, AsZr-H von **1b**), –3.85 (d, ²J(P,H) = 29.5 Hz, PZr-H von **1a**), 6.00 (s, C₆H₅), 6.80 (m, arom. H), 7.00 (m, arom. H), 7.43 (m, arom. H); ³¹P-NMR (101.3 MHz, [D₈]THF): δ = 252.0 (q, ²J(P,H) = 29.5 Hz, **1a**); ESI-MS (CH₂Cl₂/CHCl₃): m/z (%): 920.4 [**1a** – BPh₄[–]] (100), 964.1 [**1b** – BPh₄[–]] (100).

Eingegangen am 7. September 2001 [Z17868]

- [1] M. Driess, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3677.
- [2] Übersicht: D. Röttger, G. Erker, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 812; I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M.-M. Rohmer, J. Devemy, A. Gunale, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 294.
- [3] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141.
- [4] M. Driess, C. Monsé, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3684.
- [5] M. Driess, R. Barmeyer, C. Monsé, K. Merz, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2366; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2308.
- [6] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 253; A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 226.
- [7] Kristallstrukturanalysen: Jeweils ein Kristall von **1a/1b** und **2b** wurde in einem perfluorierten Öl auf einem Glasfaden montiert und im Kaltgasstrom gemessen. Die Intensitätsdaten wurden mit einem Bruker-AXS-Flächenzähler (MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, ω-Scan) bei –70 °C gemessen. **2b** (C₄₀H₆₄AsBN₄OP₂): monoklin, P2₁/n, a = 13.146(3), b = 11.818(2), c = 27.833(6) Å, β = 98.87(3)°, V = 4269(1) Å³, Z = 4, μ = 0.909 mm^{–1}, Datensammlung von 13928 Intensitäten (2θ_{max} = 50°), 6311 unabhängige, 3909 beobachtet (F_o > 4σ(F_o)), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS97), Verfeinerung gegen F² mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL97) (460 Parameter). Die Lage der H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell isotrop berücksichtigt. R1 = 0.066, wR2 (alle Daten) = 0.1921. **1a/b** (C₆₄H₆₄As_{0.58}BP_{0.42}Zr₄): monoklin, C2/c, a = 25.498(3), b = 13.283(2), c = 18.193(2) Å, β = 120.404(3)°, V = 5314(1) Å³, Z = 4, μ = 1.174 mm^{–1}, Datensammlung von 8100 Intensitäten (2θ_{max} = 58.62°), 5396 unabhängige, 3052 beobachtet (F_o > 4σ(F_o)), Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS97), Verfeinerung gegen F² mit allen gemessenen Reflexen (SHELXL97) (276 Parameter). Verfeinerung der Pentelatome mit den Besetzungsfaktoren 0.21 für P und 0.29 für As. Die Positionen der verbrückenden H-Atome am Zr-Zentrum wurden ermittelt und isotrop verfeinert; die restlichen H-Atome wurden berechnet und nach dem Reitermodell isotrop berücksichtigt. R1 = 0.0606, wR2 (alle Daten) = 0.1803. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-170097 (**2b**) und CCDC-170098 (**1a/1b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] S. F. Gamper, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 601.
- [9] H. H. Karsch, E. Witt, F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2242.

- [10] Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBO-MOLE durchgeführt: M. Häser, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 104. Die Coulomb-Potentiale stammen von Darstellungen der Elektronendichte in einem Hilfsbasissatz: K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 282. Für die N-, P- und As-Atome wurden TZVP- (A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829), für die Brücken-H-Atome TZP- (A. Schäfer, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *98*, 2571) und für die C- und H-Atome der Cp-Liganden SVP-Basissätze verwendet. Die Zr-Atome wurden in einem effektiven Kernpotential für 28 Elektronen mit einem Valenzbasissatz auf TZP-Niveau berücksichtigt, um auch skalare relativistische Effekte zu erfassen: D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123. Die Austauschkorrelationsenergie wurde durch gradientenkorrigierte Beschreibungen (BP86) nach Becke und Perdew abgeschätzt: A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [11] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 272.

Gold-Xenon-Komplexe**

Thomas Drews, Stefan Seidel und Konrad Seppelt*

Die kürzliche gelungene Isolierung einer Metall-Xenon-Verbindung, [AuXe₄]²⁺([Sb₂F₁₁][–])₂ **1**,^[1] wirft eine Reihe von Fragen auf. Das Salz entsteht, wenn man eine Lösung von Au²⁺ in HF/SbF₅ in eine Xenonatmosphäre bringt. Bei hohem SbF₅-Gehalt (ca. 0.5 mol in 1 mol HF) bildet sich **1** in zwei kristallographisch unterschiedlichen Modifikationen: in einer triklinen^[1] und seltener in einer tetragonalen Modifikation. Beide unterscheiden sich nur bezüglich der Kation-Anion-Wechselwirkungen. In der triklinen Modifikation liegt ein ausgeprägt kurzer Au···F-Abstand (Au–F12 267.1(4) pm) vor, der das [AuXe₄]²⁺-Quadrat zu einer quadratischen Pyramide ergänzt (Abbildung 1a). In der tetragonalen Modifikation sind die Abstände dagegen größer (Au–F10 292.8(7) pm; Abbildung 1b). Die ESR-Spektren der Reaktionslösungen sind komplex und hängen vom Xe-Druck und von der Temperatur ab – dies ist ein erster Hinweis darauf, dass in Lösung Produktgemische vorliegen.

Es stellt sich die Frage, ob bei der Ligandensubstitution an Au²⁺ durch Xe außer [AuXe₄]²⁺ auch die Zwischenprodukte [AuXe_n]²⁺ (n < 4) auftreten. Von den vielen Parametern, die man bei diesen Experimenten variieren kann, sind der Xe-Druck und die Säurestärke der HF/SbF₅-Lösung die wichtigsten. Die Bedeutung des Xe-Drucks ist offensichtlich, die der HF/SbF₅-Säurestärke kommt dadurch zustande, dass F[–] oder [SbF₆][–] mit abnehmender Acidität Xe substituieren können. So lässt sich aus Lösungen mit HF/SbF₅ ≈ 2:1 nach Ab-

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, T. Drews, Dipl.-Chem. S. Seidel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-838-53310
E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

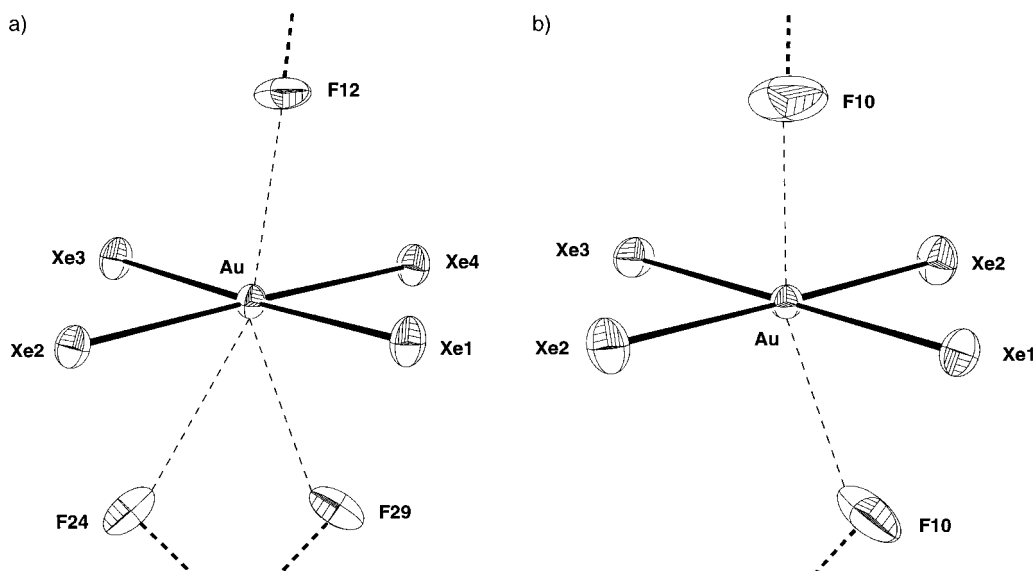


Abbildung 1. Das $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ -Ion und seine nähere Fluor-Umgebung in den beiden kristallographisch unterschiedlichen Modifikation (ORTEP-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). a) Triklone Modifikation; Bindungslängen [pm]: Au-Xe1 273.30(6), Au-Xe2 274.98(5), Au-Xe3 277.79(6), Au-Xe4 274.56(5), Au-F12 267.1(4), Au-F24 315.3(4), Au-F29 295.0(4). b) Tetragonale Modifikation; Bindungslängen [pm]: Au-Xe1 273.7(1), Au-Xe2 275.9(1), Au-Xe3 267.0(1), Au-F10 292.8(7).

pumpen von überschüssigem Xe bei -78°C *cis*- $[\text{AuXe}_2]^{2+}([\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-)_2$ **2** in Form violett-schwarzer Kristalle isolieren, die wie die Kristalle von **1** dichroitisch sind. Die Struktur im Kristall ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Das Au-Zentrum ist aufgrund der Koordination durch zwei F-Atome des $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Ions quadratisch-planar koordiniert. Die Au-Xe-Bindungslängen sind mit 265.8(1) und 267.1(1) pm etwas kürzer als in den $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ -Ionen, und auch die

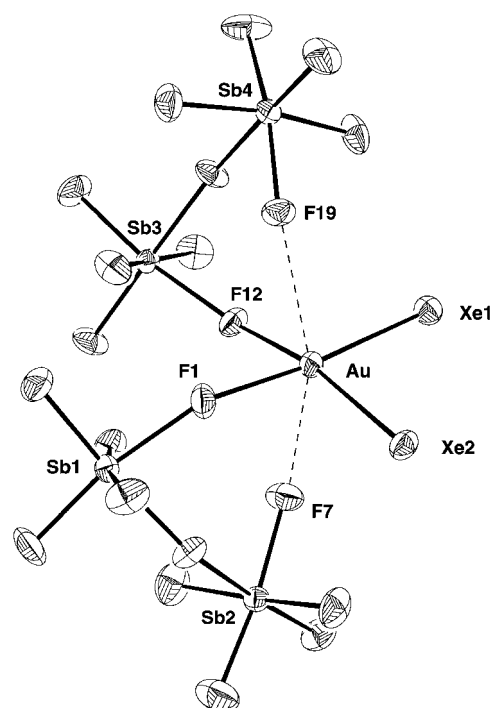


Abbildung 2. Struktur von **2** (ORTEP-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [pm]: Au-Xe1 265.8(1), Au-Xe2 267.1(1), Au-F1 218.1(4), Au-F12 223.8(4).

Au...F-Abstände sind mit 218.1(4) und 223.8(4) pm verhältnismäßig klein. **2** ist thermisch etwas stabiler als **1** und neigt weniger zu Xe-Abgabe.

Das *trans*- $[\text{AuXe}_2]^{2+}$ -Ion konnte als $[\text{SbF}_6]^-$ -Salz ebenfalls erhalten werden. *trans*- $[\text{AuXe}_2]^{2+}([\text{SbF}_6]^-)_2$ **3** wurde nicht wie **1** und **2** durch Reaktion von AuF_3 mit Xe in HF/ SbF_5 hergestellt, sondern durch Oxidation von fein verteiltem Gold in HF/ SbF_5 mit XeF_2 bei Xe-Überdruck. **3** bildet ockerfarbene, thermisch sehr instabile Kristalle; die Struktur im Kristall ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Der Au-Xe-Abstand ist mit 270.9(1) pm etwas größer als in **2**, und das Au-Zentrum ist aufgrund der Koordination durch zwei F-Atome der $[\text{SbF}_6]^-$ -Ionen auch hier

quadratisch-planar koordiniert. Die Au...F-Abstände von 215.9(6) pm sind wegen der höheren Basizität von $[\text{SbF}_6]^-$ gegenüber $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ deutlich kleiner als in **2**. Dass **3** thermisch weniger stabil ist als **2**, liegt möglicherweise am Anion: Generell sind $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ -Salze schwacher Basen stabiler als die entsprechenden $[\text{SbF}_6]^-$ -Salze. Die intensive Raman-Bande bei 121 cm^{-1} wird der symmetrischen AuXe_2 -Valenzschwingung zugeordnet. Offensichtlich übt Xenon als Ligand einen

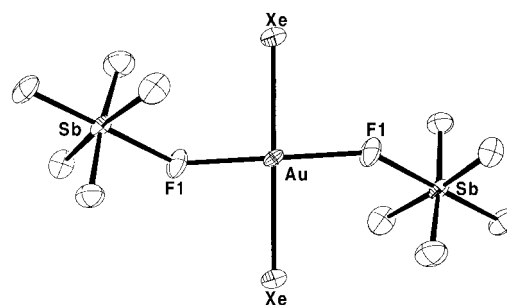


Abbildung 3. Struktur von **3** (ORTEP-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [pm]: Au-Xe 270.9(1), Au-F1 215.9(6), Sb-F1 198.6(6).

stärkeren *trans*-Effekt aus als F^- . Damit wird klar, dass beim Abbau von AuXe_4^{2+} *cis*- AuXe_2^{2+} entsteht, beim Abbau von *trans*- AuXe_2^{2+} dagegen $\text{Au}^{2+} \cdot \text{HF}_x$ und Xenon.

Wird bei der Synthese nur wenig Xe eingesetzt, lassen sich grüne, stabile Kristalle isolieren, die sich bei Feuchtigkeitsausschluss bis knapp unterhalb der Raumtemperatur nicht zersetzen. Eine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass ein zweikerniger Au-Xe-Komplex mit dem Z-förmigen $[\text{Xe-Au-F-Au-Xe}]^{3+}$ -Ion vorliegt (Abbildung 4). Wegen der zusätzlichen Fluor-Koordination durch die Anionen bildet sich auch hier eine quadratisch-planare Struktur. Die F1-Au-Bindungslän-

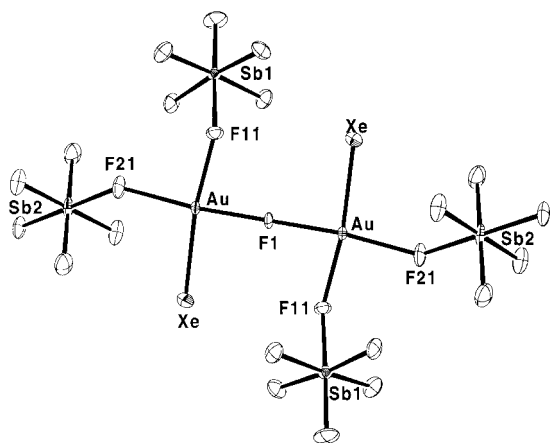


Abbildung 4. Struktur des $[\text{Xe-Au-F-Au-Xe}]^{3+}$ -Ions mit seiner Anionen-Umgebung in $[\text{Au}_2\text{Xe}_2\text{F}]^{3+}[\text{SbF}_6]^-$ **4** (ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [pm]: AuXe 264.7(1), Au-F1 204.5(2), Au-F11 216.6(4), Au-F21 218.9(4), Sb1-F11 194.0(4), Sb2-F21 193.7(4).

gen sind mit 204.5(2) pm sehr kurz. Ab-initio-MP2-Rechnungen zufolge sollte dieser zweikernige Au-Komplex diamagnetisch sein.^[2] Die intensiven Raman-Banden bei 153 und 101 cm^{-1} werden den AuXe-Valenzschwingungen zugeordnet. Damit fehlt in der Reihe $[\text{AuXe}_n]^{2+}$ ($n = 1-4$) nur noch eine Verbindung mit $n = 3$.

Es stellt sich die Frage, warum ausgerechnet das in der Komplexchemie eher seltene Au^{2+} -Ion so bereitwillig Komplexe mit Xenon bildet, die Au^+ -, Au^{3+} - und Au^{5+} -Ionen dagegen nicht. Die stabile Au^+ -Verbindung $[\text{AuXe}]^+$ wurde zwar massenspektrometrisch nachgewiesen,^[3] unsere Versuche, die Au^{2+} -Xe-Komplexe zu reduzieren, scheiterten aber bislang. Dagegen gelang es uns, einen Au^{3+} -Xe-Komplex aus einer etwas schwächer sauren Lösung ($\text{HF/SbF}_5 \approx 5:1$) zu isolieren. Die dabei gebildeten ockerfarbenen Kristalle sind sehr stabil, und die Kristallstruktur ist in Abbildung 5 wiedergegeben. Das Au-Zentrum ist von zwei *trans*-ständigen Xe-Atomen und zwei F-Atomen quadratisch-planar umgeben.

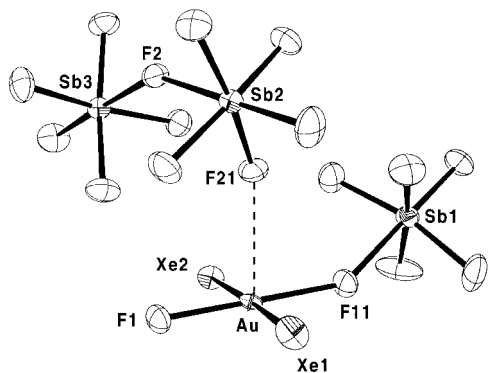


Abbildung 5. Struktur von *trans*- $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ **5** (ORTEP-Darstellung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [pm]: Au-Xe1 259.3(1), Au-Xe2 261.9(1), Au-F1 187.8(3), Au-F11 198.1(3), Sb1-F11 206.6(4), Sb2-F21 205.1(4), Au...F21 264.46(5).

Die Oxidationsstufe +3 für Au ergibt sich nicht nur aus der Stöchiometrie (bei der Einkristallstrukturanalyse könnten schließlich unentdeckte H-Atome das Ergebnis verfälschen), sondern auch aus den Bindungslängen: Die Au^{3+} -Xe-Ab-

stände sind mit 259.3(1) und 261.9(1) pm deutlich kleiner als in den Au^{2+} -Xe-Komplexen, und auch die Au-F-Abstände weisen mit 187.8(3) und 198.1(3) pm typische Werte für Au^{3+} auf (vgl. AuF_3 ^[4]).

Die Synthese von Au-Kr-Komplexen gelang bisher nicht. Rechnungen für die Reaktion $[\text{AuXe}_2]^{2+} + 2\text{Kr} \rightarrow [\text{AuKr}_2]^{2+} + 2\text{Xe}$ mit relativistisch korrigierten Basissätzen auf MP2-Niveau ergaben positive Reaktionsenthalpien von ca. 40 kcal mol^{-1} . Da die Au-Xe-Komplexe an der Grenze der thermodynamischen Stabilität liegen, ist die Prognose für die erfolgreiche Synthese von Au-Kr-Komplexen eher schlecht.

Weitere Fragen sind, warum von allen Metallen ausgerechnet Au als Zentralatom bei Xe-Komplexen fungiert und ob es möglich ist, Xe-Komplexe aus anderen Lösungsmittelsystemen als HF/SbF_5 , z. B. Alkanen, zu isolieren. Der Vorteil des HF/SbF_5 -Systems besteht darin, dass durch die Acidifizierung des ohnehin extrem sauren HF die Bildung von F^- und HF_2^- soweit unterdrückt wird, dass diese Spezies nicht mehr mit Xe als Ligand konkurrieren.

Experimentelles

1: 250 mg (0.98 mmol) AuF_3 und 6.8 g (31 mmol) SbF_5 werden unter Feuchtigkeitsausschluss (Handschuhbox, <0.1 ppm H_2O) in ein Polyperfluorethen-Perfluorvinylether-Copolymerisat (PFA)-Reaktionsgefäß mit 12 mm Innendurchmesser gegeben; an einer stählernen Hochvakuumapparatur werden 1.4 g (70 mmol) wasserfreies HF einkondensiert. Es wird auf Raumtemperatur erwärmt und gut durchmischt, wobei sich AuF_3 nur geringfügig in HF/SbF_5 löst. In das auf -196°C gekühlte Gefäß werden an der Hochvakuumapparatur 1.2 g (9 mmol) Xe kondensiert, und das Rohr wird abgeschmolzen. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur (Vorsicht: Überdruck!) entsteht eine dunkelrote Lösung, aus der beim langsamen Abkühlen auf -40°C schwarzrote oder hellbraune, dichroitische Einkristalle kristallisieren. Raman-Spektrum (1064 nm, -120°C , fest, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 710$ (4), 697 (5), 681sh, 673 (41), 658 (14), 646 (8), 627 (4), 614 (9), 603 (6), 384 (6), 307 (8), 293 (8), 229 (9), 129 (100).

Kristallstrukturanalyse der tetragonalen Modifikation von **1** (für die trikline Modifikation siehe Lit. [1]): Mit einer Spezialapparatur wird ein geeigneter Kristall auf ein Bruker-Smart-CCD-1000-TM-Diffraktometer montiert und vermessen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator). Raumgruppe $P4_2,2$ (Nr. 96), $a = 944.1(1)$, $c = 2763.1(5)$ pm, $V = 2463.1 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $T = -100^\circ\text{C}$, $Z = 4$, 1800 Schichten wurden in ω -Abständen von 0.3° mit 10 s/Schicht gemessen, 9616 gemessene, 2531 unabhängige Reflexe, 143 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.031$, $wR_2 = 0.060$. Absorptionskorrektur durch Angleich symmetriegleicher Reflexe (SADABS). Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELX.^[5]

2: Eine Probe von **1** wird auf -78°C gekühlt, und überschüssiges Xe wird an der Hochvakuumapparatur abgepumpt. Die Probe wird abgeschmolzen und auf 5°C erwärmt; dabei beobachtet man eine Gasentwicklung. Beim langsamen Abkühlen der Lösung auf -30°C scheiden sich schwarze, nadelförmige Einkristalle ab. Kristallstrukturanalyse wie für **1** beschrieben; Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 23), $a = 1451.9(3)$, $b = 780.9(1)$, $c = 1857.2(3)$ pm, $V = 2105.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $T = -100^\circ\text{C}$, $Z = 4$, 26556 gemessene, 6445 unabhängige Reflexe, 263 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.027$, $wR_2 = 0.054$.

3: 140 mg (0.71 mmol) feinverteiltes Goldpulver (hergestellt durch Reduktion einer HAuCl_4 -Lösung mit SO_2) werden mit 383 mg (1.92 mmol) HF, 1.04 g (4.8 mmol) SbF_5 und 120 mg (0.71 mmol) XeF_2 in ein PFA-Reaktionsgefäß eingewogen; anschließend wird Xe einkondensiert, sodass sich bei Raumtemperatur ein Druck von etwa 10 bar einstellt. Das Goldpulver löst sich sehr langsam und nicht vollständig in der zunächst orangefarbenen Lösung. Nach Abkühlen auf 0°C für 12 Stunden erhält man eine violette Lösung, aus der bei -35°C ockerfarbenedes **3** kristallisiert. Raman-Spektrum (1064 nm, -120°C , fest, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 749$ (10), 732 (50), 717 (10), 694 (4), 675 (55), 646 (40), 589 (10), 577 (10), 483 (15), 380 (10), 272 (10), 204 (10), 121 (100). Kristallstrukturanalyse wie für **1** beschrieben; Raumgruppe $P\bar{1}$

(Nr. 2), $a = 560.5(3)$, $b = 730.6(4)$, $c = 807.5(3)$ pm, $\alpha = 90.99(2)^\circ$, $\beta = 91.24(2)^\circ$, $\gamma = 97.90(1)^\circ$, $V = 327.42 \times 10^6$ pm³, $T = -100^\circ\text{C}$, $Z = 1$, 5067 gemessene, 1942 unabhängige Reflexe, 80 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.050$, $wR_2 = 0.133$.

4: 160 mg (0.8 mmol) feinverteiltes Gold, 137.3 mg (0.81 mmol) XeF₂, 200.4 mg (10.2 mmol) HF und 1.48 g (6.8 mmol) SbF₅ werden in ein PFA-Reaktionsgefäß gegeben; anschließend wird Xe einkondensiert. Die anfänglich grüne Lösung (Xe₂⁺) wird bei Raumtemperatur schnell rotbraun. Durch Zugabe von HF wird bis zu einem Stoffmengenverhältnis HF/SbF₅ 5:1 verdünnt, wobei eine starke Gasentwicklung eintritt und die Farbe nach orange umschlägt. Nach 12 h Abkühlen bis 5 °C entsteht eine violette Lösung, aus der bei -35 °C grüne Kristalle von **4** kristallisieren; außerdem werden kleine Mengen Xe-freier Au-Verbindungen gebildet. Raman-Spektrum (1064 nm, -120 °C, fest, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 750$ (3), 687 (5), 671 (100), 659 (20), 525 (5), 499 (3), 300 (10), 281 (4), 228 (4), 153 (30), 101 (30). Kristallstrukturanalyse wie für **1** beschrieben; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 661.6(1)$, $b = 852.8(1)$, $c = 925.1(1)$ pm, $\alpha = 72.44(1)^\circ$, $\beta = 79.27(1)^\circ$, $\gamma = 67.93(1)^\circ$, $V = 459.6 \times 10^6$ pm³, $T = -100^\circ\text{C}$, $Z = 1$, 5695 gemessene, 2768 unabhängige Reflexe, 122 Parameter, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.030$, $wR_2 = 0.066$.

5: 140 mg (0.71 mmol) Au, 120 mg (0.71 mmol) XeF₂, 1.0 g (4.6 mmol) SbF₅ und 500 mg (25 mmol) HF werden mit ca. 12 bar Xe wie für **3** beschrieben umgesetzt; erwärmt wird nur bis -10 °C. Es entsteht eine violette Lösung, aus der bei -35 °C schwarzes **1** und ockerfarbenes **5** kristallisiert. Kristallstrukturanalyse wie für **1** beschrieben; Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 795.2(1)$, $b = 995.9(2)$, $c = 2206.8(4)$ pm, $\beta = 97.11(1)^\circ$, $V = 1734.3 \times$

10^6 pm³, $T = -100^\circ\text{C}$, $Z = 4$, 21402 gemessene, 5292 unabhängige Reflexe, $R(F \geq 4\sigma(F)) = 0.030$, $wR_2 = 0.055$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-412112 (**1**), -412108 (**2**), -412106 (**3**), -412107 (**4**) und -412109 (**5**) angefordert werden.

Eingegangen am 1. Oktober 2001 [Z18003]

- [1] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, 290, 117–118.
- [2] Gaussian 94 (Revision E.2), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciolowski, B. B. Stefanov, N. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Brinkley, D. J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1994**.
- [3] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusak, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 624–632.
- [4] F. U. B. Einstein, P. R. Rao, J. Trotter, N. Bartlett, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 478–482.
- [5] G. Sheldrick, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**; SHELXL-93, Universität Göttingen, **1993**.