

- [4] Anfangs stellten wir 4 aus 3,4-Furandicarbonsäuredimethylester und Acetylendicarbonsäuredimethylester in einer Sechsstufensynthese dar (P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200). Später wandten wir die ergiebige Vierstufensynthese, ausgehend vom Diels-Alder-Addukt von Furan und Maleinsäureanhydrid an (C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *ibid.* 63 (1980) 1149). Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Zwischenprodukts 7-Oxabicyclo[2.2.1]heptan-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester bestätigte, daß es in all-*exo*-Konfiguration vorliegt (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse).
- [5] Die Darstellung von 1,4:5,8-Diepoxy-1,4,5,8-tetrahydroanthracen aus 1,2,4,5-Tetrabrombenzol und Furan sowie die chromatographische Isolierung erfolgten nach einer freundlicher Weise von Prof. Dr. H. Hart zur Verfügung gestellten detaillierten Arbeitsvorschrift (persönliche Mitteilung, 1986), die einige wesentliche Zusatzinformationen zu der bereits veröffentlichten (H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357) enthält. Wir schlossen auf das Vorliegen des *syn*-Isomers 5 über die Röntgenstrukturanalysen einer zu 5 isomeren Verbindung. Obwohl sich die von uns erhaltenen Kristalldaten (F. H. Kohnke, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse) vollständig von denen unterscheiden, die in der oben genannten Veröffentlichung von Hart et al. für das *anti*-Isomer von 5 angegeben sind, zeigten die Daten doch, daß die Kristalle ausschließlich Moleküle mit *anti*-Struktur enthalten. Diese beiden Kristallstrukturen müssen also verschiedenen Kristallmodifikationen (Polymorphie) entsprechen.
- [6] Diese Prinzipien nutzten andere (siehe beispielsweise D. J. Cram, *Science* 219 (1983) 1177; H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1979; D. J. Cram, K. D. Stewart, I. Goldberg, K. N. Trueblood, *ibid.* 107 (1985) 2574) bei der Synthese von Hohlraum-Molekülen. – Ein Beispiel für ein Molekül, das ähnlich wie 8 „kragenartige“ Struktur hat, ist Cucurbituril; es kann leicht aus Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd hergestellt werden (W. A. Freeman, M. L. Mock, N.-Y. Shih, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1416). Cucurbituril bildet Wirt-Gast-Komplexe in Lösung (W. C. Mock, N.-Y. Shih, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3618; 51 (1986) 4440) und katalysiert 1,3-dipolare Cycloadditionen (W. L. Mock, T. A. Mirra, J. P. Wepsiec, T. L. Manimaran, *ibid.* 48 (1983) 3619).
- [7] Mit der Röntgenstrukturanalyse von 6a (Abb. 1) wurde nicht nur die Stereochemie von 6 nachgewiesen, sondern auch gezeigt, daß Anthracen die dienophile Doppelbindung von 6 bevorzugt von der *exo*-Seite her angreift. Dies legt nahe, daß das 1:2-Addukt aus 5 und Anthracen (H. Hart, N. Raja, M. A. Meador, D. L. Ward, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4357) *exo-exo*-Konfiguration hat.
- [8] Aufgrund des negativen Aktivierungsvolumens wird die Diels-Alder-Reaktion durch Druckerhöhung beschleunigt (kürzlich erschienene Übersicht: N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47). Wir danken Prof. S. V. Ley (Imperial College, London), der unsere Bedenken, diese Methode anzuwenden, zerstreute, und Dr. N. S. Isaacs (SERC High Pressure Service Facility, Universität von Reading), der uns bei der Darstellung von 8 half.
- [9] Obwohl intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit flexiblen Trienen im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht wurden (neuere Übersicht: E. Ciganek, *Org. React.* 32 (1984) 1), gilt dies nicht für sehr starre Moleküle mit Dien- und Dienophil-Einheiten.
- [10] P.-A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1979. 4533; Y. Bessière, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 232.
- [11] A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. H. A. Stibbard, P.-A. Carrupt, P. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1983) 2095; J.-M. Tornare, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 2195.
- [12] Nicolet-R3m-Diffraktometer,  $\omega$ -Scans,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator). Ein Kristall der Verbindung 8 wurde unter Chloroform in ein Lindemann-Kapillarröhrchen eingeschmolzen, das so auseinandergezogen wurde, daß der Kristall im Lösungsmitteldampf verblieb; eine numerische Absorptionskorrektur wurde durchgeführt. Beide Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und anisotrop verfeinert; die *R*-Werte sind, insbesondere bei 8, infolge starker Unordnung durch eingeschlossene Lösungsmittel hoch. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) unter Angabe der Autoren und des Literaturzitats angefordert werden.
- [13] Das Monoaddukt 6 ist instabil und polymerisiert. Daher bevorzugten wir die Synthese von 8 über das Bisaddukt 7, das bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Lichtausschluß einige Monate ohne Zersetzung gelagert werden kann.
- [14] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende Elementaranalysen und passende spektroskopische Daten. Wir sind Herrn P. R. Ashton für EI- und FAB-Massenspektren (Spektrometer: Kratos MS80RF) und Dr. C. M. Spencer für Hochfeld-NMR-Spektren (Spektrometer: Bruker WH400) sehr dankbar. Ferner danken wir Dr. A. D. McNaught (The Royal Society of Chemistry, London) für seine Hinweise zur Benennung dieser neuen Verbindungen mit Trivialnamen und systematischen Namen.

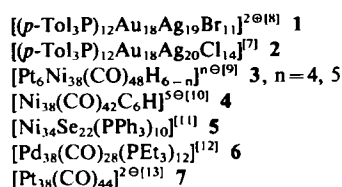
- [15] Siehe beispielsweise R. O. Angus, Jr., R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 373; L. L. Miller, A. D. Thomas, C. L. Wilkins, D. A. Weil, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 661.
- [16] Siehe beispielsweise G. A. Russell, N. K. Suleman, H. Iwamura, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1560; E. Lipczynska-Kochany, H. Iwamura, *Chem. Lett.* 1982, 1075; C. S. Wilcox, L. M. Greer, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1865.
- [17] Diese Clathratbildung erklärt den augenblicklichen Verlust von Chloroform und das Kollabieren der Kristalle bei ihrer Entfernung aus der Mutterlauge.
- [18] Einige ausgezeichnete Übersichtsartikel zu diesem Thema findet man in: W. H. Watson (Hrsg.): *Stereochemistry and Reactivity of Systems containing  $\pi$ -Electrons*, Verlag Chemie International, Deerfield Beach, FL, USA 1983.

## Cluster aus Clustern: Struktur des 37atomigen Clusters $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ und eine neuartige Serie von Superclustern aus eckenverknüpften Ikosaedern\*\*

Von Boon K. Teo\*, M. C. Hong, Hong Zhang und D. B. Huang

Das Verständnis von Bildung und Eigenschaften kleiner Metallaggregate oder Cluster ist eine Vorbedingung für weitere technische Fortschritte – von der Lösung von Materialproblemen in der Mikroelektronik<sup>[1-3]</sup> bis zur gezielten Katalyse<sup>[4]</sup> in der chemischen Industrie. Synthese und Strukturaufklärung von Metallclustern können nicht nur dazu beitragen, die wichtige Frage nach dem Zusammenhang zwischen metallischem Verhalten und Partikelgröße<sup>[5]</sup> zu beantworten, sondern ebnen darüber hinaus auch den Weg für die Entwicklung neuer Materialien mit außergewöhnlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften.

Kürzlich haben wir einen 25-<sup>[6]</sup> und einen 38atomigen<sup>[7]</sup> Gold-Silber-Cluster synthetisiert und strukturell charakterisiert. Im folgenden berichten wir nun über einen neuen Cluster aus 37 Atomen, die Titelverbindung 1<sup>[8]</sup>, die bei der Reaktion einer Mischung aus *p*-Tol<sub>3</sub>P, Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AgAsF<sub>6</sub> und HBr mit NaBH<sub>4</sub> in Ethanol als AsF<sub>6</sub>-Salz entsteht (Tol = Toly). 1 ist der zweitgrößte, bisher strukturell charakterisierte Au-Ag-Cluster (übertrifft wird er nur von 2<sup>[7]</sup>). Andere Beispiele für Metallcluster ähnlicher Größe sind 3-7<sup>[9-13]</sup>.



Das  $[\text{P}_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]$ -Grundgerüst des Clusters 1, das eine nahezu ideale  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie hat, ist in Abbildung 1a dargestellt. Der Cluster enthält zwei Typen von Au-Atomen: 12 befinden sich auf der Oberfläche und 6 im Inneren. Die 12 Tri(*p*-toly)phosphan-Liganden sind an die 12 äußeren Au-Atome gebunden, und die 11 Bromid-Liganden (6 zweifach-überbrückend, 4 dreifach-überbrückend und 1 endständig) sind an die Ag-Atome koordiniert.

\* Prof. Dr. B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang  
Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago  
P.O. Box 4348, Chicago, IL 60680 (USA)

\*\* Diese Arbeit wurde zum Teil vom Petroleum Research Fund (No. 18873-AC3) der American Chemical Society gefördert. B. K. T. dankt der University of Illinois at Chicago für einen Campus Research Board Award sowie für die teilweise Förderung dieser Arbeit durch Starthilfsmittel.

Die Metall-Metall-Abstände folgen dem Trend Au-Au (2.66–3.20 Å)  $\approx$  Au-Ag (2.73–3.01 Å) < Ag-Ag (2.79–3.34 Å); Abstände in diesen Bereichen werden als Bindungen akzeptiert. Es gibt vier Gruppen von Ag-Ag-Abständen: 2.79–2.94 Å für nicht überbrückte, 2.98–3.26 Å für zweifach- und 3.04–3.34 Å für dreifach-überbrückte

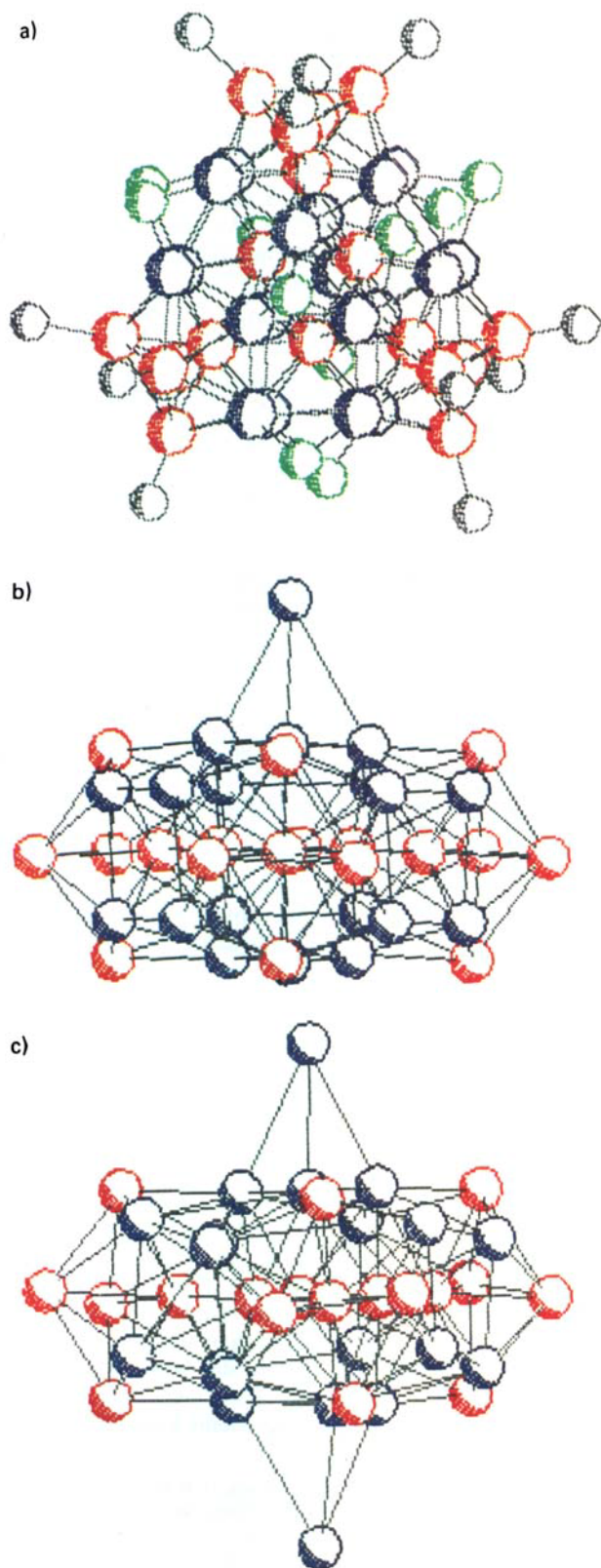


Abb. 1. a) Das  $[P_{12}Au_{18}Ag_{19}Br_{11}]$ -Grundgerüst des 37atomigen Clusters 1; Au (rot), Ag (blau), Br (grün), P (schwarz). b) Seitenansichten des Metallgerüsts von 1 und c) von 2; Au (rot), Ag (blau).

Ag–Ag-Bindungen. Die Ag...Ag-Abstände des apicalen Ag-Atoms (siehe Abb. 1b) sind länger (3.73–3.82 Å). Die Längen der Bindungen von Ag zum terminalen sowie zu den zweifach- und dreifach-überbrückenden Bromid-Liganden betragen 2.39 Å bzw. liegen in den Bereichen 2.52–2.60 bzw. 2.62–2.81 Å.

Die Struktur des Clusters 1 kann auf mehrere Arten beschrieben werden. Die naheliegendste Beschreibung basiert auf einer dichten Packung der Metallatome (Abb. 2). Man stelle sich eine zweidimensionale dichte Packung von 12 Au-Atomen unter Bildung eines  $v_2$ - und dreier  $v_1$ -Dreiecke mit gemeinsamen Ecken vor<sup>[14]</sup>. Oberhalb und unterhalb der drei kleinen Dreiecke befinden sich sechs Au-Atome. Dadurch werden die kleineren Dreiecke zu trigonalen Bipyramiden. Oberhalb des zentralen (großen) Dreiecks befinden sich vier Ag-Atome in tetraedrischer ( $v_2$ ) Anordnung. Unterhalb dieses Dreiecks liegen drei Ag-Atome in Form eines  $v_2$ -Tetraeders, dem eine Ecke fehlt. Auf den drei Außenkanten befinden sich 12 Ag-Atome (nicht dichtest gepackt) – 6 davon liegen oberhalb und 6 unterhalb der Ebene mit den 12 Au-Atomen.

Der 37atomige Cluster 1 (Abb. 1b) lässt sich auch vom Cluster 2 mit 38 Atomen (Abb. 1c) ableiten, indem man eines der beiden apicalen  $Ag^+$ -Ionen entfernt. Das Grundgerüst von 1 und 2 kann näherungsweise als Dreifachschicht aus 36 Atomen beschrieben werden. Genauer gesagt entsteht der Cluster 1 durch Ersatz einer der beiden apicalen  $AgX_4$ -Einheiten ( $X$ =Halogen) des Clusters 2 durch eine  $\mu_3$ -X-Gruppe. Handelt es sich bei 2 um eine neutrale Spezies, so sollte 1 ein Dikation sein, da der Ersatz von  $[AgX_4]^{1+}$  durch  $X^-$  die Ladung um 2 verringert. Wir nehmen an, daß das 36atomige Clustergrundgerüst von diesem formalen Ersatz nicht beeinflusst wird.

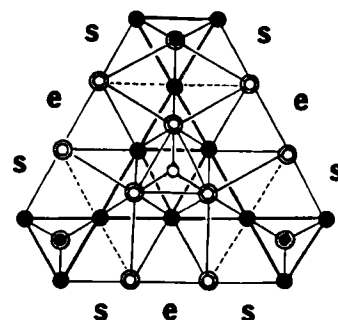


Abb. 2. Schematische Darstellung der dichten Packung des Metallgerüsts des 37atomigen Clusters 1; Au ●, 2Au ○, Ag ○, 2Ag ○. s=gestaffelt, e=ekliptisch.

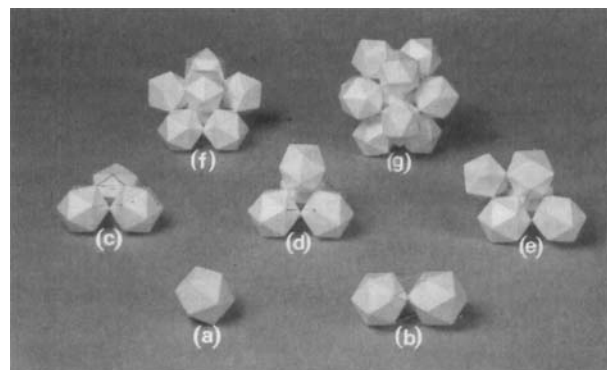


Abb. 3. Supercluster  $s_n$  aus n eckenverknüpften Ikosaedern (Anzahl der Atome in Klammern): a)  $s_1$  (13); b)  $s_2$  (25); c)  $s_3$  (36); d)  $s_4$  (46); e)  $s_5$  (56); f)  $s_7$  (76); g)  $s_{12}$  (127).

Als besonders interessante Variante können die Cluster aus 25<sup>[6]</sup>, 37 (1) und 38 Atomen (2)<sup>[7]</sup> auch als aus 13atomigen, ikosaedrischen Clustereinheiten aufgebaut betrachtet werden, die im Zentrum des Ikosaeders ein Metallatom enthalten (Abb. 3a). Demnach besteht der 25atomige Cluster aus zwei eckenverknüpften Ikosaedern ( $2 \times 13 - 1 = 25$ , Abb. 3b). Die Cluster 1 und 2 aus 37 bzw. 38 Atomen sind aus drei cyclisch angeordneten, eckenverknüpften Ikosaedern ( $3 \times 13 - 3 = 36$ , Abb. 3c) mit einem bzw. zwei „Dachatomen“ aufgebaut. Diese Betrachtungsweise eröffnet neue Wege zu größeren Metallclustern durch Fusion kleiner Clustereinheiten. Wir schlagen für die resultierenden Cluster die Bezeichnung Supercluster vor. Wir sagen beispielsweise voraus, daß die Anzahl der Atome eines Superclusters aus eckenverknüpften Ikosaedern (mit einem Metallatom im Zentrum) gegeben ist durch  $13n - e$  ( $n$  = Anzahl der Clustereinheiten,  $e$  = Anzahl der Kanten des Polyeders, das von den Zentren der ikosaedrischen Clustereinheiten gebildet wird). Tetraedrische, trigonal-bipyramidale und pentagonal-bipyramidale Anordnungen von eckenverknüpften Ikosaedern bestehen folglich aus  $4 \times 13 - 6 = 46$ ,  $5 \times 13 - 9 = 56$  bzw.  $7 \times 13 - 15 = 76$  Atomen (siehe Abb. 3d-f). Eine Ausnahme von dieser Regel ist der Supercluster mit  $I_h$ -Symmetrie, der aus 12 Ikosaedern (mit jeweils einem Metallatom im Zentrum) aufgebaut ist. Diese Metallatome bilden ein Ikosaeder ( $e = 30$ ); folglich hat das Gebilde 30 gemeinsame Ecken. In diesem Fall wird der ikosaedrische Hohlraum mit einem Atom gefüllt ( $12 \times 13 - 30 + 1 = 127$ , Abb. 3g). Stereochemische Betrachtungen zeigen, daß andere Werte für  $n$  ( $n < 13$ ) nicht günstig sind.

Nach unserer Ansicht könnten die Vorstellung von Clustern aus Clustern im allgemeinen und die Struktur der 25-, 37- und 38atomigen Cluster im besonderen einen neuen Weg zu neuartigen vielatomigen Superclustern weisen, und zwar durch Zusammenbau kleinerer Clustereinheiten über gemeinsame Ecken, Kanten und Flächen und/oder durch dichte Packung<sup>[15, 16]</sup>.

Eingegangen am 16. März,  
ergänzt am 18. Mai 1987 [Z 2144]

- [1] Ein interessanter historischer Abriß der Mikroelektronik befindet sich in T. R. Reid: *The Chip*, Simon and Schuster, New York 1984, S. 195.
- [2] a) F. L. Carter (Hrsg.): *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York 1982; b) F. L. Carter, NRL Memo. Rep. 4717 (1982).
- [3] T. J. Marks, C. W. Dirk, K. F. Schoch, Jr., J. W. Lyding in [2a], S. 195; S. Etamad, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 443.
- [4] J. H. Sinfelt in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis, Science, and Technology*, Vol. 1, Springer, New York 1981, S. 257; J. H. Sinfelt, *Chem. Eng. News* 50 (1972) 18; *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 15; *Catal. Rev. Sci. Eng.* 9 (1974) 147; W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 1; V. Ponc, *Adv. Catal.* 32 (1983) 149; L. Gucci, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 13; P. B. Venuto, E. T. Habid, Jr.: *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979; J. Scott: *Zeolite Technology and Applications*, *Recent Advances, Chemical Technology Review* No. 170, Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ 1980; J. W. Ward in B. E. Leach (Hrsg.): *Applied Industrial Catalysis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 271.
- [5] R. P. Messmer, S. K. Knudson, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 1396; C. Y. Yang, K. H. Johnson, D. R. Salahub, J. Kaspar, R. P. Messmer, *ibid.* 24 (1981) 5673; R. C. Baetzold, M. G. Mason, J. F. Hamilton, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 366; R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* 17 (1962) 975; A. Kawabata, R. Kubo, *ibid.* 21 (1966) 1765; R. Monot, C. Narbel, J.-P. Borel, *Nuovo Cimento B* 19 (1974) 253; J.-P. Borel, J.-L. Millet, *J. Phys. (Orsay, Fr.) C2* 1977, 115; W. D. Knight, *ibid.* 1977, 109; R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1086; P. Yee, W. D. Knight, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 3261; G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* 95 (1983) 706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 674; T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6511; E. A. Rohlfing, D. M. Cox, A. Kaldor, *Chem. Phys. Lett.* 99 (1983) 161; R. E. Benfield, P. P. Edwards,

- A. M. Stacy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 525; D. C. Johnson, R. E. Benfield, P. P. Edwards, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *Nature (London)* 314 (1985) 231; B. K. Teo, F. J. DiSalvo, J. V. Waszczak, G. Longoni, A. Ceriotti, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2262; M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* 20 (1971) 161; J. J. Burton, *Cat. Rev. Sci. Eng.* 9 (1974) 209; M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* 24 (1975) 645; M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* 40 (1979) 48; M. R. Hoare, P. Pal, *Nature (Phys. Sci.) (London)* 236 (1972) 35; *Nature (London)* 230 (1971) 5; J. J. Burton, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1970) 594; *Nature (London)* 229 (1971) 335.
- [6] B. K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2224.
  - [7] B. K. Teo, M. C. Hong, H. Zhang, D. B. Huang, unveröffentlicht; siehe auch *Chem. Eng. News* 65 (1987) Nr. 2, S. 21.
  - [8] 1 (AsF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> bildet dunkelrote Prismen; Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 24.647(10)$ ,  $b = 26.218(8)$ ,  $c = 30.309(12)$  Å;  $\alpha = 77.87(2)$ ,  $\beta = 81.92(4)$ ,  $\gamma = 65.94(4)$ ;  $V = 17452(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, CuK $\alpha$ -Strahlung, direkte Methoden, 12984 unabhängige Reflexe ( $1^\circ < 2\theta < 75^\circ$ ) mit  $I > 5\sigma(I)$ ; Metallatome anisotrop verfeinert,  $R_1 = 0.092$ . 1 wurde hier versuchsweise als Dikation formuliert. Bisher konnte die Gesamtladung jedoch noch nicht endgültig ermittelt werden.
  - [9] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* 97 (1985) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 697.
  - [10] A. Ceriotti, A. Fait, G. Longoni, G. Piro, F. Demartin, M. Manassero, N. Masciocchi, M. Sansoni, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 8091.
  - [11] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* 97 (1985) 993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 993.
  - [12] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218.
  - [13] A. Ceriotti, P. Chini, G. Longoni, D. M. Washecheck, M. A. Murphy, L. F. Dahl, unveröffentlicht.
  - [14] B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4545; N. J. A. Sloane, B. K. Teo, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 6520; B. K. Teo, N. J. A. Sloane, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2315; B. K. Teo, *ibid.* 23 (1984) 1251; B. K. Teo, G. Longoni, F. R. K. Chung, *ibid.* 23 (1984) 1257; B. K. Teo, *ibid.* 24 (1985) 1627, 4209.
  - [15] Kürzlich haben G. Schmid und N. Klein (*Angew. Chem.* 98 (1986) 910; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 922) ihre rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und Röntgen-Pulverdiagramme durch (M<sub>13</sub>)<sub>13</sub> und (M<sub>13</sub>)<sub>25</sub> erklärt. Der Unterschied zwischen diesem und unserem Konzept besteht darin, daß Schmid und Klein den Aufbau von Superclustern aus annähernd kugelförmigen M<sub>13</sub>-Kuboktaedern postulieren und dabei zu folgender Serie kommen (Anzahl der Cluster in Klammern): [2]  $2 \times 13 = 26$ , [3]  $3 \times 13 = 39$ , ..., [13]  $13 \times 13 = 169$ ,  $[\infty] 13 \times 13 \times 13 \times \dots$ . Wir dagegen nehmen an, daß die Supercluster aus eckenverknüpften Ikosaedern aufgebaut sind: [2]  $2 \times 13 - 1 = 25$ , [3]  $3 \times 13 - 3 = 36$ , ..., [12]  $12 \times 13 - 30 + 1 = 127$ , ..., Zur Überprüfung dieser Vorstellungen müssen die beiden Serien synthetisiert und durch Röntgen-Strukturanalyse identifiziert werden.
  - [16] Supercluster mit ikosaedrischer Symmetrie finden sich auch in der Natur (z. B. Viren). Siehe z. B.: E. D. DeRobertis, E. M. F. DeRobertis: *Cell and Molecular Biology*, 7. Aufl., Saunders College, Philadelphia, PA 1980, S. 119.

## Iodphosphoniumsalze mit ungewöhnlichen Eigenschaften und eine Strukturalternative für Halogenphosphorane\*\*

Von Wolf-Walther du Mont\*, Michael Bätcher, Siegfried Pohl und Wolfgang Saak

Die Halogenierung tertiärer Phosphane liefert Dihalogenphosphorane, die in kondensierter Phase je nach Substitutionsmuster am Phosphoratom als Moleküle mit trigonal-bipyramidaler Substituentenanordnung A oder als Halogenphosphoniumhalogenide B vorliegen (Abb. 1)<sup>[1]</sup>. Im Fall der Diiodphosphorane stützen sich Strukturvor schläge oder das Postulieren von Gleichgewichten wie (a) im wesentlichen auf Leitfähigkeitsmessungen<sup>[2, 3]</sup>. Iodphosphonium-Ionen sind isoelektronisch mit den Phos-

\* Prof. Dr. W.-W. du Mont, Dipl.-Chem. M. Bätcher, Prof. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak  
Fachbereich Chemie der Universität  
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, D-2900 Oldenburg

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