

stall von **5** keine Packungseffekte auftreten, kann die hier bestimmte Propenid-Struktur als die Konfiguration eines ungestörten (onium-stabilisierten) Allyl-Anions betrachtet werden. Auf einen Vergleich mit der Vielzahl theoretischer Berechnungen von Allylsystemen^[16] soll erst in einem geeigneten größeren Rahmen eingegangen werden.

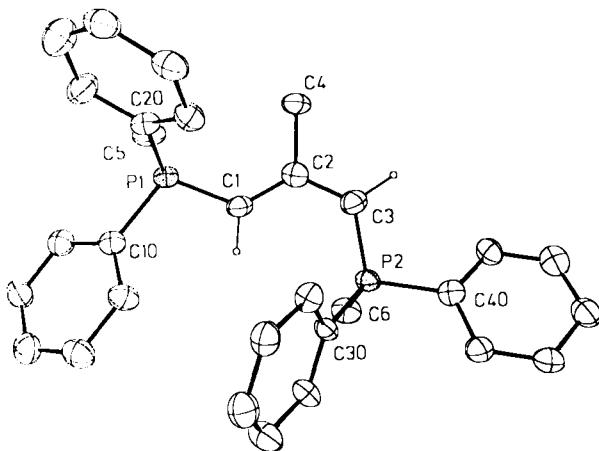


Abb. 1. Struktur des Kations von **5** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; nur die Wasserstoffatome an C1/C3 sind gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.393(5), C2-C3 1.389(5), C2-C4 1.511(5), P1-C1 1.725(4), P2-C3 1.725(3), P1-C5 1.800(4), P2-C6 1.805(4), P1-C10 1.800(3), P1-C20 1.814(3), P2-C30 1.799(3), P2-C40 1.802(3); C1-C2-C3 124.8(3), C1-C2-C4 120.4(3), C3-C2-C4 114.8(3), P1-C1-C2 128.4(3), P2-C3-C2 125.9(3). Die maximale Abweichung von der besten Ebene durch P1, P2, C1, C2, C3, C4 resultiert mit 0.09 Å für C1. Iodid-Kontakte sind > 3.8 Å.

Experimentelles

Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren wurden bei 270.05, 67.80 bzw. 161.83 MHz aufgenommen.

2a, b: 2.0 g (4.7 mmol) **1** werden in 50 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 10 g (0.91 mmol) *t*BuOK 12 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen der flüchtigen Komponenten bleibt die Mischung der beiden Isomere als farbloses, viskoses Öl zurück (1.9 g, 95%). ³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): **2a**: δ = -13.5, -30.7 (AB, ⁴J(PC) = 5.7 Hz); **2b**: δ = -17.1, -27.2 (AB, ⁴J(PC) = 2.8 Hz). ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): **2a**: δ = 26.6 (dd, *J*(PC) = 10.27, 6.36 Hz, CH₃), 36.0 (dd, *J*(PC) = 24.94, 16.14 Hz, CH₂), 151.7 (dd, *J*(PC) = 25.9, 7.8 Hz, =CP), 138.4 (A-Teil eines AXX'-Systems, *N* = 17.6 Hz, =CC₂); **2b**: δ = 20.9 (dd, *J*(PC) = 24.9, 8.3 Hz, CH₃), 42.2 (dd, *J*(PC) = 16.1, 6.3 Hz, CH₂), 150.1 (dd, *J*(PC) = 26.4, 6.85 Hz, =CP), 138.2 (A-Teil eines AXX'-Systems, *N* = 15.16 Hz, =CC₂). 3: siehe [9].

4: 2.0 g (4.7 mmol) **1** und 0.38 mL (1.26 g, 4.7 mmol) CH₃I₂ werden in 50 mL CH₂Cl₂ 2 d unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet (1.8 g, 56%). *Fp* = 215 °C (Zers.). ³¹P{¹H}-NMR ([D₆] DMSO): δ = 13.2 (s). ¹³C{¹H}-NMR ([D₆] DMSO): δ = 13.27 (t, *J*(PC) = 40.0 Hz, PCP), 26.89 (AA'-Teil eines AA' XX'-Systems, *N* = 50.36 Hz, CCH₂P), 126.27 (t, *J*(PC) = 10.3 Hz, =CH₂), 127.98 (t, *J*(PC) = 26.7 Hz, =CC₂), ein Satz Phenyl-C-Resonanzsignale. ¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 4.8 (A₂A'₂'-Teil eines A₂A'₂XX'-Systems, *J*(PH) = 14.65 Hz, 4H, CCH₂P), 5.9 (t, *J*(PH) = 15.26 Hz, 2H, PCH₂P), 6.0 (br. s, 2H, =CH₂), 7.6-8.0 (m, 20 H, Ph).

5: Eine Suspension von 1.0 g (1.41 mmol) **3** in 100 mL Tetrahydrofuran wird auf -40 °C gekühlt und mit einer Lösung von 0.20 g (1.41 mmol) Et₃P=CHMe in 10 mL Tetrahydrofuran versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Toluol/Acetonitril kristallisiert (0.4 g Et₄PI). Das Filtrat wird konzentriert und der ölige Rückstand aus Benzol/Hexan kristallisiert (0.70 g, 87%). *Fp* = 174 °C. ³¹P{¹H}-NMR (CD₃CN, 25 °C): δ = 7.89, 7.18 (s); ³¹P{¹H}-NMR (C₆D₅NO₂, 25 °C): δ = 6.07, 5.50; Koaleszenztemperatur (bei 161.83 MHz): 369 K (96 °C). ¹³C{¹H}-NMR (CD₃CN, -35 °C): δ = 10.93 (d, *J*(PC) = 63.1 Hz, PMe), 13.13 (d, *J*(PC) = 62.6 Hz, PMe), 25.8 (dd, *J*(PC) = 18.6, 8.3 Hz, MeC), 56.7 (dd, *J*(PC) = 118.6, 8.6, PCH), 58.5 (dd, *J*(PC) = 106.4, 17.8 Hz, PCH), 167.6 (dd, *J*(PC) = 6.86, 5.33 Hz, CMe), zwei Sätze Phenyl-C-Resonanzsignale. ¹H-NMR (C₆D₅NO₂, 150 °C): δ = 1.98 (s, MeC), 2.33 (d, *J*(PH) = 12.9 Hz, PMe), 3.51 (br. s, PCH), äquivalente Phenyl-H-Resonanzsignale.

Eingegangen am 22. Juni 1989 [Z 3410]

CAS-Registry-Nummern:

1, 120658-80-2; **2a**, 123775-75-7; **2b**, 123775-76-8; **3**, 120883-37-6; **4**, 123775-77-9; **5**, 123775-78-0; **6**, 123775-79-1; CH₂I₂, 75-11-6; Et₃P=CHMe, 17847-85-7.

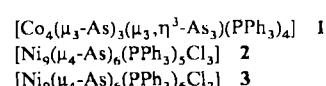
- [1] J. March: *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York 1985; R. H. DeWolfe, W. G. Young in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Alkenes*, Wiley-Interscience, New York 1964, S. 681 ff.
- [2] C. Elschenbroich, A. Salzer: *Organometallics*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989, S. 280 ff. Phosphoniopropenid-Komplexe: H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
- [3] G. Fraenkel, W. R. Winchester, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3794 (aktuellste Veröffentlichung, mit Literaturübersicht); M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; S. Bywater, D. J. Worsfold, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 229; W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353.
- [4] H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Chem. Ber.* 113 (1980) 902; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Zimmer-Gasser, B. Milewski-Mahrila, *ibid.* 114 (1981) 608; H. Schmidbaur, U. Deschler, B. Milewski-Mahrila, *ibid.* 115 (1982) 3290.
- [5] H. Schmidbaur, A. Schier, B. Milewski-Mahrila, U. Schubert, *Chem. Ber.* 115 (1982) 722; H. Schmidbaur, A. Schier, D. Neugebauer, *ibid.* 116 (1983) 2173.
- [6] H. Schmidbaur, A. Schier, C. M. F. Frazão, G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 976; H. Schmidbaur, C. Krüger, J. Jeong, A. Schier, D. L. Wilkinson, G. Müller, *New J. Chem.* 13 (1989) 341, zit. Lit.
- [7] U. Schubert, C. Kappenstein, B. Milewski-Mahrila, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3070.
- [8] H. Schmidbaur, W. Malisch, D. W. H. Rankin, *Chem. Ber.* 104 (1971) 145.
- [9] H. Schmidbaur, C. Paschalidis, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* 122 (1989) 1851.
- [10] L. Horner, I. Ertel, H.-D. Ruprecht, O. Belowski, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1582.
- [11] H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 604.
- [12] H. J. Bestmann, *Chem. Ber.* 95 (1962) 58.
- [13] F. A. Cotton: *Chemical Applications of Group Theory*, Wiley-Interscience, New York 1963, S. 156 ff.
- [14] a) G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* 92 (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 411; b) G. Boche, *Top. Curr. Chem.* 146 (1988) 7.
- [15] Kristallstrukturdaten von **5** (C₁₀H₃₁IP₂, *M* = 580.43): monoklin, Raumgruppe *P2₁/n*, *a* = 10.018(1), *b* = 15.522(2), *c* = 17.937(2) Å, *β* = 101.22(1)°, *V* = 2735.9 Å³, *Z* = 4, *ρ*_{per.} = 1.409 g cm⁻³, *μ*(MoK_α) = 12.9 cm⁻¹, *T* = -50 °C. 4757 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.028), 4110 „beobachtet“ mit *F*₀ = 4.0x(*F*₀). [(sinθ/λ)_{max}] = 0.595, *hkl*: +11, +18, +21, MoK_α-Strahlung, *λ* = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, Syntex-P₂-Diffraktometer]. Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86), *R*(*R_e) = 0.032 (0.036), *w* = 1/*σ*²(*F*₀); (anisotrop, *H* konstant, SHELX-76). *Δρ*_{fin}(max/min) = 0.55/-0.41 e Å⁻³. - Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54221, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.*
- [16] L. Radom in E. Bunzel, T. Durst (Hrsg.): *Comprehensive Carbocation Chemistry, Part C*, Elsevier, Amsterdam 1987, Kap. 1.

Pd-Cluster mit As und PPh₃ als Liganden; die Strukturen von [Pd₉As₆(PPh₃)₈], [Pd₂(As₂)(PPh₃)₄] und [Pd₂₀As₁₂(PPh₃)₁₂] **

Von Dieter Fenske*, Holm Fleischer und Claudia Persau

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei Reaktionen von PhAs(SiMe₃)₂ mit [MCl₂(PPh₃)₂] (M = Co, Ni) beobachtet man bereits bei Raumtemperatur unter Spaltung der As-C-Bindung die Bildung von Me₃SiCl und den Clusterverbindungen **1**–**3** mit Co₄-Tetraeder bzw.

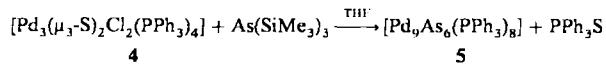


[*] Prof. Dr. D. Fenske, Dipl.-Chem. H. Fleischer, Dipl.-Chem. C. Persau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße, Gebäude-Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Degussa AG gefördert.

kubisch-innenzentrierten Ni₉-Clustern^[11]. Wir haben nun versucht, analoge Pd-Komplexe zu synthetisieren.

Dazu setzten wir den dreikernigen Cluster **4** in Tetrahydrofuran mit Tris(trimethylsilyl)arsan um^[2]. Nach kurzer Zeit bildete sich eine tiefbraune Lösung, aus der nach Über- schichten mit Heptan schwarze Kristalle von **5** kristallisierten. Als zweites Reaktionsprodukt konnte PPh_3S nachgewiesen werden.



Das IR-Spektrum des diamagnetischen **5** entspricht bis auf kleine Bandenverschiebungen den Spektren anderer PPh_3 -substituierter Cluster und ist daher wenig aussagekräftig. Die Röntgenstrukturanalyse von **5**^[3] ergab einen innenzentrierten Pd_8 -Würfel mit dreizähliger Symmetriearchse (Abb. 1).

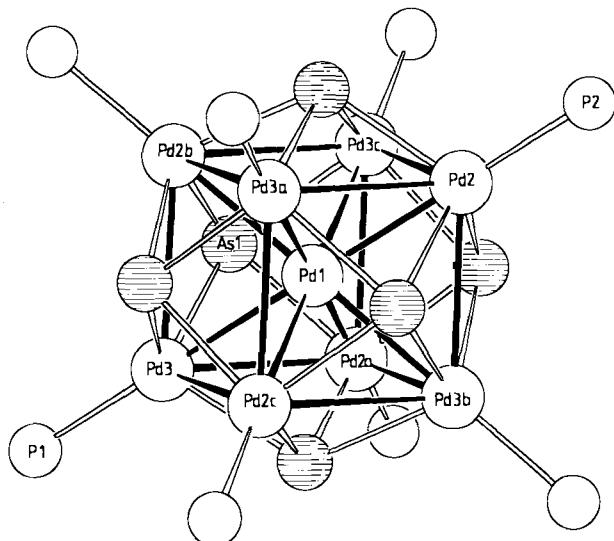


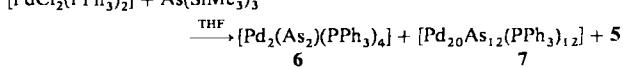
Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne Phenylgruppen). Wichtige Abstände [pm] (± 0.2 pm) und Winkel [$^\circ$] ($\pm 0.05^\circ$): Pd1-Pd2 268.0, Pd1-Pd3 270.5, Pd2-Pd3a 310.9, Pd1-As1 270.4, Pd3-As1 248.7, Pd-P 230.5; Pd3a-Pd2-Pd3b 90.0, As1-Pd1-Pd2 125.26, As1-Pd1-Pd3 54.74 Pd2-Pd1-Pd3 180.0, Pd1-Pd2-P2 180.0.

Die Pd-Atome an den Würfelsecken sind jeweils verzerrt tetraedrisch von drei μ_4 -As-Atomen und dem Phosphoratom eines PPh_3 -Liganden koordiniert, und die Abstände zwischen ihnen sind etwa 41 pm länger als die zwischen ihnen und dem zentralen Pd1. Damit ähneln die Bindungsverhältnisse denen im Nickelcluster 2^[1b], nur daß die vergleichbaren Abstände dort etwa 30 pm kürzer sind. Die Abstände zwischen den μ_4 -As-Atomen und den Pd-Atomen des Würfels sind mit 247.5–248.7 pm nur 22 pm kürzer als die zwischen ihnen und dem interstitiellen Pd-Atom. Für dieses zentrale Pd-Atom ergibt sich eine Koordinationszahl von 14, da es von den Pd- und den As-Atomen nahezu gleich weit entfernt ist.

5 enthält mit 124 Valenzelektronen (VE) nur zwei Elektronen mehr, als die 18-Elektronenregel für innenzentrierte Würfel voraussagt. Die Elektronenabzählregel nach *Mingos* et al. ($VE = 12n_s + \Delta_i$)¹⁴¹ ergibt für diesen Clustertyp ($n_s = 8$; $\Delta_i = 18$ oder 24) 114 bzw. 120 Valenzelektronen und damit eine beträchtliche Abweichung zu der tatsächlichen Valenzelektronenzahl.

Weitere Cluster, die als Ausschnitte aus kubisch-raumzentrierten Metallstrukturen aufgefaßt werden können, sind beispielsweise $[\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8]^{15+}$, $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4+}$ und $[\text{Rh}_{16}(\text{CO})_{26}]^{2+}$.

Setzt man statt 4 den Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ mit $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ in THF um, können nach ca. zwei Wochen aus der Reaktionslösung dunkelgelbe Kristalle von 6 isoliert werden. Eine Kristallstrukturanalyse^[3] ergab, daß in 6 zwei



Pd(PPh₃)₂-Einheiten über eine μ_2, η^2 -As₂-Brücke zu einer „Butterfly“-Struktur verbunden sind (Abb. 2). Der As-As-Abstand ähnelt dem in Komplexen wie [Co₂As₂(CO)₆].

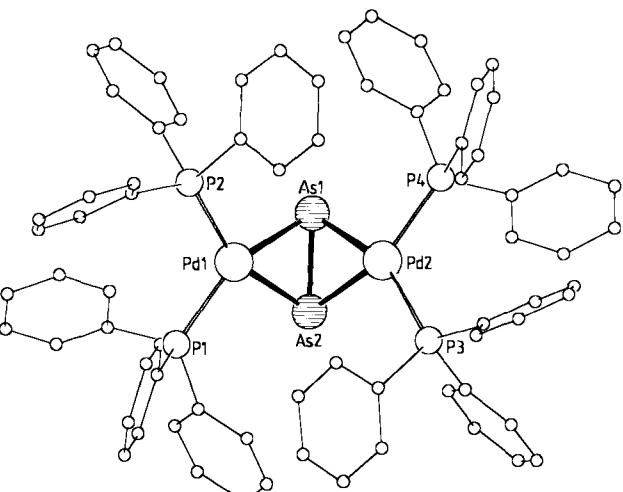


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] (± 0.1 pm) und -winkel [$^\circ$] ($\pm 0.1^\circ$): Pd1-As1 252.2, Pd1-As2 245.5, Pd2-As1 245.8, Pd2-As2 251.5, As1-As2 227.4, Pd-P 232.8, As1-Pd1-As2 54.3, As1-Pd2-As2 54.4, Pd1-As1-Pd2 88.1, Pd1-As2-Pd2 88.3, P1-Pd1-P2 111.1, P3-Pd2-P4 110.9.

[Co₂(As₂)₂(CO)₅(PPPh₃)], [Cp₂M₂(CO)₄As₂] (M = Mo, W) und [Cp₂[‡]Mn₂(CO)₄As₂]^[7]. Bei Anwendung der üblichen Abzählregeln resultieren für **6** 32 Valenzelektronen. In Einklang damit findet man einen nichtbindenden Pd-Pd-Abstand von 346 pm.

Die Bildung von **6** ist nicht überraschend, da z. B. bei der Umsetzung von $[(R_2PCH_2CH_2PR_2)NiCl_2]$ mit $P(SiMe_3)_3$ ebenfalls ein zweikerniger Komplex mit einem verbrückenden E_2 -Liganden entsteht^[8]. Nach der Abtrennung von **6** wird das Filtrat eingedampft, der Rückstand in Toluol gelöst und mit Heptan überschichtet. Innerhalb weniger Tage kristallisiert ein Gemisch aus **5** und schwarzen Kristallen des diamagnetischen Pd_{20} -Clusters **7**. Die Kristallstrukturanalyse^[31] zeigt, daß **7** aus einem Pd_8 -Würfel ($Pd11-Pd16$, $Pd18$, $Pd20$) besteht, bei dem jede Kante von einer μ_2 - $(PdPPh_3)$ -Gruppe überbrückt ist (Abb. 3 oben). Diese Brücken liegen jeweils mit Abweichungen von 28–43 pm innerhalb der besten Ebene durch vier eine Würfelseite definierende Pd -Atome. Alternativ kann man das Clustergerüst von **7** als ein Polyeder beschreiben, das durch die Verknüpfung von sechs Pd_6 -Ringen gebildet wird und dessen Flächen von μ_2 -As-Atomen überbrückt sind (Abb. 3 unten).

Die As-Pd-Abstände sind für die Atome des Pd_8 -Würfels deutlich kürzer als für die äußeren Pd-Atome. Diese peripheren Pd-Atome sind alle verzerrt tetraedrisch von jeweils drei As- und einem PPh_3 -Liganden koordiniert.

Die Elektronenbilanz für Cluster mit $n > 13$ lässt sich häufig nicht in die sonst üblichen Schemata einfügen. Zählt man die As-Liganden als Dreielektronen- und die PPh_3 -Liganden als Zweielektronendonoren, enthält 7 260 Valenzelektronen, d. h. 28 Elektronen weniger als nach der 18-Elektronenregel

und 12 Elektronen mehr als nach der 16-Elektronenregel zu erwarten wäre. Nach dem Konzept von *Mingos* ($n_s = 12$, $\Delta_s = 120$)^[4] ergibt sich ein Wert von 264 Valenzelektronen, d. h. nur vier Elektronen mehr, als sich für 7 berechnen lassen. Ähnlich große Pd-Cluster mit CO- und PR_3 -Liganden konnten von *Mednikov* et al. synthetisiert und strukturell aufgeklärt werden, z. B. $[\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}(\text{PBu}_3)_6]$, $[\text{Pd}_{23}(\text{CO})_{22}(\text{PEt}_3)_{10}]$ und $[\text{Pd}_{38}(\text{CO})_{28}(\text{PEt}_3)_{12}]$ ^[9].

$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ färbt sich die Lösung innerhalb von 30–40 min dunkelbraun. Nach ca. 1 h hat sich der Pd-Komplex vollständig gelöst. Beim Stehen der Lösung bilden sich innerhalb 14 d kleine dunkelgelbe Kristalle von 6 in geringer Ausbeute (15% bezogen auf Pd). Vom Filtrat, das noch immer tief farbig ist, wird das Lösungsmittel abkondensiert, dann wird der Rückstand mit 50 mL Pentan gewaschen und in 100 mL Toluol aufgenommen. Nach wiederum 2–3 Wochen haben sich wenige, aber große, regelmäßige, dunkle Kristalle von 7 (Ausbeute 30%) und Kristalle von 5 (Ausbeute 10%) gebildet.

Ein eingegangen am 31. Juli 1989 [Z 3479]

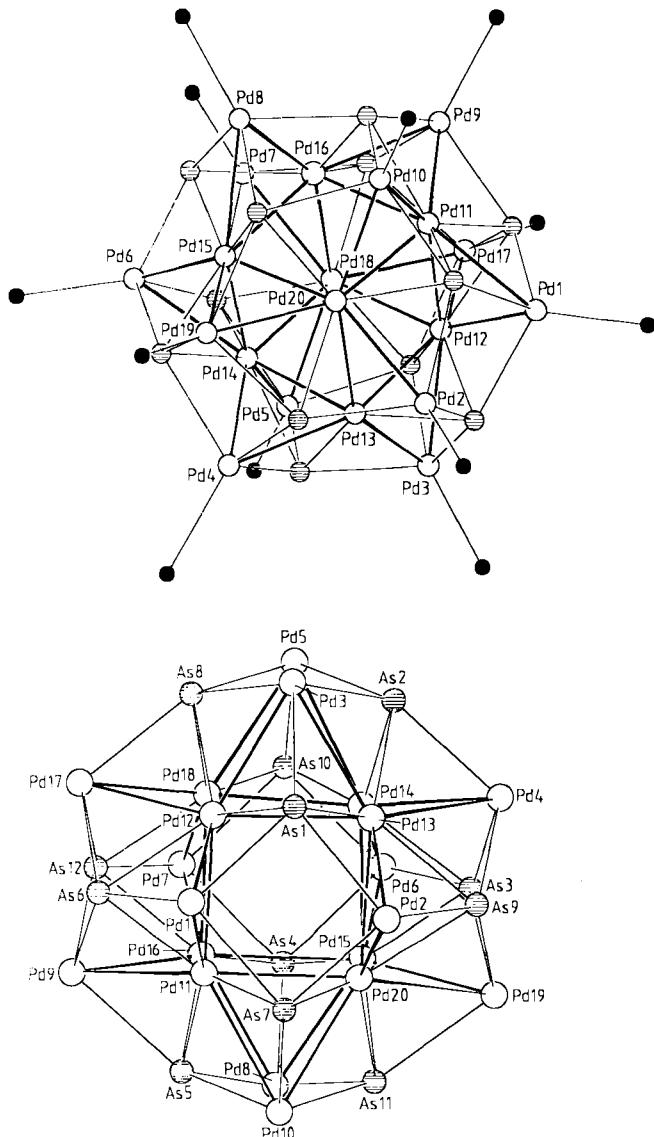


Abb. 3. Zwei Ansichten der Struktur von 7 im Kristall. Oben nur ohne Phenylgruppen; unten auch ohne P-Atome. ● = P-Atome der PPh_3 -Liganden. ○ = As-Atome. Wichtige Bindungslängen [pm] (± 0.2 pm) und -winkel [$^\circ$] ($\pm 0.2^\circ$): Pd-Pd (im Pd_8 -Würfel) 278.5–291.7, Pd_1 – Pd_2 274.1–279.8, Pd_1 – Pd_2 229.6–230.7, As-Pd (des Pd_8 -Würfels) 240.0–247.2, As– Pd_1 250.5–258.9, Pd_1 – Pd_2 (im Pd_8 -Würfel) 87.0–92.5, Pd_1 – Pd_2 – Pd_3 60.3–61.3.

Arbeitsvorschriften

5: 670 mg 4 (0.44 mmol) werden in 50 mL THF suspendiert und mit 0.26 mL $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (0.88 mmol) versetzt. Daraufhin löst sich 4 schnell unter Bildung einer tiefbraunen Lösung, aus der nach 7 d 110 mg eines gelben feinkristallinen Niederschlags bisher unbekannter Zusammensetzung ausfallen. 5 erhält man durch Überschüsse des Filtrats mit Heptan in Form von schwarzen Kristallen (Ausbeute 30% bezogen auf Pd).

6 und 7: 2.12 g $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (2.97 mmol) werden in 100 mL THF suspendiert und mit 0.87 mL $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ (2.97 mmol) versetzt. Unter Auflösung des

- [1] a) D. Fenske, J. Hachgenc, *Angew. Chem.* 98 (1986) 165; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 175; b) D. Fenske, K. Merzweiler, J. Ohmer, *ibid.* 100 (1988) 1572 bzw. 27 (1988) 1512.
 [2] D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid, J. Magull, unveröffentlicht.
 [3] *Röntgenstrukturanalysen*: Stoc Stadi IV, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, empirische Absorptionskorrektur; Datensammlung und Verfeinerung: ω -Scan, As, P, Pd anisotrop. – 5 · 3 THF: Kristalle aus THF; Gitterkonstanten (200 K): $a = b = c = 1961.5(9)$ pm, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0(0)^\circ$, $V = 7546.8 \cdot 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $\text{Pn}\bar{3}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 24.7 \text{ cm}^{-1}$. Profilanalyse, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$, 594 Reflexe, davon 1956 unabhängige, 1272 mit $I > 2\sigma(I)$, 144 Parameter (C anisotrop, H berechnet), $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.046$. – 6: Kristalle aus THF, Gitterkonstanten (293 K): $a = 1468.9(7)$, $b = 2319.3(12)$, $c = 1945.2(10)$ pm, $\beta = 109.07(3)^\circ$, $V = 6305.9 \cdot 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, $Z = 4$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 16.5 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 14 311 Reflexe, davon 10 876 mit $I > 2\sigma(I)$, 961 Parameter (C anisotrop, H isotrop), $R_1 = 0.036$, $R_2 = 0.036$. – 7 · 2 Toluol: Kristalle aus Toluol; Gitterkonstanten (293 K): $a = 1972.2(5)$, $b = 2042.9(9)$, $c = 3410.8(19)$ pm, $\alpha = 74.85(3)$, $\beta = 84.11(4)$, $\gamma = 79.94(4)^\circ$, $V = 13\,037.11 \cdot 10^6$ pm 3 ; Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 28.1 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$, 31 852 Reflexe, davon 21 894 mit $I > 2\sigma(I)$, 820 Parameter (Ph als starre Gruppen gerechnet), $R_1 = 0.082$, $R_2 = 0.076$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54074, den Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [4] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1352; *Chem. Soc. Rev.* 15 (1986) 31; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* 68 (1987) 29.
 [5] J. A. van der Velden, J. J. Bour, W. P. Bosman, J. H. Noordikand, P. T. Beurskens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 103 (1984) 13; J. G. M. van der Linden, M. L. H. Paulissen, J. E. J. Schmitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1903.
 [6] G. Ciani, A. Sironi, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* 192 (1980) C42; S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1140; P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37.
 [7] M. Müller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 95; A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633; P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547; G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteiger, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.* 4 (1985) 326; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 812; W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2472.
 [8] H. Schäfer, D. Binder, D. Fenske, *Angew. Chem.* 97 (1985) 523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 522.
 [9] E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, V. A. Mikhailov, S. P. Gubin, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struckhov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 989; E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Y. L. Slovokhotov, Y. T. Struckhov, *J. Organomet. Chem.* 301 (1986) C35; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 218.

$\text{AsI}_4^{\oplus}\text{AlCl}_4^{\ominus}$, ein Salz des letzten noch fehlenden Tetrahalogenoarsonium-Ions **

Von *Inis Tornieporth-Oetting* und *Thomas Klapötke**

Die Nichtmetalle der vierten Reihe des Periodensystems der Elemente, As, Se und Br, bilden in ihren maximalen Oxidationsstufen ziemlich unbeständige Verbindungen^[1]. Während z. B. PCl_5 und SbCl_5 unter Normalbedingungen

[*] Dr. T. Klapötke, Dipl.-Chem. I. Tornieporth-Oetting
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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