

- [1] C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 1201–1202.
 [2] Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 457–463.
 [3] a) P. Bernhard, L. Helm, I. Rapaport, A. Ludi, A. E. Merbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 302–303; b) M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1358–1363.
 [4] E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics*, **1991**, 10, 270–275.
 [5] L. O. Spreer, I. Shah, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 4025–4027.
 [6] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 753–762.
 [7] U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 75–83.
 [8] U. Kölle, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, 292, 217–229.
 [9] Vergleiche D. V. McGrath, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3611–3613.
 [10] W. Weber, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 1088–1092.
 [11] P. Bernhard, H.-B. Bürgi, J. Hauser, H. Lehmann, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3936–3941.
 [12] M. Stebler-Röthlisberger, A. Salzer, H.-B. Bürgi, A. Ludi, *Organometallics* **1986**, 5, 298–302.
 [13] Nach unserer Beobachtung disproportioniert **2** in Wasser bei gelindem Erwärmen ($E^0(3\text{Ru}^{2+} \rightarrow 2\text{Ru}^{3+} + \text{Ru}) = -0.014\text{ V}$ (berechnet anhand der Standardpotentiale aus *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1983**, S. D 156)).
 [14] Siehe W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 661–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 627–637.
 [15] G. Laurenczy, L. Helm, A. Ludi, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 1236–1238.
 [16] Strukturdaten: Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), $a = 6.931(1)$, $b = 24.911(6)$, $c = 7.516(2)\text{ Å}$, $V = 1.9277(8)\text{ nm}^3$, $Z = 8/4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.832\text{ g cm}^{-3}$, Kristalldimensionen $0.4 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}$, ENRAF-Nonius CAD4, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.7093\text{ Å}$, 293 K, $\omega/2\theta$ -Scan, $0 < \omega < 30^\circ$, Extinktionskoeffizient verfeinert zu 0.610×10^{-6} , empirische Absorptionskorrektur nach der ψ -Scan-Methode, 5485 Reflexe, davon 4381 mit $I > 3\sigma(I)$, 1724 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und $\theta < 30^\circ$ in Strukturlösung und Verfeinerung; Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome der Aqua-Liganden und an Cl isotrop, übrige H-Atome nicht verfeinert, sondern in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. 107 Parameter, $R = 0.024$, $R_w = 0.038$ (statistische Wichtung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [17] Strukturdaten: Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 12.515(2)$, $b = 12.410(3)$, $c = 23.719(5)\text{ Å}$, $\beta = 101.36(1)^\circ$, $V = 3.612(2)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.585\text{ g cm}^{-3}$, ENRAF-Nonius CAD4, $\text{MoK}\alpha$, 293 K, ω -Scan, $3^\circ < \theta < 25^\circ$, 5989 Reflexe, Extinktionskorrektur, empirische Absorptionskorrektur nach der ψ -Scan-Methode; mit 3589 unabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ verfeinert, 434 Parameter, $R = 0.046$, $R_w = 0.047$ (statistische Wichtung). Perchlorat fehlgeordnet um eine Cl-O-Bindung, Wasserstoffbrückenbindungen $\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe Lit. [16].
 [18] k_1 für den Wasseraustausch in $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 1.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ [11]; in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} = 11\text{ s}^{-1}$ [3 b]; k für den Wasseraustausch in $[\text{CpCr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \approx 10\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [5]; k für die Reaktion $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Cp}^*\text{M}(\text{bpy})(\text{SCN})]^+ = 1.05\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Co}$; $111\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Rh}$; $325\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Ir}$ (J. Schneider, H. Elias, U. Kölle, *J. Serb. Chem. Soc.* **1990**, 55, 695–700).
 [19] W. Luginbühl, P. Zbinden, P. A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. E. Merbach, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2350–2355.

Molekulare Maschinen: Molekülstruktur von $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_8](\text{PF}_6)^+$ – ein Cluster mit einem ikosaedrischen, rotorähnlichen Metallgerüst und einer ungewöhnlichen Anordnung von Brückenliganden**

Von Boon K. Teo* und Hong Zhang

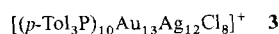
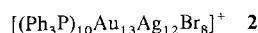
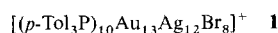
Die weitere Miniaturisierung ist eine große Herausforderung für die Mikroelektronik^[1]. Fortschritte können nur

[*] Prof. Dr. B. K. Teo, Hong Zhang
 Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago
 Chicago, IL 60680 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die U.S. National Science Foundation (Grant-Nr. 9115278) gefördert. Wir danken Prof. P. Pykkö, Helsinki, für den Hinweis auf die Wichtigkeit relativistischer Effekte.

über die Herstellung von Komponenten im Nanometerbereich erzielt werden („Nanotechnologie“, molekulare Maschinen, molekulare Computer usw.^[2, 3]). Für deren Aufbau gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: die Miniaturisierung bestehender Technologien in der Mikroelektronik („Top-down“-Methode)^[1] und der Aufbau molekularer oder supramolekularer Einheiten mit spezifischen Funktionen und Eigenschaften („Bottom-up“-Methode)^[4–7]. Diese organisierten und funktionalen Übermoleküle und -komplexe^[4] können entweder durch direkte Synthese oder durch Selbstorganisation konstruiert werden, und sie sind Prototypen für kompliziertere molekulare Funktionseinheiten^[5]. Das von uns entwickelte Konzept der „Cluster von Clustern“^[8–10] zum Aufbau großer Clusteraggregate aus kleineren Clustern läßt sich zur Konzeption und Synthese von „Überclustern“ nutzen, die dann als Modelle für molekulare Maschinen wohldefinierter Struktur fungieren könnten. Die Triebkraft einer solchen spontanen Clusterbildung ist das in der Natur häufig beobachtete Prinzip der „Selbstorganisation/Selbstähnlichkeit“^[8, 11, 12]. Wir berichten hier über einen neuen, aus 25 Atomen bestehenden Cluster, der zusammen mit zwei weiteren, kürzlich beschriebenen Clustern dieser Serie als molekularer Rotor mit zwei eckenverknüpften Metall-Ikosaedern angesehen werden kann. Dieser Übercluster kann deshalb auch als „biikosaedrischer Rotor“ bezeichnet werden. Das ellipsoide (gestreckte) Metallgerüst mißt ungefähr $1 \times 1 \times 1.5\text{ nm}^3$, so daß diese Clusterserie als Prototyp für Nanometer-Rotoren betrachtet werden kann.

Unsere jüngsten Arbeiten über Synthese und Struktur von Phosphan-Au-Ag-Halogenidclustern lieferten eine Serie von Clustern, die als eckenverknüpfte Polyikosaeder bezeichnet werden können^[8–10]. Zentraler Baustein ist ein aus 13 Metallatomen (Au_7Ag_6) bestehendes Ikosaeder, und der Aufbau wird über die Eckenverknüpfung diktiert^[8, 9]. Der erste Cluster in dieser Serie war das aus 25 Metallatomen bestehende Kation **1** (als PF_6^- -Salz isoliert), das aus zwei goldzentrierten Au_7Ag_6 -Ikosaedern mit einem gemeinsamen Au-Atom besteht (Anzahl der Metallatome: $2 \times 13 - 1 = 25$)^[10b]. Die benachbarten Metallatom-Fünfecke in **1** stehen auf Lücke zueinander (staggered, *s*), wodurch drei ikosaedrische (oder doppelt überdachte pentagonal-antiprismatische) Käfige resultieren (*sss*-Konformation). Kürzlich wurde für das SbF_6^- -Salz des Clusterkations **2** auch die neuartige auf Lücke/ekliptisch/auf Lücke-Konformation (*ses*) gefunden^[10c]. In diesem Fall stehen die beiden mittleren Ag_5 -Fünfecke ekliptisch (*e*) zueinander, was zu einem zentralen doppelt überdachten pentagonal-prismatischen Käfig führt. Das Kation **3** hat nun eine neue Metallgerüstkonformation, die ungefähr zwischen der von **1** und **2** liegt, und weist eine ungewöhnliche Anordnung der Brückenliganden auf, wie sie auch von **1** und **2** nicht bekannt ist. Größere Cluster dieser



Serie sind das aus 37 Metallatomen aufgebaute Kation $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ ^[10e] sowie die 38- und 46kernigen Komplexe $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}\text{Cl}_{14}]^{10f, g}$ bzw. $[(\text{Ph}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}\text{Cl}_{10}]^{10h}$. In diesen Strukturen sind die ikosaedrischen Einheiten anstatt durch (sich durchdringende) Ikosaeder (wie in der *sss*-Konformation) durch (sich durchdringende) doppelt überdachte pentagonale Prismen (wie in der *ses*-Konformation) verbunden^[10h]. Auf anderen Strukturelementen basierende und nach anderen Aufbauprinzipien konstruierte Cluster sind in großer Zahl bekannt^[13–19].

Das PF_6^- -Salz des Kations **3** wurde durch Reduktion einer Mischung aus (*p*-Tol) $_3\text{P}$, HAuCl_4 und AgNO_3 (Au:Ag = 1:1) mit NaBH_4 in wasserfreiem Ethanol und anschließender Zugabe von NH_4PF_6 im Überschuß in Ethanol dargestellt. Der dunkelrote Niederschlag wurde filtriert und durch Umkristallisation aus Ethanol/Hexan gereinigt. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Einengen einer Ethanol/Hexan-Lösung des umkristallisierten Produkts erhalten^[20, 21].

Das Metall- und das $[\text{P}_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_6]$ -Gerüst von **3** sind in Abbildung 1 a bzw. b wiedergegeben. Der Cluster enthält zehn Tri(*p*-tolyl)phosphan- und acht Chloridliganden. Die zehn Phosphanliganden koordinieren strahlenförmig an zehn periphere Au-Atome. Von den acht Chloridliganden sind zwei terminal gebunden (Cl11 und Cl12), die übrigen sechs (Cl1–Cl6) nehmen Brückenpositionen ein (Abb. 1c).

Das interessanteste Strukturdetail von **3** ist, daß das Metallgerüst weder *ses*- noch *sss*-Konformation aufweist (vgl. Abb. 1c). Es liegt vielmehr fast genau zwischen diesen beiden Extremen, wodurch für das Metallgerüst idealisierte D_{3d} -Symmetrie resultiert (anstelle D_{5d} für *sss* wie in **1** und D_{5h} für *ses* wie in **2**). Die Projektion der vier Metallfünfecke (zwei

äußere Au_5 - und zwei innere Ag_5 -Ringe) auf die Ebene der Brückenliganden ergibt einen aus 20 mehr oder weniger gleichmäßig verteilten Metallatomen bestehenden Ring, der durch die Superposition von fünf Fünfecken gebildet wird (Abb. 2). Möglicherweise sind die beiden Metallkosaeder in Lösung um die gemeinsame Ecke (Au13) frei drehbar^[22], und die beobachtete Festkörperstruktur ist nur eine Momentaufnahme eines von vielen Energieminima.

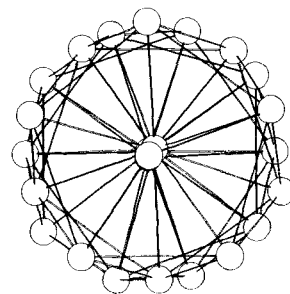


Abb. 2. Projektion der vier Metallatomfünfecke von **3** (siehe Abb. 1a) auf die Ebene der Brückenliganden.

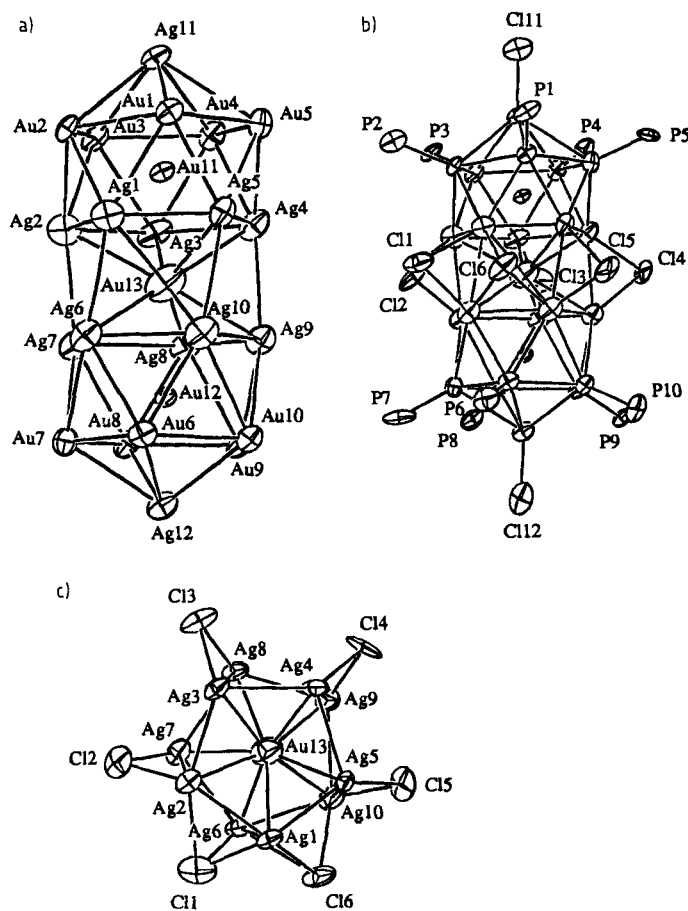


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall (PF_6^- -Salz). a) Biikosaedrisches $\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}$ -Molekülgerüst; b) Metall-Ligand-Gerüst ($[\text{P}_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_6]$); c) Projektion von zwei Ag_5 -Fünfecken und den sechs doppelt-verbrückenden Chloridliganden in Richtung der durch Ag11, Au11, Au13, Au12 und Ag12 gehenden C_s -Achse. Wichtige Abstände [Å]: ($n = 1-5$, $m = 6-10$): Au11–Au(n) 2.718(av), Au11–Ag(n) 2.804(av), Au11–Ag11 2.86(1), Au11–Au13 2.791(9), Au12–Au(m) 2.719(av), Au12–Ag(m) 2.874(av), Au12–Ag12 2.69(1), Au12–Au13 2.847(9), Au13–Ag(n) 2.91(av), Au13–Ag(m) 2.86(av), Au–P 2.32(av), Ag11–Cl11 2.33(5), Ag12–Cl12 2.36(5), doppelt verbrückende Chloridliganden Cl2–Cl5, Cl–Ag 2.47(av), dreifach-verbrückende Chloridliganden, Cl1–Ag1 2.62(6), Cl1–Ag2 2.93(5), Cl1–Ag6 2.51(5), Cl6–Ag1 2.48(4), Cl6–Ag6 3.07(5), Cl6–Ag10 2.78(5). Die sechs Chloridliganden bilden ein verzerrtes Sechseck mit „nichtbindenden“ (kristallographisch unabhängigen) Abständen von Cl6...Cl1 3.66, Cl6...Cl5 3.78, Cl1...Cl2 4.01, Cl2...Cl3 4.93, Cl3...Cl4 5.03, Cl4...Cl5 4.31.

Die Anordnung der sechs verbrückenden Chloridliganden (Cl1–Cl6), die die beiden Ag_5 -Fünfecke (Ag1–Ag5 und Ag6–Ag10) verbinden, ist ebenfalls recht ungewöhnlich. Da die pentagonale Symmetrie in keinem Verhältnis zum hexagonalen Netz steht, ist für die Brückenliganden mit starken Verzerrungen zu rechnen. Wie Abbildung 1c zeigt, lassen sich die sechs Brückenliganden tatsächlich in zwei Kategorien einteilen: Vier zweifach (Cl2–Cl5) und zwei dreifach verbrückende (Cl1, Cl6) Chloridliganden. Die zweifach verbrückenden Liganden sind mehr oder weniger symmetrisch, während die dreifach verbrückenden stark asymmetrisch koordiniert sind. So hat Cl1 einen langen (2.93(5) Å) und zwei kurze (2.51(5) und 2.62(6) Å) Cl–Ag–Abstände. Genau umgekehrt liegen die Verhältnisse bei Cl6, das einen kurzen (2.48(4) Å) und zwei lange (2.78(5) und 3.07(5) Å) Cl–Ag–Abstände aufweist.

Für die von uns strukturell charakterisierten Au–Ag-Übercluster lassen sich einige empirische Regeln aufstellen: 1. Die interstitiellen oder „Bulk“-Atome in den ikosaedrischen Käfigen sind Au-Atome; 2. die gemeinsamen Ecken (doppelt überdachter pentagonaler Prismen) sind ebenfalls Au-Atome; 3. die Phosphanliganden sind an Au-Atome gebunden; 4. die Halogenidliganden sind an Ag-Atome gebunden. Diese Befunde können damit erklärt werden, daß die Elektronegativität von Au deutlich höher ist als die von Ag (2.54 für Au, 1.93 für Ag); dieser Elektronegativitätsunterschied ist auf relativistische Effekte zurückzuführen^[23]. Die elektronegativeren Au-Atome bevorzugen Koordinationsstellen mit höheren Elektronendichten, z.B. die Zentren der Ikosaeder oder die gemeinsame Ecke der doppelt überdachten pentagonalen Prismen. Die Phosphanliganden als stärkere Elektronendonoren bevorzugen die elektronegativeren Au-Atome, während die stärker elektronenziehenden Halogenidliganden bevorzugt an die elektropositiveren Ag-Atome koordinieren.

Die zwischen *ses* und *sss* liegende Metallgerüstkonformation stützt das für diese eckenverknüpften ikosaedrischen Au–Ag-Übercluster herangezogene Konzept der „Cluster-von-Clustern“. Ein weiterer Hinweis auf dessen Gültigkeit sind die Abstände zwischen den Fünfecken: die intra-ikosaedrischen Au(1–5)–Ag(1–5)- und Au(6–10)–Ag(6–10)-Ebenenabstände sind mit 2.40 Å bzw. 2.52 Å um 0.5 Å kürzer als der inter-ikosaedrische Ag(1–5)–Ag(6–10)-Ebenenabstand von 2.91 Å. Ferner sind die intra-ikosaedrischen Metall-Metall-Abstände mit 2.772 Å (Au11-zentriert) und 2.792 Å (Au12-zentriert) in **3** deutlich (ca. 0.1 Å) kürzer als der durch-

schnittliche inter-ikosaedrische Abstand von 2,872 Å (Au13-zentriert). Daher sind die intra-ikosaedrischen Bindungen vermutlich stärker als die inter-ikosaedrischen, was wiederum für das obengenannte Konzept spricht, demzufolge das individuelle Ikosaeder den Grundbaustein repräsentiert.

Eingegangen am 2. Oktober 1991 [Z 4951]

- [1] *Physics and Technology of Submicron Structures* (Hrsg.: H. Heinrich, G. Bauer, F. Kuchar), Springer, Berlin, 1988.
- [2] a) H. I. Smith, H. G. Craighead, *Phys. Today* **1990**, 43(2), 24; b) J. N. Randall, M. A. Reed, G. A. Frazier, *J. Vac. Sci. Tech. B* **1989**, 7, 1398.
- [3] a) G. D. Stucky, N. Herron, Y. Wang, M. Eddy, D. Cox, K. Moller, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 530; b) G. D. Stucky, J. E. MacDougall, H. Eckert, N. Herron, Y. Wang, K. Moller, T. Bein, *ibid.* **1989**, 111, 8006.
- [4] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304; b) *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871; c) *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89.
- [5] a) F. H. Kohnke, J. P. Mathias, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Adv. Mater.* **1989**, 101, 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. Adv. Mater.* **1989**, 28, 1103; b) P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5131; R. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Crystal, K. P. Parry, M. Pietrasiewicz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1991**, 102, 1058; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1042.
- [6] J. S. Lindsey, *New J. Chem.* **1991**, 15, 153.
- [7] M. P. Byrn, C. J. Curtis, I. Goldberg, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6549.
- [8] B. K. Teo, H. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1991**, 88, 5067, zit. Lit.
- [9] Übersichten: a) B. K. Teo, H. Zhang, *J. Cluster Sci.* **1990**, 1, 223; b) *ibid.* **1990**, 1, 155; c) *Polyhedron*, **1990**, 9, 1985; d) B. K. Teo, *ibid.* **1988**, 7, 2317.
- [10] a) B. K. Teo, K. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2224; b) B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2083; c) B. K. Teo, X. Shi, H. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4329; d) B. K. Teo, H. Zhang, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3115; e) B. K. Teo, M. Hong, H. Zhang, D. Huang, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 943; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 897; f) B. K. Teo, M. Hong, H. Zhang, D. Huang, X. Shi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 204; g) B. K. Teo, H. Zhang, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8552; h) B. K. Teo, H. Zhang, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 144, 173; i) *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 414.
- [11] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, New York, 1983.
- [12] H. O. Peitgen, P. Richter, *The Beauty of Fractals*, Springer, Heidelberg, 1986.
- [13] A. J. Whoolery, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6683.
- [14] J.-F. You, B. S. Snyder, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6589.
- [15] a) R. D. Adams, Z. Dawoodi, D. F. Forest, B. E. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 831; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, D. N. Duffey, W. M. Butler, *Organometallics* **1983**, 2, 165; c) B. F. G. Johnson, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1982**, 308, 5.
- [16] a) C. M. T. Hayward, J. R. Shapley, M. R. Churchill, C. Bueno, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7347; b) S. Martinengo, A. Fumagalli, R. Bonfichi, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 825; c) V. G. Albano, P. L. Bellon, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 19, 405; d) R. D. Pergola, F. Demartin, L. Garlaschelli, M. Manassero, S. Martinengo, M. Sansoni, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3487; e) A. Fumagalli, S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 453.
- [17] S. R. Drake, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, J. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 928.
- [18] a) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, *J. Organomet. Chem.* **1986**, C35–C37, 301; b) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Mendeleev Chem. Soc. (Russian)*, zit. in [4a]; c) E. G. Mednikov, N. K. Eremenko, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, S. P. Gubin, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 258, 247.
- [19] Übersichten über Metallcluster siehe z.B. a) K. Kharas, L. Dahl, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, 70, 1; b) P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, 109, 225; c) *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 37; d) P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285; e) *Transition Metal Clusters* (Hrsg.: B. F. G. Johnson), Wiley-Interscience, Chichester, England, **1980**; f) B. F. G. Johnson, R. E. Benfield, *Top. Inorg. Organomet. Stereochem.* (Hrsg.: G. Geoffroy) **1981**; g) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1277; h) G. Schmidt, *Struct. Bonding (Berlin)* **1985**, 62, 51.
- [20] Die Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Enraf-Nonius-Diffraktometer erhalten (Mo_{Kα}-Strahlung). [(p-Tol₃P)₁₀Au₁₃Ag₁₂Cl₆](PF₆)·nEtOH: monoklin, *P*₂₁, *a* = 20.410(1), *b* = 20.767(3), *c* = 28.182(3) Å, γ = 91.71(4); *V* = 11939.9(4) Å³, *Z* = 2. Die Tolygruppen und das PF₆[−]-Anion wurden als starre Gruppen verfeinert (siehe [10g] für Details). Anisotrope (Schweratome)/isotrope (C-Atome) Verfeinerung bis *R*₁ = 0.112% für 6706 unabhängige Reflexe (2θ ≤ 46°) mit *I* > 3σ.
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-techni-

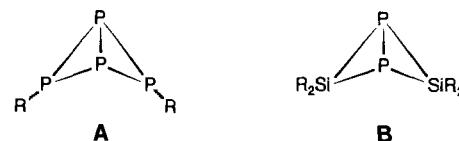
sche Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [22] Interessanterweise liegen die isotropen thermischen Parameter für alle Au-Atome (Au1–Au12) im engen Bereich von *B* = 2–3 Å², mit der Ausnahme der gemeinsamen Ecke (Au13), welche einen *B*-Wert von 6.6 Å² aufweist. Dieser hohe Wert könnte auf eine größere thermische Bewegung und/oder auf eine Fehlordnung (gesplittete Peaks) der gemeinsamen Ecke hindeuten. Die *B*-Werte der Ag-Atome liegen zwischen 3 und 5 Å².
- [23] a) P. Pytko, J. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 276; b) K. S. Pitzer, *ibid.* **1979**, 12, 271.

(H₂Si)₂E₂ und (Mes(*t*Bu)Si)₂E₂ (E = As, P): inkommensurable Systeme unterschiedlicher Stabilität mit ungewöhnlich langen E-E-Bindungen**

Von Matthias Drieß*, Rudolf Janoschek und Hans Pritzkow
In memoriam Manfred L. Ziegler

Uns interessiert der Einfluß von Silicium als Gerüstatom auf die Ringspannung und das Isomerenverhältnis (*exo, endo*; *exo, exo*) in Phosphabicyclo[1.1.0]butanen^[1]. Bereits bekannt ist, daß der Ersatz der beiden peripheren Organophosphandiyl-Fragmente R-P: in Tetraphosphabicyclo[1.1.0]butanen **A** durch isovalenzelektronische Diorganosilandiyl-Reste R₂Si: (**B**) eine drastische Änderung des Charakters der P-P-Brückenkopfbindung zur Folge hat. So ist die P-P-Brückenkopfbindung in **A** ca. 0.10 Å kürzer als in üblichen Diphosphanen mit λ³, σ³-P-Atomen (2.20–2.23 Å), während Derivate vom Typ **B** inverses Verhalten zeigen, d.h. etwa 0.15 Å längere P-P-Bindungen haben^[2]. Die relativ kurze zentrale P-P-Bindung in **A** ist auf partiellen π-Charakter zurückzuführen^[3].



Die längere Brückenkopfbindung im P₂Si₂-System **B** kann qualitativ auch damit erklärt werden, daß Silicium in der peripheren Position eine hohe Baeyer-Spannung bewirkt. Ein weiteres Merkmal von Siliciumatomen im P₂Si₂-System **B** ist deren Fähigkeit, sehr ungünstigen sterischen Wechselwirkungen in der *endo*-Position durch *exo, endo* → *exo, exo*-Umlagerung (Si-Inversion) auszuweichen^[1, 2]. Eine solche Isomerisierung von 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butanen **B** wurde erstmals an den Derivaten **1a** und **1b** beobachtet, die am Silicium *tert*-Butyl- und Mesityl-substituiert sind. Zum Verständnis dieser bei Silicium neuen Umlagerung sind vergleichende experimentelle und theoretische Untersuchungen nötig. Um nun zu erfahren, wie die Größe der Brückenkopfatom die Länge der zentralen Bindung und die relative Stabilität der *exo, endo*- und *exo, exo*-Isomere beeinflusst, haben wir die zu **1a** und **1b** homologen Verbindungen

[*] Dr. M. Drieß, Dr. H. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg
Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Messer-Griesheim GmbH (Chemikalienspende) gefördert. Herrn Prof. Dr. W. Siebert sind wir für seine spontane, wohlwollende Unterstützung sehr verbunden.