

als „supplementary publication no. CCDC-169453“ 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).

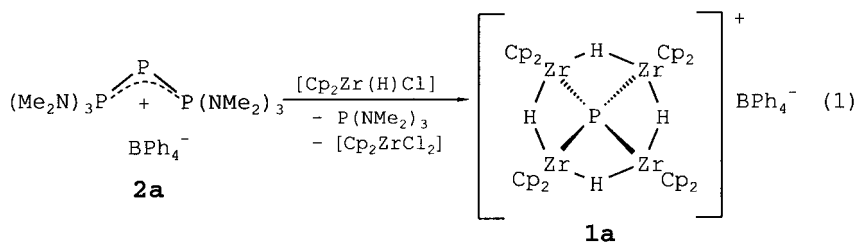
- [13] H.-J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buss, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4884.
- [14] W. B. Farnham, J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2449.
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1962**, S. 223.
- [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [17] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- [18] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys. A* **1988**, *38*, 3098; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [19] a) T. H. Dunning, Jr., P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry, Bd. III* (Hrsg.: H. F. Schäfer), Plenum, New York, **1976**, S. 1; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270; c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284; d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [20] a) W. Stevens, H. Basch, J. Krauss, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 6026; b) W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 612; c) T. R. Cundari, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5555.
- [21] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [22] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [23] J. M. L. Martin, A. Sundermann, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 3408.
- [24] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [25] An einem Vergleich von gemessenen und berechneten Raman-Spektren von **1** wird von uns derzeit gearbeitet.
- [26] B. A. Fir, M. Gerken, B. E. Pointner, H. P. A. Mercier, D. A. Dixon, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 159.
- [27] J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2. Aufl., Gaussian, Pittsburgh, **1993**.
- [28] Relaxed-Potential-Energy-Surface-Scans wurde ausgehend von der energieminierten Struktur in 90 Schritten von je 1° durchgeführt. Die daraus erhaltenen Strukturen wurden jeweils energieminiert. Mit B3LYP/LANL2DZ trat ab 40° keine Konvergenz mehr auf.

As[P(NMe₂)₃]₂⁺ als simultane As^I- und P^I-Quelle: Synthese und Dichtefunktionalrechnungen planar-tetrakoordinierter Arsonium- und Phosphoniumionen**

Matthias Driess,* Holger Ackermann, Joachim Aust, Klaus Merz und Christoph von Wüllen

Professor Rolf Gleiter zum 65. Geburtstag gewidmet

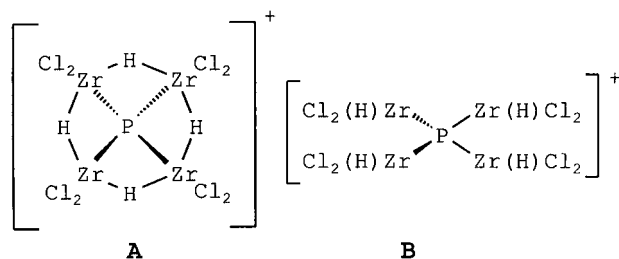
Kürzlich berichteten wir über das ungewöhnliche metallorganisch substituierte Phosphoniumion P[Zr(H)Cp₂]₄⁺ (Cp = η-C₅H₅) im BPh₄-Salz **1a**, das überraschend ein planar-tetrakoordiniertes P-Atom und vier Zr-verbrückende H-Atome aufweist.^[1] Das Kation ist präzedenzlos unter den bisher bekannten metallorganisch substituierten PR₄⁺-Derivaten und bildet das erste Phosphoranalogon planar-tetrakoordinierter Methanderivate.^[2] Bisher konnten lediglich tetragonal-pyramidale Tetraauryl-^[3] sowie tetraedrische Tetrastannyl-^[4] und Tetrasilylphosphoniumionen^[5] hergestellt werden. **1a** entsteht bei der Umsetzung des Triphospheniumsalzes P[P(NMe₂)₃]₂⁺BPh₄⁻ **2a** mit dem Schwartz-Reagens [Cp₂Zr(H)Cl] in Gegenwart einer Hilfsbase, wobei als P^I-Quelle das Diphosphan-donorstabilisierte Phospheniumion fungiert, das über Abspaltung der P(NMe₂)₃-Liganden und Redoxreaktionen zum PR₄⁺-Ion (R = Zr(H)Cp₂) reagiert [Gl. (1)].



Die für ein PR₄⁺-Teilchen mit acht Valenzelektronen ungewöhnliche Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Konfiguration **A** ist laut Ab-initio-Rechnungen für das Modellkation P[Zr(H)Cl]₄⁺ 290 kJ mol⁻¹ günstiger als die tetraedrische Konfiguration **B**. Die Favorisierung der planaren Konfiguration beruht überwiegend auf Zr-P-π-Rückbindungen und Delokalisierung des freien Elektronenpaares am P-Atom im

[*] Prof. Dr. M. Driess, Dipl.-Chem. H. Ackermann, Dr. J. Aust, Dr. K. Merz
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
Molekül- und Koordinationschemie
Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-709-4378
E-mail: matthias.driess@ac1.ruhr-uni-bochum.de
Prof. Dr. C. von Wüllen
Institut für Organische Chemie, TU Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Ministerium für Schule, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



HOMO sowie einer Stabilisierung durch die μ_2 -verbrückenden H-Atome an den Zr-Atomen durch Chelatbildung.

Angesichts der Existenz von **1a** drängte sich die Frage auf, ob entsprechend das homologe As-Salz $\text{As}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+\text{BPh}_4^-$ **1b** ein planar konfiguriertes AsR_4^+ -Ion aufweist, denn Ab-initio-Rechnungen für das hypothetische Ammoniumion $\text{N}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}_2]_4^+$ ergaben, dass weder die planare noch die tetraedrische, sondern eine stark verzerrt tetraedrische Konfiguration bevorzugt sein könnte.^[1] Die Synthese von **1b** sollte, analog zur Synthese von **1a**, durch Umsetzung des Diphosphan-donorstabilisierten Arseniums Salzes $\text{As}[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_2^+\text{BPh}_4^-$ **2b** mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ möglich sein; allerdings war die Vorstufe **2b** bisher nicht bekannt. Nachfolgend beschreiben wir daher zunächst die Synthese von **2b**, das mit $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ überraschend nicht nur zum planaren Arsoniumion in **1b**, sondern simultan auch zum planaren Phosphoniumion in **1a** reagiert. Außerdem berichten wir über Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen für die homologen „Realkationen“ $\text{E}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+$ ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$), die belegen, dass der „magische“ Hydrido-zirkonocenyl-Substituent der Ligand der Wahl ist, um eine Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Konfiguration bei ER_4 -Teilchen mit acht Valenzelektronen zu realisieren.

Wie die von Schmidpeter et al. beschriebene Synthese von **2a**^[6] gelingt auch die Synthese von **2b** leicht. Dabei wird zunächst das As^{III} -Ion in AsCl_3 durch $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in Gegenwart von NaBPh_4 zum As^{I} -Ion reduziert, das durch die Anlagerung von zwei $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ -Liganden donorstabilisiert wird [Gl. (2)]. **2b** kann in der Form von farblosen, extrem luftempfindlichen Kristallen in 53 % Ausbeute isoliert werden.

2b ist in polaren, aprotischen Lösungsmitteln wie THF, DME oder CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur nur kurze Zeit beständig, wobei nach wenigen Stunden unbekannte orangefarbene Zersetzungsprodukte entstehen. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von frisch bereiteten Lösungen zeigt auch bei -30°C lediglich ein Singulett bei $\delta = 89.0$, das auf ein entartetes, resonanzstabilisiertes P-As-P- π -System, ein Heteroallylkation, hinweist. Im Einklang damit ergab eine Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse^[7] des THF-Solvats von **2b** nahezu gleiche As-P-Abstände von 2.266(2) und 2.236(2) Å (Abbildung 1). Sehr ähnliche und praktisch identische As-P-Abstände (2.24–2.27 Å) wurden auch in den einzigen bisher bekannten cyclischen Analoga **3**^[8] und **4**^[9] beobachtet, die ebenfalls P-donorstabilisierte As^{I} -Zentren aufweisen. Der P1-

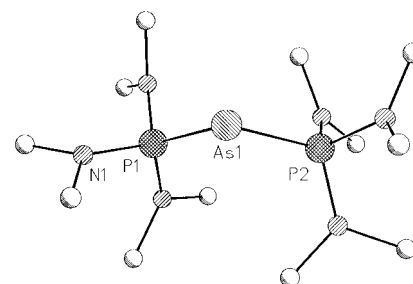
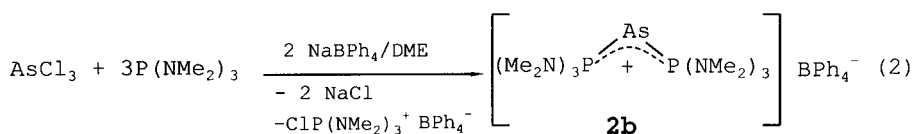
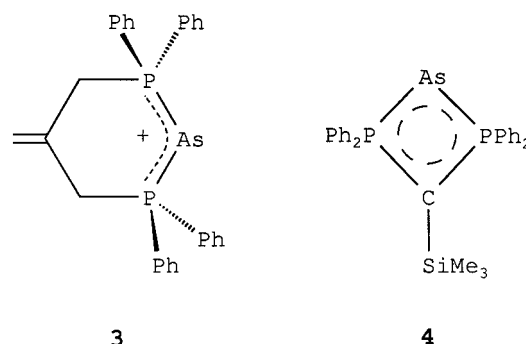
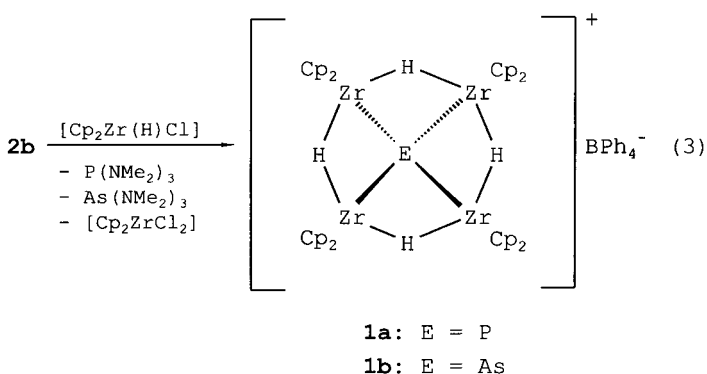


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2b** im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel $^\circ$: As1-P1 2.266(2), As1-P2 2.236(2), P1-N1 1.641(5); P1-As1-P2 103.26(6), As1-P1-N1 102.4(2).

As1-P2-Winkel in **2b** ist mit $103.26(6)^\circ$ erwartungsgemäß größer als die entsprechenden endocyclischen Winkel in **3** ($93.0(1)^\circ$) und **4** ($69.90(2)$ und $69.45(2)^\circ$).



2b reagiert mit einem molaren Überschuss von $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ in THF zu einer roten Suspension. Aus diesen Lösungen konnten tiefgrüne Kristalle erhalten werden, die sich überraschend als ein Gemisch der Phosphonium- und Arsoniums Salze **1a** und **1b** herausstellten [Gl. (3)]. Dass



tatsächlich beide Oniumionen in den Gemischen vorliegen, folgt aus den Elektrospray-Ionisations(ESI)-Massenspektren, in denen die Signale der Molekülonen bei $m/z = 920.4$ (**1a**; ber. 920.6) und 964.1 (**1b**; ber. 964.5) als Basispeaks auftreten.

Die Zusammensetzung der Gemische konnte durch die einfachen und leicht unterscheidbaren ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren zweifelsfrei bestimmt werden. Besonders charakteristisch

sind dabei die Signale der stark abgeschirmten ^1H -Kerne der H-Brückenatome, die im Hochfeldbereich unterschiedliche Aufspaltungsmuster bilden. Das Dublett bei $\delta = -3.85$ ($^2J(\text{H}, \text{P}) = 29.5$ Hz) konnte dabei zweifelsfrei **1a**, das Singulett bei $\delta = -3.99$ **1b** zugeordnet werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösungen zeigt ein Quintett für **1a** bei $\delta = 252.0$ ($^2J(\text{P}, \text{H}) = 29.5$ Hz).^[1] Durch fraktionierende Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pent}$ konnte das **1a/1b**-Verhältnis von zunächst 1:1 auf maximal ca. 2:3 zugunsten von **1b** angereichert werden. Wie es allerdings zur simultanen Bildung beider Oniumionen kommt, ist bisher nicht bekannt. Dagegen ist klar, dass „freies“ **2b** in Lösung sich nicht in „freies“ **2a** umlagert. Der für die Bildung von **1a** erforderliche As/P-Platzwechsel erfolgt daher vermutlich in der Koordinationssphäre der Zr-Atome.

Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[7] der **1a/1b**-Mischkristalle (monokline Raumgruppe $C2/c$ wie reines **1a**)^[1] im Verhältnis 2:3 konnte bewiesen werden, dass die beiden Oniumionen, in Einklang mit den ^1H -NMR-spektroskopischen Befunden, tatsächlich isostrukturell sind und ein planar-tetrakoordiniertes Phosphor- bzw. Arsenatom aufweisen (Abbildung 2). Dabei erhält man natürlich gemittelte Zr-E-Abstände ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$), die erwartungsgemäß größer sind als die Abstände in reinem **1a**.

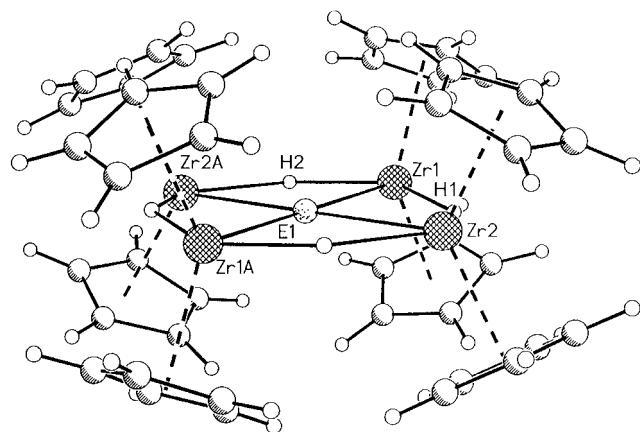


Abbildung 2. Molekülstruktur der isostrukturellen Kationen in **1a** ($\text{E} = \text{P}$) und **1b** ($\text{E} = \text{As}$) im Mischkristall (Verhältnis ca. 2:3); ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: E1-Zr1 2.6563(7), E1-Zr2 2.6470(8), Zr1-H1 1.97(6), Zr1-H2 1.99(7), Zr2-H2 2.03(7), Zr2-H1 2.10(7); Zr1-E1-Zr2 89.82(2), Zr1A-E1-Zr2 90.18(2), E1-Zr1-H1 68(2), E1-Zr1-H2 66(2), H1-Zr1-H2 135(2), Zr1-H1-Zr2 134(2); Winkelsumme an E1 360.0.

Die Bevorzugung der planaren Konfiguration der P- und As-Oniumionen wurde auch durch DFT-Rechnungen bestätigt (Abbildung 3, Tabelle 1).^[10] Diese ergaben, dass die planaren Konfigurationen 240 (**1a**) und 195 kJ mol^{-1} (**1b**) günstiger sind als die tetraedrischen. Auch für das hypothetische Stiboniumhomologe $\text{Sb}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+$ ist die planare Form um 120 kJ mol^{-1} bevorzugt. Dagegen ergaben die Rechnungen für das Ammoniumhomologe $\text{N}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+$ eine stark verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am N-Atom mit Zr-N-Zr-Winkeln von 158.0 und 92.0° , die gegenüber der tetraedrischen Form (109.47°) um 390 und gegenüber der planaren (180°) um 75 kJ mol^{-1} günstiger sein sollte. Die Energieprofile zeigen, dass die Energiehyperflä-

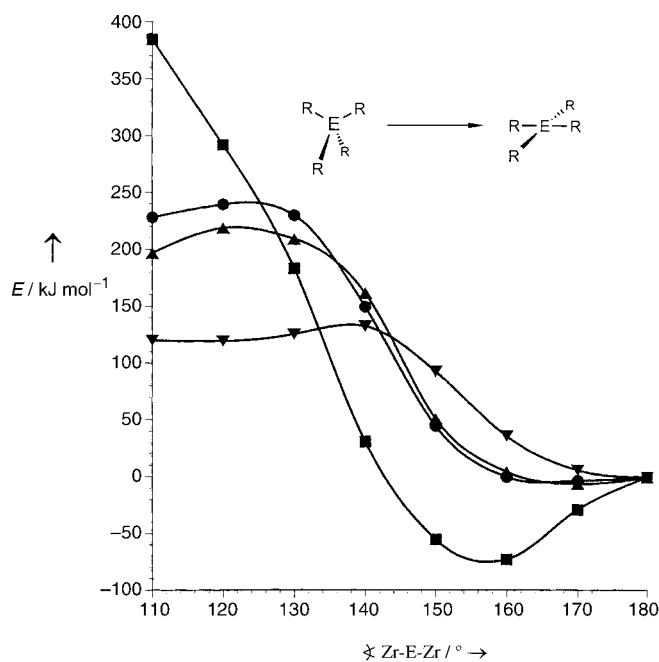


Abbildung 3. DFT-berechnetes Energieprofil (relativ zur Energie der planaren Form) in Abhängigkeit vom *trans*-Zr-E-Zr-Winkel für die Winkerverzerrung der ER_4^+ -Ionen ($\text{E} = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$; $\text{R} = \text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2$) von tetraedrisch bis planar.^[10] ■ = N, ● = P, ▲ = As, ▼ = Sb.

Tabelle 1. DFT-berechnete geometrische Parameter für $\text{E}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+$.^[10]

E	$\angle_{\text{ZrEZr}} [^\circ]$	$R_{\text{E-Zr}} [\text{\AA}]$	$R_{\text{Zr-H}} [\text{\AA}]$	$\angle_{\text{ZrHZr}} [^\circ]$
N	158.0, 92.0	2.352	1.945	120.9
P	173.4, 90.2 ^[a]	2.647 ^[b]	2.043 ^[c]	133.3
As	173.9, 90.2	2.699	2.065	135.6
Sb	175.4, 90.0	2.830	2.133	139.7

Experimentelle Werte: [a] 89.84(4), 90.16(4) $^\circ$. [b] 2.616(1), 2.610(2) \AA . [c] 1.93, 2.07, 2.12 \AA .

chen der P-, As- und Sb-Oniumionen in der Region der Minimumstruktur nicht nur auffallend flach, sondern auch sehr ähnlich verlaufen. Der etwas andere Kurvenverlauf für das $\text{Sb}[\text{Zr}(\text{H})\text{Cp}_2]_4^+$ -Ion im Bereich von Zr-Sb-Zr-Winkeln $< 140^\circ$ signalisiert die Bildung von terminalen Zr-H- und leicht dehnbaren Sb-Zr-Bindungen. Dagegen sind die Zr-N-Zr-Winkel des Ammoniums weit weniger flexibel, was auf stärkere Zr-N-Bindungen durch isovalente s,p-Hybridisierungen zurückzuführen ist.^[11] Die Synthese des Ammoniumhomologen von **1a** und **1b** erscheint besonders reizvoll, weil dadurch ein neuartiger „intermediärer“ Strukturtyp für ER_4 -Verbindungen mit acht Valenzelektronen in einer Anti-van't-Hoff/Le-Bel-Konfiguration realisiert würde.

Experimentelles

Sämtliche Arbeiten wurden unter strengem Luft- und Wasserausschluss durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren frisch destilliert, getrocknet und Ar-gesättigt.

2b: Zu einer Lösung von 6.0 g (17.4 mmol) NaBPh_4 und 4.74 mL (26.1 mmol) $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ in 130 mL DME werden bei -30°C tropfenweise 1.52 g (8.4 mmol) AsCl_3 gegeben. Die gelbe Suspension wird innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Der nach Filtration isolierte Feststoff wird in 100 mL CH_2Cl_2 aufgenommen; die Suspension wird 15 min gerührt und anschließend filtriert. Nach Einengen

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 eingedunstet 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.