



# Stabilisierung von tetraedrischen $P_4$ - und $As_4$ -Molekülen als Gäste in polymerer und sphärischer Umgebung\*\*

Christoph Schwarzmaier, Andrea Schindler, Claudia Heindl, Sabine Scheuermayer, Eugenia V. Peresyphkina, Alexander V. Virovets, Maria Neumeier, Ruth Gschwind und Manfred Scheer\*

Die Chemie als Wissenschaft hat ihren Ursprung in der Erforschung und Handhabung von natürlichen Elementen wie Schwefel oder den Edelgasen, die die Formulierung des sehr wichtigen Konzeptes eines chemischen Elementes ermöglichte. Ungeachtet großer Erfolge der anorganischen Chemie im letzten Jahrhundert, sind die Strukturmerkmale einiger einfacher Substanzen immer noch nicht eindeutig geklärt. Es ist bemerkenswert, dass die moderne Röntgenstrukturanalyse bei der Bestimmung von Proteinen, die über einige tausend Atome verfügen, erfolgreich war, aber immer noch mit der Charakterisierung einiger elementarer Verbindungen Schwierigkeiten hat. Zum Beispiel vereitelte die extrem hohe Reaktivität von gasförmigem Fluor, das im Jahre 1886 entdeckt wurde, 78 Jahre lang dessen strukturelle Charakterisierung.<sup>[1]</sup> Eine weitere Barriere ist die Instabilität und chemische Reaktivität von allotropen Modifikationen wie  $O_3$ , dessen Kristallstruktur bis 2001 nicht aufgedeckt wurde,<sup>[2]</sup> oder den molekularen Allotropen von Phosphor und Arsen. Die hoch dynamische Bewegung der tetraedrischen  $P_4$ -Moleküle in weißem Phosphor führte zu einer kompletten Fehlordnung der kubischen  $\alpha$ - $P_4$ -Phase bei Raumtemperatur.<sup>[3]</sup> Um dieses Problem zu überwinden und eine überzeugende Röntgenstrukturbestimmung zu erhalten, mussten Einkristalle der geordneten  $\beta$ - $P_4$ -Phase bei Temperaturen unterhalb von  $-77^\circ\text{C}$  gezüchtet werden.<sup>[4]</sup> Von Arsen ist bekannt, dass es in drei allotropen Modifikationen existiert, von denen das gelbe Arsen, bestehend aus tetraedrischen  $As_4$ -Molekülen, die giftigste und instabilste ist. Es kann in einer zeitaufwändigen Synthese erhalten werden, indem graues Arsen auf  $750^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Das entstehende  $As_4$  wird durch einen konstanten Strom von Trägergas in ein heißes Lösungsmittel eingebracht. Im Unterschied zu weißem Phosphor kann gelbes Arsen nicht als Feststoff gelagert werden. Es ist überraschenderweise schwer löslich in üblichen

organischen Lösungsmitteln und polymerisiert bereitwillig unter normalen Bedingungen zu grauem Arsen, insbesondere wenn es Licht oder Röntgenstrahlung ausgesetzt wird. Somit ist bisher keine Festkörperstruktur von gelbem Arsen bekannt. Überdies beschleunigen Spuren von grauem Arsen die Polymerisation von  $As_4$  sogar in Lösung. Daher sind nur wenige Fakten über seine Reaktivität oder sein Koordinationsverhalten bekannt.<sup>[5]</sup>

Eine Möglichkeit zur Stabilisierung instabiler Moleküle ist, diese als Gast in einen molekularen Container oder eine polymere Matrix einzuschließen.<sup>[6]</sup> Es wurde gezeigt, dass die Oxidation von  $P_4$  an der Luft verhindert wird, wenn es im Hohlraum einer supramolekularen Anordnung eines vierkernigen Eisenkomplexes eingeschlossen ist.<sup>[7]</sup> Außerdem wurde über die Kokristallisation von  $P_4$  im Kristallgitter von festem  $C_{60}$  berichtet.<sup>[8]</sup> Kürzlich beschrieben Fujita et al. eine elegante Methode zur Röntgenstrukturbestimmung organischer Verbindungen, die nur im Nanogramm-Maßstab vorhanden sind, beruhend auf der Einlagerung in ein einkristallines poröses 3D-Koordinationspolymer.<sup>[9]</sup> Zudem gelang unserer Gruppe die Stabilisierung des instabilen paramagnetischen 16-Valenzelektronen-Komplexes  $[\text{Cp}^*\text{Cr}(\eta^5\text{-As}_5)]$ , der als Gast im riesigen Molekül  $[\text{Cu}_{20}\text{Cl}_{20}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_{12}]$  eingebettet ist.<sup>[10]</sup> Wir folgerten daraus, dass die Verwendung von Wirtmolekülen nicht nur die Stabilität der  $E_4$ -Moleküle ( $E = \text{P}, \text{As}$ ), besonders von  $As_4$ , steigern, sondern auch die molekulare Bewegung im Festkörper herabsetzen könnte. Wir haben im Vorfeld berichtet, dass das System  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  und  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -Halogenide entweder polymere Strukturen<sup>[11]</sup> oder große Fulleren-artige sphärische Moleküle bildet,<sup>[10,12]</sup> die imstande sind, Gastmoleküle und vielleicht die  $E_4$ -Tetraeder selbst einzuschließen. Wir berichten hier über die Synthese und Röntgenstrukturanalyse der Molekül- und Kristallstruktur von polymeren Wirtverbindungen, die intakte  $E_4$ -Tetraeder als Gäste aufnehmen. Weiterhin zeigen wir, dass  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-As}_4)_2]^+[\text{pftb}]^-$  ( $\text{pftb} = \{\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4\}^{[\text{Se}]}$ ) zur Freisetzung von  $As_4$  als bemerkenswert lichtstabile und hochkonzentrierte Lösung benutzt werden kann, was es zu einem idealen Lagermedium für gelbes Arsen macht. Letztlich werden diese  $As_4$ -Lösungen, wie auch Lösungen von  $P_4$ , genutzt, um sphärische Makromoleküle zu bilden, die intakte  $E_4$ -Tetraeder als Gastmoleküle enthalten.

In Gegenwart von  $P_4$  oder  $As_4$  führt die Reaktion von  $\text{CuCl}$  mit  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$  zur Bildung der isostrukturellen Verbindungen  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2]_\infty \cdot (\text{P}_4)_n$  (1) und  $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)\}_2]_\infty \cdot (0.75\text{As}_4)_n$  (2), in denen die tetraedrischen Hohlräume mit perfekt angeordneten  $E_4$ -Molekü-

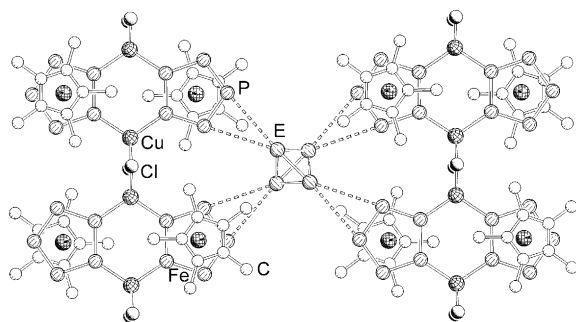
[\*] Dr. C. Schwarzmaier, Dr. A. Schindler, C. Heindl, S. Scheuermayer, Dr. M. Neumeier, Prof. Dr. R. Gschwind, Prof. Dr. M. Scheer  
Universität Regensburg  
93040 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: Manfred.Scheer@chemie.uni-regensburg.de

Dr. E. V. Peresyphkina, Dr. A. V. Virovets  
Institute of Inorganic Chemistry SB RAS  
Ak. Lavrentiev prosp. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt. C.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306146> zu finden.

len gefüllt sind. Überraschenderweise sind die Kristalle von **1** und **2** tagelang licht- und luftstabil und in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass in **1** alle Hohlräume vollständig durch  $P_4$  besetzt sind, während in **2** die  $As_4$ -Moleküle statistisch 75 % der verfügbaren Plätze besetzen (Abbildung 1), wahrscheinlich infolge der geringen und schnell abnehmenden Konzentration von  $As_4$  im Reaktionsmedium.



**Abbildung 1.** Molekülstruktur von  $E_4$  im Kristallgitter von **1** und **2**. Das  $E_4$ -Molekül ist zwischen zwei polymeren Ketten eingeschlossen. Gestrichelte Linien zeigen die nichtkovalenten intermolekularen E...P-Kontakte. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht weggelassen.

Die  $E_4$ -Tetraeder sind zwischen den polymeren Ketten durch vier Paare intermolekularer E...P( $P_5$ )-Kontakte von 3.98 und 4.00 Å in **1** und 3.98 und 4.04 Å in **2** (Abbildung 1) fixiert, zusammen mit zahlreichen  $CH_3 \cdots E$ -Kontakten, die alle länger als 3.2 Å sind. Entsprechend den Van-der-Waals-Radien von 1.80 bzw. 1.85 Å für P und As,<sup>[13]</sup> weisen die E...P( $P_5$ )-Abstände auf eher schwache Wirt-Gast-Wechselwirkungen hin. Diese Wechselwirkungen könnten zwischen dem LUMO ( $e_1$ ) oder LUMO+1 ( $e_2$ ) von  $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  stattfinden,<sup>[14]</sup> die an den *cyclo*- $P_5$ -Ringen und den freien Elektronenpaaren der  $E_4$ -Moleküle lokalisiert sind<sup>[15]</sup> und zu den HOMO–5 ( $a_1$ ) beitragen. Zusätzlich rasten die Methylgruppen der  $Cp^*$ -Liganden sterisch die Gastmoleküle in ihren Orientierungen ein. Eine Rotationsfehlordnung ist deshalb unwahrscheinlich und wird auch nicht beobachtet. Die spezifischen Strukturen von **1** und **2** zwingen die isolierten  $E_4$ -Moleküle in eine Ordnung und ermöglichen somit eine zuverlässige Bestimmung ihrer Molekülstruktur bei  $T = 123$  K. Im Fall von  $As_4$  handelt es sich um die erste auf Einkristallstrukturanalyse beruhende Molekülstrukturbestimmung.

In den letzten Jahrzehnten wurde die P-P-Bindungslänge von weißem Phosphor als Prototyp einer kovalenten P-P-Einfachbindung bestimmt, indem eine Vielfalt von physikalischen und theoretischen Methoden genutzt wurde, was aber zu widersprüchlichen Ergebnissen führte. Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase ergaben P-P-Bindungslängen von 2.21(1) Å,<sup>[16]</sup> was gut mit 2.223(1) Å, dem durch Raman-Spektroskopie gefundenen Wert, übereinstimmt.<sup>[17]</sup> Neuere Elektronenbeugungsstudien bei 100 °C führten zu einem Wert von 2.1994(3) Å.<sup>[18]</sup> Die gemittelte P-P-Bindungslänge in der Tieftemperaturphase von weißem Phosphor,  $\beta$ - $P_4$  (–115 °C, Normaldruck), wurde mit 2.182 Å (2.1756(5)–2.1920(5) Å) bestimmt, was durch Librationsana-

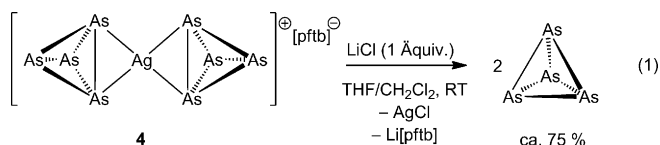
lyse auf einen Wert von 2.204 Å (2.190–2.212 Å) korrigiert wurde.<sup>[4]</sup> DFT-Rechnungen sagen abhängig von den Basisätzen Werte von 2.194 Å<sup>[19]</sup> oder 2.186 Å voraus.<sup>[18,20]</sup> Die P-P-Bindungslängen in **1** betragen 2.160(3)–2.165(3), durchschnittlich 2.162(2) Å, und sind etwas kleiner als die Bindungslängen, die durch andere experimentelle Methoden bestimmt wurden, ähneln aber dem theoretischen Wert von 2.186 Å.<sup>[18,20]</sup> Ein Strukturbestimmung von **1** bei Raumtemperatur zeigt eine signifikant größere thermische Bewegung der  $P_4$ -Gastmoleküle (siehe Hintergrundinformationen), welche einerseits auf recht schwache Wirt-Gast-Wechselwirkungen hinweist, uns aber andererseits daran hinderte, präzise P-P-Bindungslängen bei Raumtemperatur zu bestimmen. Die erhaltenen Werte von 2.051(6)–2.077(4), durchschnittlich 2.06 Å, die über sehr nahe Positionen der fehlgeordneten Gastmoleküle gemittelt wurden, sind sogar noch kleiner als die Werte, die bei 123 K erhalten wurden.

Die As-As-Bindungslänge in  $As_4$  wurde durch Elektronenbeugung in der Gasphase zu Werten von 2.44(3) Å und 2.435(4) Å ermittelt.<sup>[16,21]</sup> DFT-Rechnungen sagen As-As-Abstände von 2.4372 Å<sup>[5d]</sup> voraus, welche gut mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Aufgrund der extremen Empfindlichkeit von gelbem Arsen gegenüber Röntgenstrahlung berichtet nur eine Studie zur Röntgenbeugung an As-Filmen über As-As-Bindungslängen von 2.42(2) Å bei 30 K.<sup>[22]</sup> In **2** variieren die As-As-Bindungslängen im Bereich von 2.3907(12) bis 2.3998(15), durchschnittlich 2.396(5) Å; diese Werte sind etwas kleiner als alle vorhergehenden Daten.

Um auszuschließen, dass starke Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf die E-E-Bindungslängen Einfluss nehmen, haben wir zusätzliche spektroskopische Untersuchungen an **1** und **2** durchgeführt. Das Festkörper-MAS- $^{31}P$ -NMR-Spektrum von **1** zeigt eine scharfe Resonanz bei  $\delta = -506$  ppm, was nahe an der chemischen Verschiebung von weißem Phosphor in einer Lösung in Benzol ( $\delta = -520$  ppm) und in der Gasphase ( $\delta = -551$  ppm) liegt.<sup>[23]</sup> Im Unterschied dazu zeigen fester oder flüssiger weißer Phosphor ein scharfes Singulett bei  $\delta = -461.5$  bzw.  $-460$  ppm.<sup>[23]</sup> Die Tieffeldverschiebung deutet auf starke Wechselwirkungen zwischen den  $P_4$ -Molekülen in der kondensierten Phase hin, die für **1** nicht beobachtet werden. Im Fall von **2** schlugen MAS-NMR-Untersuchungen infolge des großen Quadrupolmomentes des  $^{75}As$ -Kerns fehl. Daher wurde ein Raman-Spektrum von **2** mit dem des ursprünglichen Polymers  $[Cu_2Cl_2[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]_2]_{\infty} \cdot CH_2Cl_2$  verglichen (siehe Hintergrundinformationen).<sup>[11b]</sup> Die Raman-Banden für die eingebetteten  $As_4$ -Moleküle bei  $\tilde{\nu} = 202$  (breit), 259 und 347  $cm^{-1}$  stimmen gut mit denen für  $As_4$  in der Gasphase berechneten bei  $\tilde{\nu} = 203$  (zweifach entartet), 259 (dreifach entartet) und 349  $cm^{-1}$  überein. Für **1** und **2** zeigen die spektroskopischen Untersuchungen nur schwache Wechselwirkungen zwischen den eingebetteten  $E_4$ -Molekülen und der polymeren Gastmatrix an. Folglich ist die Molekülstruktur von  $E_4$  durch die Festkörperumgebung fast unbeeinflusst, und die E-E-Bindungslängen können als Referenz für die  $E_4$ -Moleküle zuverlässig genutzt werden.

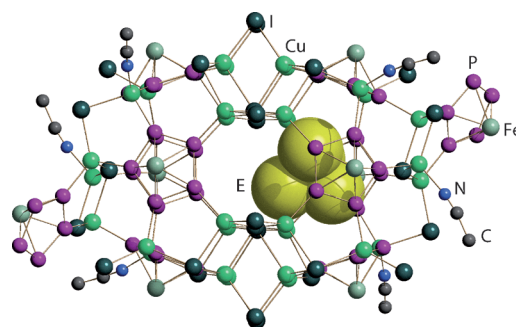
Neben der Bildung von polymeren Strukturen haben wir auch das Potenzial des Systems  $CuX/[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$  ( $X = Cl, Br$ ) bei der templatgesteuerten Bildung von sphärischen

Strukturen gezeigt.<sup>[10,12,24]</sup> Interessanterweise haben wir niemals sphärische Wirt-Gast-Verbindungen erhalten, wenn wir CuI als Ausgangsverbindung nutzten. Überraschenderweise entstand in Gegenwart von P<sub>4</sub> die Verbindung P<sub>4</sub>@{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>I<sub>30</sub>(MeCN)<sub>6</sub>·2 MeCN (**3**) als das erste CuI-enthaltende Käfigmolekül ohne Fulleren-Topologie. Jedoch gelang uns dies nicht, wenn wir instabile Lösungen von As<sub>4</sub> verwendeten, die auf einem klassischen Syntheseweg hergestellt wurden. Deshalb suchten wir nach indirekten Wegen, um As<sub>4</sub>-Lösungen zu erzeugen. Unlängst berichteten wir über die Synthese des homoleptischen Silberkomplexes [Ag(η<sup>2</sup>-As<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][pftb] (**4**), in dem zwei As<sub>4</sub>-Tetraeder im side-on-Modus an das Silberkation koordiniert sind.<sup>[5c]</sup>



Die Reaktion von **4** mit einem Äquivalent LiCl führt zur Bildung von AgCl sowie Li(pftb), welche beide fast quantitativ innerhalb von 20 Minuten aus der Reaktionslösung ausfallen [Gleichung (1)]. Um die Freisetzung von As<sub>4</sub> aus **4** zu prüfen, wurden <sup>75</sup>As-NMR-Experimente durchgeführt. Während Lösungen von As<sub>4</sub>, die aus grauem Arsen erhalten wurden, ein breites Signal bei δ = −892 ppm (ω<sub>1/2</sub> = 2060 Hz) aufweisen, zeigt **4** keinerlei Signal im Bereich von δ = 0 bis −1200 ppm infolge der Quadrupol-Relaxation und der damit verbundenen Linienverbreiterung, zusammen mit der geringen lokalen Symmetrie der koordinierenden As<sub>4</sub>-Tetraeder. Bei Zugabe von LiCl wird ein Signal bei δ = −908 ppm (ω<sub>1/2</sub> = 2364 Hz) detektiert, das die erfolgreiche Freisetzung von As<sub>4</sub> aus **4** klar anzeigt. Die erhaltenen As<sub>4</sub>-Lösungen enthalten ca. 75 % des ursprünglich verwendeten Arsens und weisen eine einzigartige Lichtstabilität (> 4 h) auf. Ein Grund hierfür könnte das Fehlen von Keimen von grauem Arsen sein, die die autokatalytische As<sub>4</sub>-Polymerisation bewirken. Zusätzlich sind die As<sub>4</sub>-Lösungen ungefähr fünfmal höher konzentriert als die bei der Hochtemperatursynthese erhaltenen.

Werden diese stabileren Lösungen von As<sub>4</sub> für die Reaktion von CuI mit [Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)] verwendet, kommt es zur Bildung von As<sub>4</sub>@{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>10</sub>Cu<sub>30</sub>I<sub>30</sub>(MeCN)<sub>6</sub>·2 MeCN (**5**), dem Arsenanalogon des P<sub>4</sub>-haltigen Supramoleküls **3**. Diese einzigartigen Supramoleküle bestehen aus zwei Halbschalen, die durch ein Kupferiodid-Gerüst verbunden sind, welches zuvor bei den sphärischen Supramolekülen auf CuCl- oder CuBr-Basis nicht beobachtet wurde.<sup>[12]</sup> Der Gürtelbereich wird durch vier schalenartige {Cu<sub>4</sub>(μ<sub>4</sub>-I)(μ<sub>3</sub>-I)(μ<sub>2</sub>-I)<sub>3</sub>}-Einheiten gebildet. Sie verbinden vier {Cp\*Fe(P<sub>5</sub>)}-Einheiten jeder Halbschale (Abbildung 2), welche der Reihe nach über zwei {CuI}- und zwei {Cu(MeCN)}-Einheiten an ein überdachendes {Cu<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-I)<sub>2</sub>(MeCN)CuI}-Gerüst angebunden sind. Jede Halbschale wird durch eine heraushängende Pentaphosphaferrocen-Einheit mit einem 1,2-Koordinationsmodus komplementiert. Insgesamt bestehen die anorganischen Gerüste von **3** und **5** aus 100 Atomen. Die Supramoleküle **3** und **5** haben ähnliche Abmessungen von 2.08 nm × 3.33 nm bzw. 2.09 nm × 3.41 nm.<sup>[25]</sup>



**Abbildung 2.** Der E<sub>4</sub>-Tetraeder (E = P, As), eingeschlossen in einem ellipsoiden Gastmolekül von **3** bzw. **5**. Nur eine Position der fehlgeordneten E<sub>4</sub>-Moleküle ist wiedergegeben und die Cp\*-Liganden sind weggelassen.

Die Supramoleküle verfügen über einen länglichen Hohlraum von 10.3 Å Länge, der von vier Iodatomen des mittleren Gürtels in zwei Teile geteilt wird (Abbildung 2). In jedem Teil beträgt der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ringene ca. 4.9 Å, was genug Platz für den Einschluss eines E<sub>4</sub>-Moleküls lässt. Die Teile sind durch die E<sub>4</sub>-Gäste mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % statistisch besetzt. Weiterhin zeigen sie eine Fehlordnung in der Orientierung über zwei oder mehr nahe Positionen infolge der ungünstigen quaderförmigen Gestalt des Hohlraums. Ungeachtet der Fehlordnung sind die Wirt-Gast-Wechselwirkungen signifikanter als diese in **1** und **2**, da das E<sub>4</sub>-Molekül die kürzesten intermolekularen Kontakte von 3.68 Å für E = P und 3.55 Å für E = As mit den *cyclo*-P<sub>5</sub>-Ringene und von 3.71 Å für E = P und 3.64 Å für E = As mit den benachbarten Iodatomen bildet. Für **3** variiert die P-P-Bindungslänge der P<sub>4</sub>-Einheit von 1.94 bis 2.28 Å. Beim As<sub>4</sub>-Tetraeder in **5** mussten die As-As-Bindungslängen während der Strukturverfeinerung auf einen festen Wert gesetzt werden. In beiden Fällen wurden die Bindungslängen infolge der Fehlordnung mit nur geringer Präzision bestimmt, sie stimmen jedoch gut mit den in **1** und **2** gefundenen Werten überein.

Abschließend kann festgestellt werden, dass wir die tetraedrischen P<sub>4</sub>- und As<sub>4</sub>-Moleküle erfolgreich in den Tetraederlücken der polymeren Matrix von [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]<sub>∞</sub> eingeschlossen haben. In den daraus resultierenden Produkten [Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>{Cp\*Fe(η<sup>5</sup>-P<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}]·(E<sub>4</sub>)<sub>x</sub> (E = P, x = 1; E = As, x = 0.75) wechselwirken die E<sub>4</sub>-Gäste nur sehr schwach mit der Polymermatrix, sodass eine präzise Strukturanalyse von intakten E<sub>4</sub>-Molekülen durch Röntgenbeugung an Einkristallen möglich wird. Für As<sub>4</sub> ist dies die erste Strukturbestimmung auf der Basis von Beugungsmethoden an Einkristallen. In beiden Fällen sind die Werte für die E-E-Bindungslängen kleiner als die früher berichteten, stimmen aber gut mit den berechneten Werten überein. Weiterhin gelang uns ebenfalls der Einschluss von E<sub>4</sub>-Molekülen in große ellipsoide Käfigmoleküle durch Verwendung einer neuen Methode zur Erzeugung stabiler und hochkonzentrierter As<sub>4</sub>-Lösungen, die [Ag(η<sup>2</sup>-As<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][pftb] als Arsenquelle nutzt. Da dieses Salz lichtstabil und lagerfähig ist, repräsentiert es ein einzigartiges As<sub>4</sub>-Speichermaterial, was neue Richtungen in der Chemie des gelben Arsens eröffnen wird.

Eingegangen am 15. Juli 2013

Online veröffentlicht am 2. September 2013

**Stichwörter:** Arsen · Phosphor · Röntgenstrukturanalyse ·  
Supramolekulare Chemie · Wirt-Gast-Chemie

- [1] T. H. Jordan, W. D. Streib, H. W. Smith, W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1964**, *17*, 777–778.
- [2] R. Marx, R. M. Ibberson, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 195–202.
- [3] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe, *Nature* **1952**, *170*, 629–629.
- [4] A. Simon, H. Borrmann, H. Craubner, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1987**, *30*, 507–510.
- [5] a) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757–1763; b) O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35–C38; c) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86; d) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243; e) C. Schwarzmaier, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 891–894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 858–861; f) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283–7286; g) C. Schwarzmaier, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7751–7755; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7600–7603.
- [6] C. Schmuck, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5932–5935; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5830–5833.
- [7] P. Mal, B. Breiner, K. Rissanen, J. R. Nitschke, *Science* **2009**, *324*, 1697–1699.
- [8] R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, S. J. Heyes, M. J. Rosseinsky, J. F. C. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1367–1368.
- [9] Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, *495*, 461–466.
- [10] A. Schindler, C. Heindl, G. Balázs, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 829–835.
- [11] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808–1811; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1737–1740; b) F. Dielmann, A. Schindler, S. Scheuermayer, J. Bai, R. Merkle, M. Zabel, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, G. Brunklaus, H. Eckert, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1168–1179.
- [12] a) J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781–783; b) M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5148–5151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046–5049; c) M. Scheer, A. Schindler, J. Bai, B. P. Johnson, R. Merkle, R. Winter, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, V. A. Blatov, M. Sierka, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2092–2107.
- [13] R. G. A. Bone, R. F. W. Bader, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10892–10911.
- [14] H. Krauss, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337–342.
- [15] A. Hirsch, Z. Chen, H. Jiao, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2916–2920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2834–2838.
- [16] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699–709.
- [17] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **1981**, *11*, 346–348.
- [18] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8459–8465.
- [19] M. Häser, O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3703–3711.
- [20] B. J. Persson, P. R. Taylor, T. J. Lee, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5051–5057.
- [21] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [22] M. F. Daniel, A. J. Leadbetter, *Philos. Mag. B* **1981**, *44*, 509–529.
- [23] G. Heckmann, E. Fluck, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 175–183.
- [24] S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1471–1474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1435–1438.
- [25] Die äußeren Abmessungen der ellipsoidalen Supramoleküle wurden als Summe der Abstände zwischen den H-Atomen der am weitesten gegenüberliegenden Cp\*-Liganden und den doppelten Van-der-Waals-Radien der H-Atome (1.20 Å) bestimmt.