

Abb. 1. Oben: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, D_2O , 40 °C, CH_3CN) von 3. Unten: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, D_2O , 40 °C, CH_3CN) von 3.

Merck Lobar Säule RP18, Größe B; Laufmittel: Wasser) erhält man 3 (82.0 mg, 72.9%), Schmp. 227 °C (Zers.); $[\alpha]_D = +63.4$ (16 °C, $c = 0.41$ in H_2O); ^1H -NMR (500 MHz, D_2O , 40 °C, CH_3CN): $\delta = 4.73$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.5$ Hz, 7H; H-1), 4.19 (m, 7H; H-5), 3.93 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.7$, 5.8 Hz, 7H; H-4), 3.86 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.7$, 7.8 Hz, 7H; H-3), 3.80 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.5$, 7.8 Hz, 7H; H-2), 3.77 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.3$, 12.5 Hz, 7H; H-6), 3.72 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 3.6$, 12.5 Hz, 7H; H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O , 40 °C, CH_3CN): $\delta = 103.1$ (C-1), 77.2 (C-4), 73.7 (C-5), 71.2 (C-2), 70.0 (C-3), 61.3 (C-6); FAB-MS: m/z : 1135 [$M + \text{H}^+$], 1157 [$M + \text{Na}^+$].

Eingegangen am 13. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 27. April 1995 [Z 7546]

Stichworte: Altrose · β -Cycloaltrin · Cyclodextrine · Oligosaccharide

- [1] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822, zit. Lit.
- [2] M. Sawada, T. Tanaka, Y. Takai, T. Hanafusa, M. Kawamura, T. Uchiyama, *Carbohydr. Res.* **1991**, *217*, 7–17.
- [3] M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1273–1276; M. Mori, Y. Ito, J. Uzawa, T. Ogawa, *ibid.* **1990**, *31*, 3191–3194.
- [4] F. W. Lichtenhaller, S. Immel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2045–2060.
- [5] a) A. W. Coleman, P. Zhang, C.-C. Ling, J. Mahuteau, H. Parrot-Lopez, M. Miocque, *Supramol. Chem.* **1992**, *1*, 11–14; b) A. R. Kahn, K. Barton, V. T. D'Souza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1112–1114.
- [6] Die Konformationsenergie der $^1\text{C}_4$ -Konformation von α -Altropyranose ähnelt derjenigen der $^4\text{C}_1$ -Konformation sehr; S. J. Angyal, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 172–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 157–166; S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.
- [7] K. Fujita, K. Ohta, Y. Ikegami, H. Shimada, T. Tahara, Y. Nogami, T. Koga, K. Saito, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9577–9580.
- [8] Eine pyranoid $^1\text{C}_4$ -Konformation führt zu $^3J_{1,2}$ -Werten um 8 Hz. Die Pyranose-Einheiten in 3 liegen wohl eher in einer Konformation vor, die der $^4\text{C}_1$ -Form ähnlicher ist als der $^1\text{C}_4$ -Form.
- [9] Die Reinheit von 2 ist sehr wichtig für die Reaktion; Verunreinigungen selbst mit geringen Mengen der Benzolsulfosäureester, die als Zwischenprodukte bei der Epoxidierung von 2 auftreten, stören die beschriebene Reaktion erheblich, da 3 durch die Sulfosäure, die während der Reaktion gebildet wird, hydrolysiert wird.

$(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$: ein Festkörper mit einer neuartigen, theoretisch vorhergesagten Form des Phosphors**

Arno Pfitzner* und Eva Freudenthaler

Trotz umfangreicher Untersuchungen an Phosphanen und Phosphiden^[1–3] gab es seit der Aufklärung der Kristallstruktur des Hittorfischen Phosphors^[4] nur Vermutungen über die Existenz und vor allem die Struktur von weiteren allotropen Formen des roten Phosphors. Ein konkreter Vorschlag dazu wurde kürzlich von Böcker und Häser^[5] auf theoretischer Grundlage gemacht. Danach liegt eine thermodynamisch stabile Helix vor, die nur aus kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Ringen besteht. In kristalliner Form wurde dieses Allotrop bisher allerdings nicht erhalten. Der Grund dafür ist vermutlich, daß sich solche Helices nicht günstig packen lassen, so daß allenfalls ein amorpher Feststoff resultiert.

Bei systematischen Untersuchungen zur Synthese neuer Cu^{+} -Ionenleiter durch Bildung von Kupfer(I)-halogenid-Addukten an elementaren Phosphor erhielten wir nun mit der Verbindung $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ einen Feststoff, in dem überraschenderweise diese bisher unbekannte (aber theoretisch vorhergesagte) Phosphorstruktur als neutrales Strukturfragment auftritt. Offensichtlich bleiben mit CuI , einem strukturell sehr flexiblen „Lückenfüller“, die Schrauben im Kristall erhalten. Die große Flexibilität des Kupferiodids hinsichtlich seines Bindungs- und Koordinationsverhaltens wird durch die Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlich koordinierten Kupferatomen verdeutlicht^[6]. Daß die Kupfer(I)-halogenide sich in Addukten an neutrale, polymere Chalkogenhelices sehr gut anpassen, ergaben Untersuchungen an CuTe_2X , CuSe_2Cl und CuSeTeX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I)^[7–12]. Vor kurzem wurde sogar eine helicale Anordnung von flächenverknüpften Tetraedern in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_x^{1-}[\text{Cu}_3\text{I}_4]^{1-}$ beschrieben^[13].

Die hier vorgestellten Resultate sind Teilergebnisse aus umfangreichen Untersuchungen der Systeme Cu-X-P ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), über die bisher mit Ausnahme der ternären Verbindung $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ ^[14], bei der es sich um Kupferiodid mit eingelagertem, polymerem $[\text{P}_{12}^0]$ im Sinne der Formulierung $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}^{1-}$ handelt, und des kürzlich von uns beschriebenen $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$ ^[15], eines Kupfer(I)-halogenidphosphids mit $[\text{P}_{15}^-]$ -Ionen, nicht berichtet wurde.

Es gelang nun, die Kristallstruktur der bisher unbekannten Verbindung $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ röntgenographisch zu bestimmen^[16]. Darin liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Phosphorstränge (Strang 1 und 2) vor, die jedoch in ihrer Form nicht signifikant verschieden sind (Abb. 1). Diese Stränge sind im Festkörper in Form einer Stabpackung angeordnet und durch direkte P-Cu-P-Wechselwirkungen aneinander gebunden, so daß Schichten parallel zur (100)-Ebene resultieren. Diese Schichten sind durch Cu-1-Cu-Brücken in Richtung [001] verknüpft. Die Kupferatome lassen sich wegen ihrer unterschiedlichen Koordination durch Iod- und Phosphoratome in drei Gruppen einteilen. In allen Fällen sind die Kupferatome tetraedrisch koordiniert. Cu1 und Cu2 sind jeweils an ein Phosphoratom aus Strang 1 und drei Iodatome gebunden. Die Kupfer-

[*] Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. E. Freudenthaler

Fachbereich 8 – Anorganische Chemie II der Universität-Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße 9, D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.d400.de

[**] Wir danken Herrn Prof. Deiseroth für seine Unterstützung, Herrn Prof. von Schnering für hilfreiche Diskussionen, Herrn Dr. Schwarz, Universität Stuttgart, für die Diffraktometermessungen und der Hoechst AG für eine Spende an rotem Phosphor.

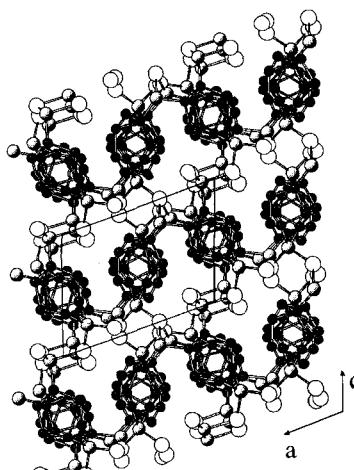


Abb. 1. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$. P: schwarz, Cu: schattiert, I: leere Kreise. Blick parallel zur [010]-Achse.

atome Cu3–Cu6 sind jeweils an zwei Iod- und zwei Phosphoratome gebunden, wobei die Phosphoratome von einem Strang (Cu3, Cu4) oder von zwei Strängen (Cu5, Cu6) zur Verfügung gestellt werden. Für die Iodatome resultieren Bindungen zu zwei (I1–I4, $2.526(1) \leq d_{\text{Cu}-\text{I}} \leq 2.668(1) \text{ \AA}$) oder zu drei Cu-Atomen (I5, I6, $2.568(1) \leq d_{\text{Cu}-\text{I}} \leq 2.718(1) \text{ \AA}$).

Das interessanteste und bereits eingangs erwähnte Struktur-Element in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ sind die eindimensional-unendlichen Phosphorstränge, die sich längs der Nadelachse [010] erstrecken. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie ausschließlich aus kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Phosphorringen bestehen. Damit sollten sie nach theoretischen Betrachtungen von Böcker und Häser^[5] stabiler sein als die ${}^1[\text{P}_{12}^0]$ -Ketten in $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$, die zusätzlich viergliedrige Ringe enthalten. Die Unterschiede zwischen den beiden kristallographisch verschiedenen Phosphorsträngen in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ ergeben sich aus der Packung im Feststoff, d.h. die Stränge unterscheiden sich im wesentlichen hinsichtlich ihrer Koordination der jeweils umgebenden Kupferatome. Nach der von Böcker und Häser^[5] vorgeschlagenen Nomenklatur sind die Stränge als ${}^1([\text{P}10]\text{P}2){}^0$ zu beschreiben (zum Vergleich: in $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ liegen lineare Einheiten ${}^1([\text{P}8]\text{P}4(4){}^0)$ vor). Die in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ zugrundeliegende ${}^1[\text{P}10]$ -Einheit ist in Abbildung 2a dargestellt. Mit dem Kupferatom über dem Sechsring resultieren CuP_{10} -Einheiten mit pseudo-Ufossan-Struktur. Formal werden die P_{10} -Gruppen durch P_2 -Fragmente ($\text{P}2$ und $\text{P}5$ im Strang 1 sowie $\text{P}22$ und $\text{P}25$ im Strang 2) verknüpft, so daß eindimensional-unendliche Phosphorschrauben resultieren. Die Länge der Translationseinheit (${}^1[\text{P}10]\text{P}2{}}^0$) in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ ist $b/2 = 6.93 \text{ \AA}$. Damit ist dieses P_{12} -Fragment ca. 1 \AA kürzer als die dem linearen Phosphorstrang in $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ zugrundeliegende Einheit (${}^1[\text{P}8]\text{P}4(4){}^0$). Diese kristallographisch bestimmte Translationsperiode stimmt mit dem auf dem SCF/SVP-Niveau berechneten Wert von ca. 7.2 \AA ^[17] gut überein. Inwieweit die Kupferatome zur Stabilisierung der geschraubten ${}^1[\text{P}10]\text{P}2{}}^0$ -Stränge beitragen, sollen theoretische Untersuchungen zeigen. Alternativ läßt sich der Aufbau des Phosphorstrangs durch Verknüpfung von P_7 -Norbornaneinheiten beschreiben (Abb. 2b).

Die Phosphoratome in den Strängen weisen jeweils drei kovalente Bindungen zu benachbarten Phosphoratomen auf, wobei die Abstände $d_{\text{P}-\text{P}}$ im Bereich von $2.18 < d_{\text{P}-\text{P}} < 2.28 \text{ \AA}$ liegen. Dabei ist es für die Bindungslängen $d_{\text{P}-\text{P}}$ unerheblich, ob die Phosphoratome zusätzlich an Kupfer koordiniert sind. Die Abstände zwischen den Kupfer- und Phosphoratomen liegen mit $2.27 < d_{\text{Cu}-\text{P}} < 2.32 \text{ \AA}$ in einem sehr engen Bereich, wie er z.B. auch bei Cu_2P_7 festgestellt wurde^[18]. Schon unsere Untersu-

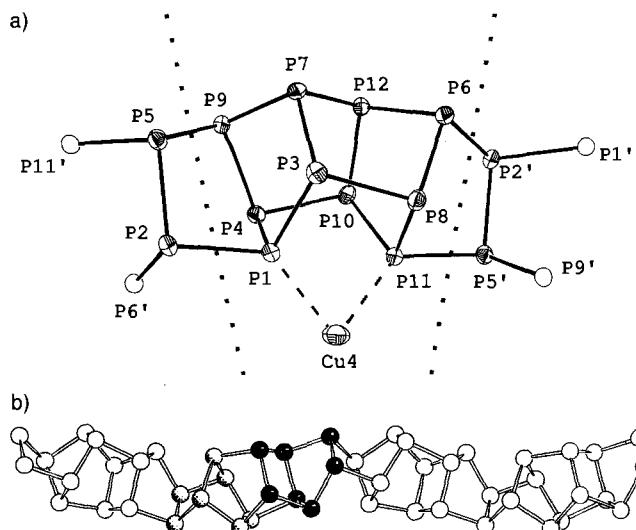


Abb. 2. a) CuP_{10} -Einheit mit Pseudo-Ufossan-Struktur in $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$; diese Einheiten sind im Strang 1 durch $\text{P}2$ und $\text{P}5$ sowie $\text{P}2'$ und $\text{P}5'$ etc. verknüpft. b) Ausschnitt aus einem Phosphorstrang, hervorgehoben sind zwei norbornanaloge P_7 -Fragmente (schattiert und schwarz).

chungen an $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$ ^[15] haben ergeben, daß es dabei für den Abstand $d_{\text{Cu}-\text{P}}$ unerheblich ist, ob dem jeweiligen Phosphoratom formal eine negative Ladung zugeordnet werden muß oder ob es sich um ein neutrales Phosphoratom handelt. Die unterschiedlichen Koordinationsmuster der beiden Phosphorstränge lassen den Schluß zu, daß im wesentlichen Packungseffekte, die durch die große Flexibilität der Kupferiodidteilstruktur begünstigt werden, die hier vorliegende Festkörperstruktur des Phosphors ermöglichen.

Man kann davon ausgehen, daß sich die hier beschriebenen ${}^1[\text{P}_{12}^0]$ -Schrauben bei der Reaktion von Kupferiodid mit Phosphor bilden, unabhängig davon, ob von amorphem rotem oder von weißem Phosphor ausgegangen wird. Damit bleibt nach wie vor offen, ob diese Form der Phosphorketten in elementarem roten Phosphor vorliegt und z.B. durch Umsetzung mit CuI daraus isoliert werden kann.

Experimentelles

$(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ wird durch Umsetzung von Kupferiodid mit Phosphor im Verhältnis $\text{CuI}:\text{P} = 1:4$ in evakuierten Quarzglasampullen hergestellt, deren Totvolumen möglichst gering sein sollte (typische Ansatzgröße 1 g Gesamteinwaage, Ampulleninnendurchmesser 12 mm, Ampullenlänge ca. 3 cm). Je nachdem, ob von weißem oder rotem Phosphor ausgegangen wird, kann auf die Reaktionstemperatur von 500 °C mehr oder weniger schnell aufgeheizt werden. Bei wesentlich geringeren Temperaturen (z.B. 150 °C, P_4) wird kein kristallines ternäres Produkt erhalten. Nach einigen Wochen Temperzeit kann $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ in Form abgeflachter nadelförmiger, silbrig glänzender Kristalle, die bei mechanischer Beanspruchung spleißen, von erst zum Teil identifizierten Nebenprodukten (z.B. $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$ [15]) getrennt werden. Reinigt man die Kristalle mit Wasser von anhaftenden Verunreinigungen, sind sie an Luft längere Zeit stabil. Die röntgenographische Charakterisierung von pulverisierten Proben ist wegen starker Textureffekte schwierig. Ebenso konnten noch keine interpretierbaren ${}^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-Spektren erhalten werden.

Ein eingegangen am 25. März 1995 [Z 7836]

Stichworte: Festkörperstrukturen · Kupferverbindungen · Phosphorverbindungen

- [1] H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
[2] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1623.
[3] M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 419.
[4] H. Thurn, H. Krebs, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 125.

- [5] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
[6] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 1.
[7] J. Fenner, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, *32*, 3084.
[8] W. Milius, A. Rabenau, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 243.
[9] W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 990.
[10] T. Sakuma, T. Kaneko, H. Takahashi, K. Honma, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1991**, *60*, 1136.
[11] R. B. Beeken, J. E. Dean, W. L. Jetzer, D. S. Lee, T. Sakuma, *Solid State Ionics* **1992**, *58*, 189.
[12] A. Pfätzner, S. Zimmerer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621*, 969.
[13] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1841.
[14] M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178.
[15] A. Pfätzner, E. Freudenthaler, *Z. Kristallogr.* **1995**, *210*, 59.
[16] Die erhaltenen Kristalle sind in der Regel verzwilligt, so daß eine verdoppelte *c*-Achse vorgetäuscht wird. Dies hat nicht raumgruppenbedingte Auslösungen zur Folge (*hkl* mit *h* = *2n* und *l* = *2n* + 1 werden ausgelöscht). Kristallstruktur von $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ (unverzwilligter Kristall): monoklin, Raumgruppe *P2₁* (Nr. 4), *a* = 12.846(4), *b* = 13.857(3), *c* = 9.651(3) Å, β = 109.43(2)°, *V* = 1620.2(7) Å³, *Z* = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 3.866 g cm⁻³, 6197 Reflexe, davon symmetrieeunabhängig 5757 ($R_{\text{int.}}$ = 0.055). Raumtemperatur, Wykoft-Scans, Mo-K_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, $2\theta_{\text{max.}}$ = 56.2°, Kristallgröße 0.6 × 0.3 × 0.1 mm³, empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scans). Strukturlösung mit Direkten Methoden (NRCVAX [19]), Verfeinerung an *F*² (volle Matrix, SHELLXL-93 [20]), 325 freie Parameter, *R* (alle Reflexe) = 0.0248, *wR* (alle Reflexe) = 0.0605. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-401755 angefordert werden.
[17] M. Häser, persönliche Mitteilung.
[18] M. H. Möller, W. Jeitschko, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *491*, 225.
[19] E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, P. S. White, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, *22*, 384.
[20] G. M. Sheldrick, SHELLXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, 1993.

Berichtigung

Bei detaillierteren Untersuchungen haben T. J. Collins, E. Münck et al. festgestellt, daß die Werte für den Mößbauer-Parameter *D* in Tabelle 1 ihrer Publikation (*Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1345–1348) zu 9 ± 2 für Verbindung **1** und 3 ± 2 für **2** korrigiert werden sollten. Um Mißverständnisse beim Leser zu vermeiden, sollte der Titel der Zuschrift "Ein stabiler Aquaeisenkomplex mit *S* = 1: Struktur und spektroskopische Eigenchaften" lautern.

 Weinheim, New York

 Akademie Verlag

 Ernst & Sohn

 ACADEMY GROUP LTD

 Verlag Helvetica Chimica Acta

 SIEMENS, Publicis MCD Verlag

 Chemical Concepts

VCH Software

VCH PUBLISHING GROUP

Information available on Internet

www.vchgroup.de