

- [17] Eine ähnliche Inertheit eines ungesättigten Glykols unter Sharpless' Epoxidierungsbedingungen wurde beschrieben: a) W. Adam, B. Nestler, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 767–769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 733–735; b) W. Adam, B. Nestler, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7226–7231.
- [18] Methode: W. Nekrassow, N. Melnikow, *J. Prakt. Chem.* **1930**, *126*, 81–96.
- [19] A. G. Myers, P. M. Harrington, B.-M. Kwon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1086–1087.
- [20] Ein carbonatfreies Fünfring/Zehnring-Diendiin-Analogon von NCS, das einen spiroverknüpften statt eines anellierten Epoxidrings wie **1**, **12** oder **15** enthält, wurde schon früher dargestellt: A. G. Myers, P. S. Dragovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7021–7022.
- [21] a) K. Nakatani, K. Arai, S. Terashima, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 289–291; b) *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1901–1912.

## Gezielte Synthese von stabilen Hydrogenpolyphosphiden: Präparation und strukturelle Charakterisierung von $\text{HP}_{11}^{2-}$ in $(\text{NBnMe}_3)_2\text{HP}_{11}$ und $(\text{PBnPh}_3)_2\text{HP}_{11}$ sowie sein Vergleich mit dem ersten „nackten“ $\text{P}_{11}^{3-}$ -Ion in $(\text{NETMe}_3)_3\text{P}_{11}$ \*\*

Nikolaus Korber\*, Jörg Daniels und  
Hans Georg von Schnering\*

Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Kürzlich gelang es, das überraschend stabile Tetraphenylphosphoniumsalz des Dihydrogenheptaphosphids  $\text{H}_2\text{P}_7^-$  zu isolieren und mit Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren<sup>[1]</sup>. Über die zwischen Polyphosphanen<sup>[2, 3]</sup> und Polyphosphiden<sup>[4]</sup> angesiedelten Hydrogenpolyphosphide ist bislang sehr wenig bekannt. Formal besteht zwischen Phosphiden und Phosphanen mit gleichem Phosphorgerüst (z.B.  $\text{P}_7^{3-}$ <sup>[4]</sup> und Heptaphosphan(3)  $\text{P}_7\text{H}_3$ <sup>[5]</sup>, jeweils mit Nortricyclan-Käfig) eine Säure-Base-Beziehung im Sinne von Brønsted<sup>[6]</sup>; diese Beziehung kann jedoch experimentell nicht ohne weiteres verifiziert werden, da sowohl die Deprotonierung von Polyphosphanen als auch die Protonierung der entsprechenden Polyphosphide rasche Zersetzungsreaktionen nach sich ziehen. Partiell protonierte Polyphosphide (partiell deprotonierte Polyphosphane) sind demnach hochreaktive Spezies, die bislang experimentell kaum beobachtet wurden. Eine Ausnahme bildet eine ausführliche Untersuchung von Baudler et al. über die Reaktion von Diphosphan(4) mit *n*-Butyllithium, in deren Verlauf eine Reihe von teillithiierten Polyphosphanen als reaktive Zwischenstufen  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden<sup>[7]</sup>.

$(\text{PPh}_4)_2\text{H}_2\text{P}_7$  zersetzt sich in Lösung ebenfalls durch Reaktion zu undefinierten höheren Polyphosphanen, als kristalliner Festkörper ist es jedoch, wohl aufgrund der räumlichen Trennung der  $\text{H}_2\text{P}_7^-$ -Ionen durch die großen Kationen, bei Raumtemperatur und sogar an Luft stabil. Es entstand in geringen Ausbeuten

[\*] Dr. N. Korber, Dipl.-Chem. J. Daniels  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn  
Telefax: Int. + 2 28/73 56 60  
E-mail: korber@plumbum.chemie.uni-bonn.de

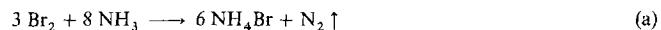
Prof. Dr. H. G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-70506 Stuttgart  
Telefax: Int. + 7 11/6 89-15 62

[\*\*] Wir danken Herrn Dr. W. Hoffbauer für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren.

auf bisher ungeklärtem Wege aus  $\text{K}_3\text{P}_{11}$  und  $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$  in flüssigem  $\text{NH}_3$ <sup>[1]</sup>.

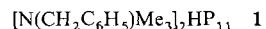
Angeregt durch dieses vom Zerfall begünstigte Ergebnis haben wir Möglichkeiten zur gezielten Synthese von Hydrogenpolyphosphiden ausgehend von Alkalimetallpolyphosphiden untersucht. Wesentliche Randbedingungen dafür sind zum einen eine „sanfte“ Protonierung der Polyphosphidanionen unter schonenden Bedingungen, z.B. in einer Lösung in flüssigem  $\text{NH}_3$  bei tiefen Temperaturen; zum anderen müssen die gebildeten Hydrogenpolyphosphidanionen mit voluminösen, nicht-koordinierenden Kationen wie quartären Ammoniumionen durch Bildung schwerlöslicher Salze abgefangen werden.

Als entscheidend für den Reaktionsverlauf stellten sich die genauen Umstände der Protonierung heraus: Die Zugabe stöchiometrischer Mengen der Universalsäure des Ammoniumsystems  $\text{NH}_4^+$  als Halogenid blieb erfolglos, ebenso die Verwendung von Harnstoff, der Entsprechung der Kohlensäure im Ammoniumsystem. Erst mit einer Reaktion, bei der die Säure erst während der Umsetzung *in situ* entstand, führte zu quantitativen und gut reproduzierbaren Ausbeuten. Verwendet wurde hierfür die auch bei tiefen Temperaturen ablaufende Oxidation des Lösemittels  $\text{NH}_3$  durch elementares Brom, die gemäß der Bruttoreaktion (a) verläuft<sup>[8]</sup>.



Anstelle der direkten Zugabe von Brom ist die Verwendung von Tribromiden  $\text{Br}_3^-$  der gewünschten quartären Ammoniumionen vorteilhaft, so daß sowohl das säurebildende Halogen als auch das zum Auffangen des Hydrogenpolyphosphidions benötigte Gegenion in einfacher Weise in einem Reagens vereint eingesetzt werden können.

Diesem Konzept folgend wurden  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  und Benzyltrimethylammoniumtribromid in flüssigem  $\text{NH}_3$  unter Bildung von Bis(benzyltrimethylammonium)hydrogenundecaphosphid **1** umgesetzt, das überraschend beständig ist und sogar einige Zeit an



Luft ohne merkliche Zersetzung gehandhabt werden kann.  $\text{HP}_{11}^{2-}$  ist das erste nachgewiesene Hydrogenphosphid, welches sich vom pentacyclischen, nur aus kondensierten Fünfringen aufgebauten  $\text{P}_{11}^{3-}$ -Käfiganion („Ufosan“)<sup>[9]</sup> ableitet. Die Kristallstruktur<sup>[10]</sup> beweist das erwartete Kation/Anion-Verhältnis von zwei zu eins; das  $\text{HP}_{11}^{2-}$ -Ion liegt auf einer zweizähligen Achse (Abb. 1 oben). Dieser Lagesymmetrie kann nur das Phosphorgerüst (Punktgruppe 23- $D_3$ ) gehorchen, nicht jedoch das Wasserstoffatom, welches an eines der beiden symmetrieeinabhängigen, in Bezug auf Phosphor zweibindigen Phosphoratome (P2 und P3) gebunden sein muß;  $\text{HP}_{11}^{2-}$  ist also gerade im Hinblick auf den röntgenographisch schwer zu lokalisierenden Wasserstoff fehlgeordnet. Signifikante Verzerrungen des  $\text{P}_{11}^-$ -Gerüstes erlauben dennoch eine eindeutige Entscheidung darüber, welches der in Frage kommenden Phosphoratome protoniert wurde: Das dadurch dreibindig gewordene Phosphoratom sollte längere Bindungen zu den Nachbaratomen und einen größeren Bindungswinkel aufweisen als die zweibindigen Phosphoratome<sup>[4]</sup>. Genau dies ist für das auf der zweizähligen Achse liegende Atom P3 der Fall (P3-P5 2.196(2) Å gegenüber P2-P4 2.156(2) Å und P2-P6 2.163(2) Å, P5-P3-P5' 99.11(8)° gegenüber P4-P2-P6 96.72(5)°).

Einen unabhängigen Beweis für das Vorliegen eines Hydrogenpolyphosphids liefert die scharfe, intensive Bande bei  $2245 \text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum, die einer P-H-Streckschwingung zuzuordnen ist.

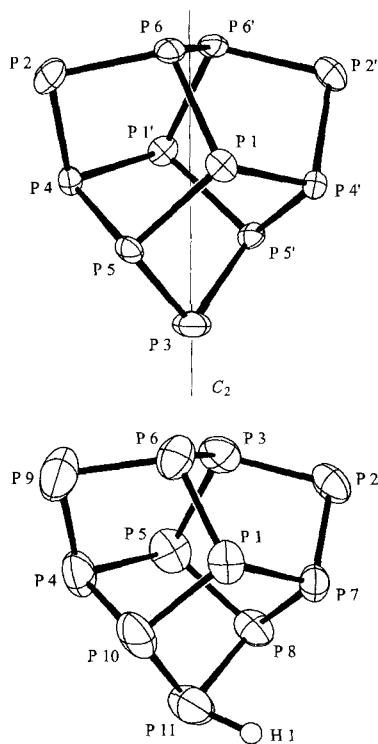


Abb. 1. Oben:  $\text{HP}_{11}^{2-}$  in der Kristallstruktur von **1** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-P5 2.223(1), P1-P4 2.238(1), P1-P6 2.244(1), P2-P4 2.156(2), P2-P6 2.163(2), P3-P5 2.196(2), P4-P5 2.194(2), P4-P1' 2.239(1), P6-P6' 2.196(2), P5-P1-P4' 103.91(5), P5-P1-P6 100.95(5), P4'-P1-P6 103.25(5), P4-P2-P6 96.72(5), P5-P3-P5' 99.11(8), P2-P4-P5 97.57(6), P2-P4-P1' 104.66(6), P5-P4-P1' 102.52(6), P4-P5-P3 96.64(6), P4-P5-P1 102.36(5), P3-P5-P1 102.33(6), P2-P6-P6' 101.00(8), P2-P6-P1 104.95(6), P6-P6-P1 100.55(5). Unten:  $\text{HP}_{11}^{2-}$  in der Kristallstruktur von **2** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Willkürlich gewählter Radius für das Wasserstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-P10 2.214(4), P1-P6 2.218(4), P1-P7 2.240(4), P2-P3 2.150(4), P2-P7 2.158(4), P3-P6 2.188(4), P3-P5 2.284(4), P4-P9 2.159(5), P4-P10 2.177(5), P4-P5 2.267(5), P5-P8 2.208(4), P6-P9 2.150(4), P7-P8 2.184(4), P8-P11 2.212(5), P10-P11 2.186(5), P11-H1 1.37(8), P3-P2-P7 96.15(1), P6-P9-P4 95.5(2), P10-P11-P8 98.7(2), P4-P10-P11 94.0(2), H1-P11-P10 105(3), H1-P11-P8 93(3).

Weitere Chancen zur Absicherung unserer Ergebnisse boten sich durch den Vergleich mit festem **2**, dem ersten nur mit quartären Ammoniumionen versehenen Polyphosphid. Zweifel an der Existenzfähigkeit einer solchen Verbindung kamen in jüngster Zeit durch eine Veröffentlichung von Eichhorn et al. auf, die die Alkylierung von  $\text{P}_7^{3-}$  durch Tetraalkylammoniumionen bei sehr milden Bedingungen beschrieben<sup>[11]</sup>.

Die zweibindigen, formal negativ geladenen Phosphoratome in Polyphosphiden sind demnach so nucleophil, daß sie selbst mit den als schlechte Alkylierungsmittel geltenden quartären Ammoniumionen nahezu quantitativ zu den entsprechenden Alkylphosphanen reagieren können. Tatsächlich war  $(\text{PPh}_4)_2\text{P}_{16}$  lange Zeit das einzige Beispiel für ein Polyphosphid mit quartären Gegenionen<sup>[12]</sup>. Die Darstellung von **2** gelingt durch einfache Metathese in flüssigem  $\text{NH}_3$ , wobei nicht verschwiegen werden soll, daß bei den meisten analogen Metathesen mit anderen quartären Ammoniumionen kein vollständiger Austausch stattfindet, da die Polyphosphide in Lösung hartnäckig ein oder zwei Alkalimetallkationen durch Ionenpaarbildung festhalten<sup>[13]</sup>; die Bildung von **2** scheint durch ein besonders niedriges Löslichkeitsprodukt begünstigt zu sein. Einen weiteren günstigen Umstand offenbart die Kristallstrukturanalyse von **2**<sup>[14]</sup>: Erstmals entspricht die

dreizähliges Achse des „Ufosan“-Gerüsts auch einer kristallographischen Achse, so daß der gesamte Käfig durch nur fünf kristallographisch unabhängige Phosphoratomlagen erzeugt wird (Abb. 2). Ein Vergleich der Bindungslängen und des Bin-

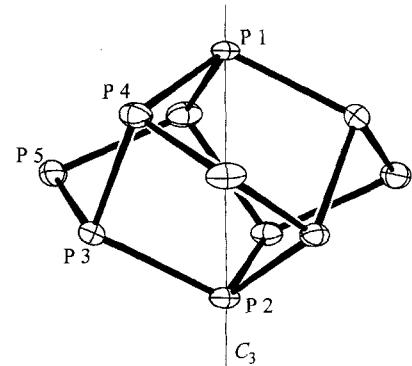
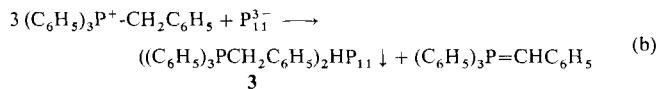


Abb. 2.  $\text{P}_{11}^{3-}$  in der Kristallstruktur von **2** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Nur das hauptsächlich vorhandene Enantiomer ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: P1-P4 2.239(2), P2-P3 2.243(2), P3-P5 2.164(2), P3-P4 2.190(2), P4-P5 2.191(2), P4-P1-P4 102.0(1), P3-P2-P3 102.8(1), P5-P3-P4 99.7(1), P4-P3-P2 100.8(1), P3-P5-P4 95.9(1).

dungswinkels am zweibindigen Phosphoratom P5 in **2** (P5-P3 2.164(2)  $\text{\AA}$ , P5-P4 2.191(2)  $\text{\AA}$ , P3-P5-P4 95.9(1) $^\circ$ ) mit den entsprechenden Phosphoratomen in **1** zeigt, daß die Bindungssituation von P3 in **1**, an dem wir das Wasserstoffatom vermuten, der eines dreibindigen Phosphoratoms tatsächlich ähnlicher ist; vor allem die durch die Protonierung hervorgerufene Aufweitung des P-P-P-Bindungswinkels ist erheblich.

Eine noch wichtigere Vergleichssubstanz war **2** für die  $^{31}\text{P}$ -NMR Untersuchungen an **1**. Da Lösungen auch dieses Hydrogenpolyphosphids (analog zu  $(\text{PPh}_4)_2\text{P}_7$ ) sich als instabil erwiesen, mußte auf die MAS-Festkörper-NMR-Spektroskopie (MAS = Magic Angle Spinning) zurückgegriffen werden. Die Interpretation des wegen großer Linienbreiten und starker Überlappung der Rotationsseitenbanden unübersichtlichen Festkörper-NMR-Spektrums von **1** wurde durch das vergleichsweise einfache Festkörper-NMR-Spektrum von **2** sehr erleichtert. Für **2** werden vier isotrope Signale beobachtet, wobei zwei mit  $\delta = 174.5$  und 167.9 sehr dicht beieinander liegen, die beiden anderen liegen bei  $\delta = -102.3$  und  $-209.4$ . Die Integration liefert für die entsprechenden Signalgruppen ein Verhältnis von 6:2:3, so daß den dicht beieinander liegenden Signalen die bezüglich ihrer chemischen Umgebung sehr ähnlichen, aber kristallographisch inäquivalenten Atome P3 und P4 zugeordnet werden können. Dem Signal bei  $\delta = -102.3$  entsprechen die beiden Atome auf der dreizähliges Achse, dem bei  $\delta = -209.4$  das zweibindige Phosphoratom P5. Mit diesen Daten kann nun von den im Festkörper-NMR-Spektrum von **1** beobachteten sechs isotropen Signalen (die der Erwartung für sechs kristallographisch unabhängige Phosphoratome entsprechen) dasjenige bei  $\delta = -220$  dem zweibindigem P2 zugeordnet werden. Die Integration ergibt ein Verhältnis von 2:9 relativ zu den übrigen fünf isotropen chemischen Verschiebungen ( $\delta = -82, -59, 121, 140, 155$ ) im Bereich dreibindigen Phosphors, für die aufgrund starker Überlappung der Rotationsseitenbanden eine weitere Aufteilung durch Integration zu ungenau wäre. Das Signal bei  $\delta = 140$  reagiert als einziges dieser fünf Signale auf P-H-Entkopplung durch signifikante Verringerung der Linienbreite, weshalb es mit großer Wahrscheinlichkeit dem protonierten Phosphoratom P3 zuzuordnen ist.

Eine andere Synthesemöglichkeit für Hydrogenpolyphosphide ergibt sich durch die Verwendung von großen, nichtkoordinierenden Kationen, die selbst sehr schwache Säuren sind. Ein einfacher Vertreter hierfür ist das Benzyltriphenylphosphoniumion, welches unter Abspaltung eines Protons in ein stabiles Benzylidetriphenylphosphoran übergehen kann. Aus  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  und Benzyltriphenylphosphoniumbromid konnte so mit Bis(benzyltriphenylphosphonium)hydrogenundecaphosphid 3 ein weiteres Salz des Hydrogenpolyphosphids  $\text{HP}_{11}^{2-}$  synthetisiert werden [Gl. (b)].



Auch in diesem Fall gewährleistet ein einziges Reagens sowohl die Protonierung des eingesetzten Undecaphosphids wie auch die Bereitstellung voluminöser Kationen für die Kristallisation des gebildeten Hydrogenphosphids. Die Röntgenstrukturdaten<sup>[15]</sup> ermöglichen für **3** in analoger Weise zu **1** die genaue Identifizierung des protonierten Phosphoratoms anhand der Verzerrung des Käfigs; auch das Wasserstoffatom selbst kann (bei aller aufgrund der geringen Kristallqualität gebotenen Vorsicht) lokalisiert und verfeinert werden (Abb. 1 unten).

Die beiden beschriebenen Darstellungsverfahren ermöglichen erstmals die gezielte Synthese von Hydrogenpolyphosphiden aus den entsprechenden Alkalimetallpolyphosphiden. Sie können durch den Einsatz von quartären Ammoniumionen als Gegenionen in Form stabiler Festkörper isoliert werden, die so einen bequemen Einstieg in die Chemie von in Lösung hochreaktiven Hydrogenpolyphosphidionen bieten.

### *Experimentelles*

$\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  wurde aus den Elementen synthetisiert [16] und aus wasserfreiem, flüssigem  $\text{NH}_3$  umkristallisiert. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. 1:  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  (ca. 0.5 mmol) und Benzyltrimethylammoniumtritromid (Aldrich) werden im Verhältnis 1:2 in die durch eine Glasfritte (G3) getrennten Schenkel eines U-Rohres eingefüllt. Ca. 50 mL über Kalium getrocknetes  $\text{NH}_3$  werden durch Kühlen des U-Rohres mit flüssigem  $\text{N}_2$  auf die Reaktantenteile aufgefroren und das Gefäß anschließend bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Binnen 12 h bildet sich 1 in Form ca. 1 cm langer, leuchtend roter Nadeln. Nach Abtrennen des Lösungsmittels wird  $\text{CsBr}$  und überschüssiges  $\text{NH}_4\text{Br}$  durch Waschen mit flüssigem  $\text{NH}_3$  ( $3 \times 20 \text{ mL}$ ) entfernt. Ausbeute: 94 % bezogen auf  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$ .

2: Verhältnis  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  zu Ethyltrimethylammoniumiodid (Fluka) 1:3, ansonsten analoge Vorgehensweise wie bei 1. Einkristallzucht durch deutliche Verlängerung des Diffusionsweges auf 25 cm. Ausbeute: 90% bezogen auf  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$ .

3: Verhältnis  $\text{Cs}_3\text{P}_{11}$  zu Benzyltriphenylphosphoniumbromid (Lancaster) 1:3, ansonsten Vorgehensweise wie bei **1**. Verbindung 3 bildet dunkelrote, weiche Kristalle, daneben sind hellgelbe Kristalle des entsprechenden Benzylidenphosphorans zu erkennen (Identifizierung durch Röntgenstrukturanalyse). Dieses wird durch Waschen mit wasserfreiem Diethylether abgetrennt. Ausbeute: 80%. – Festkörper-NMR: Varian Unity 400,  $^{31}\text{P}$ -Meßfrequenz 161.419 MHz, Rotationsfrequenzen im Bereich von 7 bis 11 kHz, Pulsinkel 3  $\mu\text{s}$ , 40 (1) bzw. 240 (2) Transienten, Wartezeit zwischen den Pulsen 120 s, Entkopplerstärke 60 kHz, Referenz 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Eingegangen am 7. Juni,  
veränderte Fassung am 21. Dezember 1995 [Z 8065]

**Stichworte:** Polyphosphide · Phosphorverbindungen

- [1] N. Korber, H. G. von Schnering, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1713.
  - [2] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, 1623.
  - [3] M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1994**, 1273.
  - [4] H. G. von Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, 243.
  - [5] M. Baudler, R. Rieckhoff-Böhmer, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1424.
  - [6] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas B* **1923**, 42, 718.
  - [7] M. Baudler, R. Heumüller, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1306; M. Baudler, R. Heumüller, J. Germershausen, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 526, 7; M. Baudler, R. Heumüller, *ibid.* **1988**, 559, 49; M. Baudler, R. Heumüller, D. Düster, *ibid.* **1993**, 619, 1007.
  - [8] J. Jander, E. Kurzbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 117.
  - [9] W. Wichelhaus, H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, 60, 104.

- [10] Kristallstrukturanalyse von 1:  $C_{20}H_{33}N_2P_{11}$ , monoklin, Raumgruppe  $C 2/c$ ,  $a = 26.243(7)$ ,  $b = 12.015(2)$ ,  $c = 9.938(3)$  Å,  $\beta = 110.12(1)^\circ$ ,  $V = 2943(1)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.447$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.65$  cm $^{-1}$ ,  $Z = 8$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo}_\text{Ka}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 193(1)$  K,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, 4620 gemessene Reflexe (1.6 <  $\theta$  < 24.0), 2316 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1935 mit  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt, 170 verfeinerte Parameter, konvergiert bei  $wR_2 = 0.115$  (alle Reflexe), entspricht konventionellem  $R = 0.042$  für  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Restelektronendichte 0.59 e Å $^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[11] S. Charles, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5303.

[12] H. G. von Schnerring, V. Manriquez, W. Höhle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 594.

[13] N. Korber, H. G. von Schnerring, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 155.

[14] Kristallstrukturanalyse von 2:  $C_{15}H_{42}N_3P_{11}$ , trigonal, Raumgruppe  $R\bar{3}c$ ,  $a = 16.984(5)$ ,  $c = 17.446(8)$  Å,  $V = 4358(3)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.66$  cm $^{-1}$ ,  $Z = 6$ . Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo}_\text{Ka}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 123(1)$  K,  $\omega/2\theta$ -Abtastung, 3377 gemessene Reflexe (2.4 <  $\theta$  < 22.0), 1178 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 1122 mit  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und nach dem Reitermodell eingesetzt, 100 verfeinerte Parameter, konvergiert bei  $wR_2 = 0.116$  (alle Reflexe), entspricht konventionellem  $R = 0.045$  für  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Auf der Position von  $\text{P}_1^3$  liegt in geringem Anteil auch das Enantiomer des chiralen „Ufosan“-Käfigs; P1, P2 und P5 gehören jeweils zu beiden Enantiomeren, P3 und P4 (Besetzungs faktor 0.87) entsprechen zwei weiteren Phosphoratome im anderen Enantiomer (Besetzungs faktor 0.13). Restelektronendichte 0.44 e Å $^{-3}$  [10].

[15] Kristallstrukturanalyse von 3:  $C_{50}H_{42}P_{13}$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$ ,  $a = 11.226(8)$ ,  $b = 13.550(9)$ ,  $c = 20.20(1)$  Å,  $\alpha = 72.46(3)$ ,  $\beta = 88.97(4)$ ,  $\gamma = 65.63(5)^\circ$ ,  $V = 2649(3)$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{Mo}_\text{Ka}) = 0.45$  cm $^{-1}$ ,  $Z = 2$ . Stoe-STADI4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{Mo}_\text{Ka}$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $T = 203(1)$  K,  $\omega$ -Abtastung (ca. 2° breite Reflexe), 6461 gemessene Reflexe (1.7 <  $\theta$  < 22.0), 6461 symmetrieeunabhängige Reflexe, davon 4460 mit  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS86), Verfeinerung gegen  $F^2$  (SHELXL 93), Wasserstoffatome isotrop und (außer H1) nach dem Reitermodell eingesetzt, 476 verfeinerte Parameter, konvergiert bei  $wR_2 = 0.284$  (alle Reflexe), entspricht konventionellem  $R = 0.087$  für  $I_0 > 2\sigma(I_0)$ . Restelektronendichte 1.25 e Å $^{-3}$ . Das an Phosphor gebundene Wasserstoffatom H1 wurde in der Differenzfouriersynthese lokalisiert und anschließend isotrop verfeinert [10].

[16] T. M. Meyer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1985.

## Verknotete Hetero-Zweikernkomplexe\*\*

Christiane O. Dietrich-Bucheker,  
Jean-Pierre Sauvage\*, Nicola Armaroli,  
Paola Ceroni und Vincenzo Balzani\*

Chemische Objekte mit ungewöhnlicher molekularer Topographie sind von besonderem Interesse in der Mathematik, in den graphischen Künsten, in der Biologie und in den Molekulärwissenschaften<sup>[1]</sup>. Molekulare Knoten kommen in der Natur auf DNA- oder Protein-Basis vor<sup>[2, 3]</sup>, wurden aber auch durch

- [\*] Dr. J.-P. Sauvage, C. O. Dietrich-Buchecker  
Laboratoire de Chimie Organico-Minérale, URA 422 au CNRS  
Faculté de Chimie, Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg (Frankreich)  
Telexfax: Int. + 88607312  
Prof. V. Balzani, N. Armaroli, P. Ceroni  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“  
Università di Bologna  
via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Telexfax: Int. + 51259456

- [\*\*] Wir danken Annik Dupont-Gervais, Dr. Emanuelle Leize und Dr. Alain van Dorsselaer für die ES-MS-Messungen sowie Jean-Daniel Sauer und Michelle Martigneaux für die Aufzeichnung der NMR-Spektren. Diese Arbeit wurde vom CNRS, vom CNR (Progetto Strategico Tecnologie Chimiche Innovative), vom MURST und durch das Galileo-Projekt gefördert.