

- [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 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“ P_{11}^{3-} -Ion in $(\text{NEtMe}_3)_3\text{P}_{11}^{3-}$ **

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

Frau Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

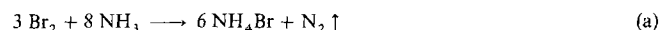
Kürzlich gelang es, das überraschend stabile Tetraphenylphosphoniumsalz des Dihydrogenheptaphosphids H_2P_7^- zu isolieren und mit Einkristallstrukturanalyse zu charakterisieren^[1]. Über die zwischen Polyphosphanen^[2,3] und Polyphosphiden^[4] angesiedelten Hydrogenpolyphosphide ist bislang sehr wenig bekannt. Formal besteht zwischen Phosphiden und Phosphanen mit gleichem Phosphorgerüst (z.B. P_7^{3-} ^[4] und Heptaphosphan(3) P_7H_3 ^[5], jeweils mit Nortricyclan-Käfig) eine Säure-Base-Beziehung im Sinne von Brønsted^[6]; 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. Partiiell 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}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden^[7].

$(\text{PPh}_4)_2\text{H}_2\text{P}_7$ zersetzt sich in Lösung ebenfalls durch Reaktion zu undefinierten höheren Polyphosphanen, als kristalliner Festkörper ist es jedoch, wohl aufgrund der räumlichen Trennung der H_2P_7^- -Ionen durch die großen Kationen, bei Raumtemperatur und sogar an Luft stabil. Es entstand in geringen Ausbeuten

auf bisher ungeklärtem Wege aus K_3P_{11} und $(\text{PPh}_4)\text{Cl}$ in flüssigem NH_3 ^[1].

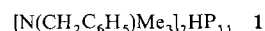
Angeregt durch dieses vom Zerfall begünstigte Ergebnis haben wir Möglichkeiten zur gezielten Synthese von Hydrogenpolyphosphiden ausgehend von Alkalimetallpolyphosphiden untersucht. Wesentliche Randbedingungen dafür sind zum einen eine „sanfte“ Protonierung der Polyphosphidanionen unter schonenden Bedingungen, z.B. in einer Lösung in flüssigem 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 Ammonosystems NH_4^+ als Halogenid blieb erfolglos, ebenso die Verwendung von Harnstoff, der Entsprechung der Kohlensäure im Ammonosystem. 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 NH_3 durch elementares Brom, die gemäß der Bruttoreaktion (a) verläuft^[8].



Anstelle der direkten Zugabe von Brom ist die Verwendung von Tribromiden Br_3^- der gewünschten quartären Ammoniumionen vorteilhaft, so daß sowohl das säurebildende Halogen als auch das zum Abfangen des Hydrogenpolyphosphidions benötigte Gegenion in einfacher Weise in einem Reagens vereint eingesetzt werden können.

Diesem Konzept folgend wurden Cs_3P_{11} und Benzyltrimethylammoniumtribromid in flüssigem 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. HP_{11}^{2-} ist das erste nachgewiesene Hydrogenphosphid, welches sich vom pentacyclischen, nur aus kondensierten Fünfringen aufgebauten P_{11}^{3-} -Käfiganion („Ufosan“)^[9] ableitet. Die Kristallstruktur^[10] beweist das erwartete Kation/Anion-Verhältnis von zwei zu eins; das 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 symmetrieeunabhängigen, in Bezug auf Phosphor zweibindigen Phosphoratome (P2 und P3) gebunden sein muß; HP_{11}^{2-} ist also gerade im Hinblick auf den röntgenographisch schwer zu lokalisierenden Wasserstoff fehlgeordnet. Signifikante Verzerrungen des P_{11} -Gerüsts 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^[4]. 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 cm^{-1} im IR-Spektrum, die einer P-H-Streckschwingung zuzuordnen ist.

[*] 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.

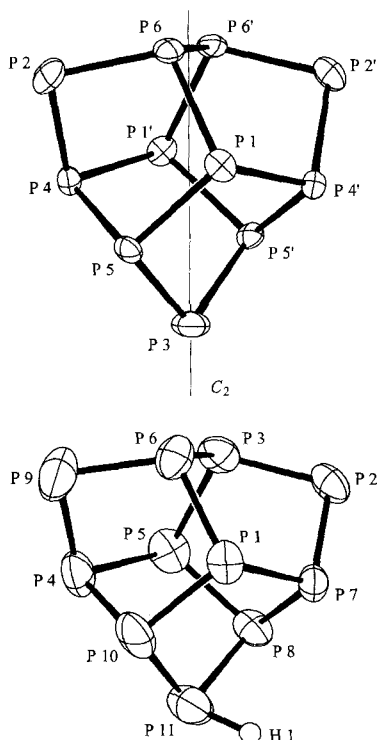
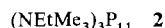


Abb. 1. Oben: HP_2^{2-} in der Kristallstruktur von **1** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P5 2.223(1), P1-P4 2.238(1), P1-P6 2.244(1), P2-P4 2.156(2), P2-P6 2.163(2), P3-P5 2.196(2), P4-P5 2.194(2), P4-P1' 2.239(1), P6-P6' 2.196(2), P5-P1-P4' 103.91(5), 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: HP_2^{2-} in der Kristallstruktur von **3** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Willkürlich gewählter Radius für das Wasserstoffatom. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: 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 quar-



tären 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 P_7^{3-} durch Tetraalkylammoniumionen bei sehr milden Bedingungen beschrieben^[11]. 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^[12]. Die Darstellung von **2** gelingt durch einfache Metathese in flüssigem 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^[13]; die Bildung von **2** scheint durch ein besonders niedriges Löslichkeitsprodukt begünstigt zu sein. Einen weiteren günstigen Umstand offenbart die Kristallstrukturanalyse von **2**^[14]: Erstmals entspricht die

dreizählige 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-

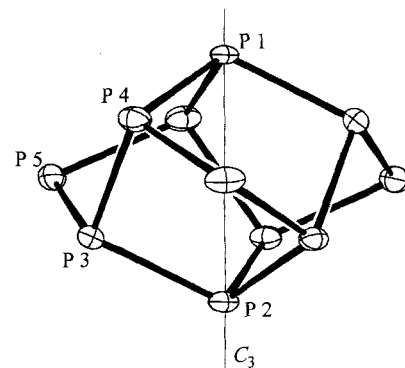
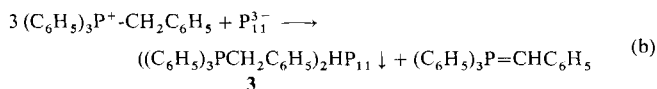


Abb. 2. P_{11}^{3-} in der Kristallstruktur von **2** (ORTEP, 50% Wahrscheinlichkeit). Nur das hauptsächlich vorhandene Enantiomer ist dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1-P4 2.239(2), P2-P3 2.243(2), P3-P5 2.164(2), P3-P4 2.190(2), P4-P5 2.191(2), P4-P1-P4 102.0(1), P3-P2-P3 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) Å , P5-P4 2.191(2) Å , P3-P5-P4 95.9(1)°) 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}P -NMR Untersuchungen an **1**. Da Lösungen auch dieses Hydrogenpolyphosphids (analog zu $(\text{PPh}_4)_2\text{H}_2\text{P}_7$) 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 dreizähligen 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 zweibindigen 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, nicht-koordinierenden Kationen, die selbst sehr schwache Säuren sind. Ein einfacher Vertreter hierfür ist das Benzyltriphenylphosphoniumion, welches unter Abspaltung eines Protons in ein stabiles Benzylidientriphenylphosphoran übergehen kann. Aus Cs_3P_{11} und Benzyltriphenylphosphoniumbromid konnte so mit Bis(benzyltriphenylphosphonium)hydrogenundecaphosphid **3** ein weiteres Salz des Hydrogenpolyphosphids 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^[15] 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

Cs_3P_{11} wurde aus den Elementen synthetisiert [16] und aus wasserfreiem, flüssigen NH_3 umkristallisiert. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt. **1**: Cs_3P_{11} (ca. 0.5 mmol) und Benzyltrimethylammoniumtribromid (Aldrich) werden im Verhältnis 1:2 in die durch eine Glasfritte (G3) getrennten Schenkel eines U-Rohres eingefüllt. Ca. 50 mL über Kalium getrocknetes NH_3 werden durch Kühlen des U-Rohres mit flüssigem N_2 auf die Reaktanten aufgefroren und das Gefäß anschließend bei -40°C gelagert. Binnen 12 h bildet sich **1** in Form ca. 1 cm langer, leuchtend roter Nadeln. Nach Abtrennen des Lösemittels wird CsBr und überschüssiges NH_4Br durch Waschen mit flüssigem NH_3 (3×20 mL) entfernt. Ausbeute: 94% bezogen auf Cs_3P_{11} .

2: Verhältnis Cs_3P_{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 Cs_3P_{11} .

3: Verhältnis Cs_3P_{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}P -Meßfrequenz 161.419 MHz, Rotationsfrequenzen im Bereich von 7 bis 11 kHz, Pulswinkel 3 μs , 40 (**1**) bzw. 240 (**2**) Transienten, Wartezeit zwischen den Pulsen 120 s, Entkopplerstärke 60 kHz, Referenz 85proz. H_3PO_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. Rieckhof-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**: $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{P}_{11}$, monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 26.243(7)$, $b = 12.015(2)$, $c = 9.938(3)$ Å, $\beta = 110.12(1)^\circ$, $V = 2943(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.447$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.65$ cm⁻¹, $Z = 8$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -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 (SHELXS 86), 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 $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektro-nendichte 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. Fetting, B. W. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5303.
- [12] H. G. von Schnering, V. Manriquez, W. Hönle, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 594.
- [13] N. Korber, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 155.
- [14] Kristallstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{N}_3\text{P}_{11}$, trigonal, Raumgruppe $R \bar{3}c$, $a = 16.984(5)$, $c = 17.446(8)$ Å, $V = 4358(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.38$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.66$ cm⁻¹, $Z = 6$. Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -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 (SHELXS 86), 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 P_{11}^{1-} liegt in geringem Anteil auch das Enantiomer des chiralen „Ufosan“-Käfigs; P_1 , P_2 und P_5 gehören jeweils zu beiden Enantiomeren, P_3 und P_4 (Besetzungsfaktor 0.87) entsprechen zwei weitere Phosphoratom im anderen Enantiomer (Besetzungsfaktor 0.13). Restelektro-nendichte 0.44 e Å⁻³ [10].
- [15] Kristallstrukturanalyse von **3**: $\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{P}_{13}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.226(8)$, $b = 13.550(9)$, $c = 20.20(1)$ Å, $\alpha = 72.46(3)$, $\beta = 88.97(4)$, $\gamma = 65.63(5)^\circ$, $V = 2649(3)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.315$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.45$ cm⁻¹, $Z = 2$. Stoe-STAD14-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 203(1)$ K, ω -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 (SHELXS 86), 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 $I_0 > 2\sigma(I_0)$. Restelektro-nendichte 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**.

Verknottete Hetero-Zweikernkomplexe**

Christiane O. Dietrich-Buchecker,
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 Molekularwissenschaften^[1]. Molekulare Knoten kommen in der Natur auf DNA- oder Protein-Basis vor^[2,3], wurden aber auch durch

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