

**G**lobuläre Moleküle mit Ikosaederkern – 12(12)-Closomere – werden durch vollständige Veresterung von  $[\text{B}_{12}(\text{OH})_{12}]^{2-}$  zugänglich.

Mehr darüber und über die Überführung in ein neutrales *hypercreso*-Analogon erfahren Sie in den beiden folgenden Zuschriften.

## Zwölffache Funktionalisierung eines Ikosaeders durch vollständige Veresterung von $[B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ : 12(12)-Closomere\*\*

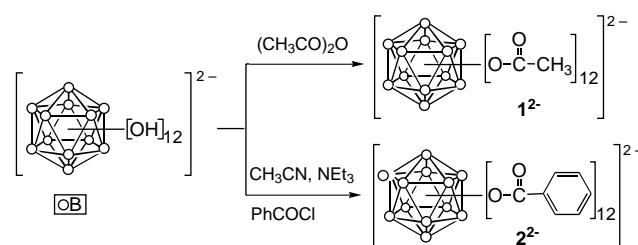
Andreas Maderna, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne\*

Die Synthese globulärer Moleküle mit definiert funktionalisierten organischen Ketten an den Ecken geschlossener Polyeder (hier als Closomere definiert<sup>[1]</sup>), bleibt eine Herausforderung für alle Chemiker, die sich mit der Entwicklung neuer Anwendungsmöglichkeiten von den Materialwissenschaften bis zur Medizin beschäftigen. Angesichts des enormen Interesses an der verwandten Dendrimerchemie – Dendrimere sind Makromoleküle mit regulärer und hoch verzweigter Architektur<sup>[2]</sup> – war es nahe liegend, sich mit der Synthese von Closomeren zu befassen. Closomere sollten dabei die globuläre Natur von Dendrimeren beibehalten und als strukturelle Variable Eigenschaften der Polyederkerne ergänzen (z.B. Geometrie, Zahl der reaktiven Polyederecken, Elektronenstruktur, ionische Ladung, Redoxvermögen, Paramagnetismus, chromophore Eigenschaften und Hydrophobie).

Nur wenige polyedrische Cluster, das bekannteste Beispiel ist  $C_{60}$ , wurden bislang für solche Untersuchungen in Betracht gezogen. Hirsch et al. synthetisierten  $C_{60}$ -Derivate mit bis zu sechs amphiphilen dendritischen Substituenten und verwendeten diese Verbindungen zum Aufbau künstlicher Membranen und Vesikel.<sup>[3, 4]</sup> Eine andere Clusterfamilie mit mehreren organischen Substituenten sind die Silsesquioxane, Siloxancluster, bei denen jedes Siliciumatom an drei verbrückende Sauerstoffatome und einen organischen Substituenten gebunden ist.<sup>[5]</sup> Von besonderem Interesse für die Verwendung als Closomerkerne sind die polyedrischen Borane und Carborane. Die aromatische Stammverbindung, das Boran  $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$ , ist ein chemisch widerstandsfähiger ikosaedrischer Cluster, der durch dreidimensionale Delokalisierung der dreizehn bindenden Elektronenpaare stabilisiert ist.<sup>[6, 7]</sup> Die effiziente Synthese von  $[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  durch Perhydroxylierung von  $[closo-B_{12}H_{12}]^{2-}$  mit 30-proz. Wasserstoffperoxid wurde von uns vor kurzem beschrieben.<sup>[8]</sup>

Hier berichten wir über die Überführung von  $[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  in Closomere, die statt der Hydroxy-Carboxygruppen tragen. Die Synthese von Closomeren mit Benzylether-Substituenten und Ladungszahlen des  $B_{12}$ -Kerns von –2, –1 und 0 ist in der nachfolgenden Arbeit beschrieben.<sup>[9]</sup>

Das Dodecaacetat  $\mathbf{1}^{2-}$  (Schema 1) wurde in 43 % Ausbeute durch dreitägiges Rückflusserhitzen von  $Cs_2[closo-B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$



Schema 1. Die Veresterung von  $[closo-B_{12}(OH)]^{2-}$  mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid führt zur vollständigen Organoderivatisierung des Ikosaeders: Synthese der 12(12)-Closomere<sup>[1]</sup>  $\mathbf{1}^{2-}$  und  $\mathbf{2}^{2-}$ .

mit Essigsäureanhydrid erhalten.  $Cs_2\mathbf{1}$  ist löslich in Wasser und Methanol und mäßig löslich in Acetonitril und Aceton. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum von  $Cs_2\mathbf{1}$  zeigt ein symmetrisches Singulett bei  $\delta = -16$  und unterscheidet sich damit nur unwesentlich von dem der Ausgangsverbindung  $Cs_2[closo-B_{12}(OH)_{12}]$ . Wird die Reaktion allerdings abgebrochen, bevor sämtliche Ikosaederecken esterfunktionalisiert sind, so erhält man ein wegen der reduzierten Symmetrie des  $B_{12}$ -Ikosaeders asymmetrisches  $^{11}B$ -NMR-Spektrum der teilveresterten Verbindungen  $[closo-B_{12}(OH)_{12-n}(OAc)]^{2-}$  ( $n = 1 - 11$ ). In diesem Fall kann die Umsetzung mit Essigsäureanhydrid wiederholt werden, bis alle zwölf Hydroxygruppen verestert sind. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $Cs_2\mathbf{1}$  zeigt ein von den Methyl-Protonen stammendes Singulett bei  $\delta = 1.9$ , das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 174$  für die Carbonyl- und eines bei  $\delta = 22$  für die Methylgruppen. Im Elektrospray-Massen-Spektrum (Negativ-Ionen-Modus) erscheint der Molekül-Ionen-Peak für  $\mathbf{1}^{2-}$  bei  $m/z$  839.2 ( $[\mathbf{1}^{2-} + H]^-$ ) und der dem zweifach negativ geladenen Cluster zugeordnete Peak bei  $m/z$  419.1 ( $\mathbf{1}^{2-}$ ). In Abbildung 1 ist das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von  $Cs_2\mathbf{1}$  dargestellt.<sup>[10]</sup> Das Dianion  $\mathbf{1}^{2-}$  ist, bei angrenzender Ikosaedersymmetrie des  $B_{12}$ -Käfigs, zentrosymmetrisch mit B-B-Bindungslängen von 1.776(3) bis 1.843(3) Å und B-O-Bindungslängen von 1.440(2) bis 1.449(2) Å.

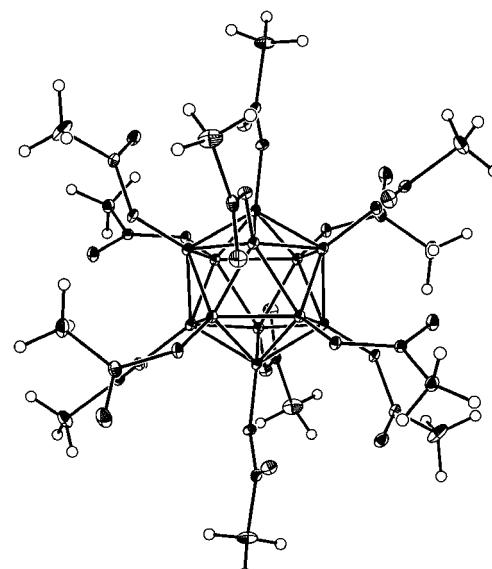


Abbildung 1. Struktur des Dodecaacetats  $\mathbf{1}^{2-}$  im Kristall (ORTEP-Diagramm, Schwingungsellipsoide für 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

[\*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, Dr. A. Maderna, Dr. C. B. Knobler

Department of Chemistry and Biochemistry

University of California

Los Angeles, CA 90095-1569 (USA)

Fax: (+1) 310-825-5490

E-mail: mfh@chem.ucla.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-95ER61975) und von der National Science Foundation (NSF CHE 9730006 und NSF CHE 9871332) gefördert. Die Autoren danken Kym F. Faull am UCLA Pasarow Mass Spectrometry Laboratory für das Aufnehmen der Massenspektren und der W. M. Keck Foundation für finanzielle Unterstützung.

Eine wichtige Voraussetzung für das Gelingen der Closomer-Veresterung ist eine gute Löslichkeit des  $[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$ -Ions, die vom verwendeten Gegenion abhängt. Das Dicaesiumsalz  $Cs_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  ist in warmem Wasser und bei erhöhten Temperaturen auch etwas in Carbonsäureanhydriden mit kurzen Kohlenstoffketten, wie Essig- oder Propionsäureanhydrid, löslich. Überführen des  $Cs_2$ -Salzes in das  $[Bu_4N]_2$ -Salz erhöht die Löslichkeit von  $[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  in organischen Lösungsmitteln und ermöglicht die Synthese der Carboxylate mit Säurechloriden unter Rückflussbedingungen in 1,2-Dichlorethan oder Acetonitril. Die Reaktion von  $[NBu_4]_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  mit Benzoylchlorid im Überschuss in Gegenwart von Triethylamin in Acetonitril ergab nach einer Reaktionszeit von zehn Tagen das Dodecabenzoat  $\mathbf{2}^{2-}$  in 52 % Ausbeute (Schema 1). Im Negativ-Ionen-Modus zeigt das Elektrospray-Massenspektrum von  $\mathbf{2}^{2-}$  einen Peak bei  $m/z$  1584.0 für  $[2^{2-}+H]^-$  und einen bei  $m/z$  791.5 für  $\mathbf{2}^{2-}$ . Überraschenderweise wird im Positiv-Ionen-Modus nicht der zu  $\mathbf{2}^{2-}$  äquivalente Gehalt an Kationen angezeigt. Vielmehr besteht eine deutliche Disparität der Signalstärken der von ein und der selben Probe erhaltenen negativ und positiv geladenen Ionen.<sup>[11]</sup> Die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren entsprechen der Erwartung für  $\mathbf{2}^{2-}$ ; im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum erscheint ein symmetrisches Singulett bei  $\delta = -16$ . Aufgrund der massenspektrometrischen und NMR-spektroskopischen Befunde, die keinerlei Hinweise auf einen zu  $\mathbf{2}^{2-}$  äquivalenten Kationenanteil liefern, vermuten wir, dass das Dodecabenzoat  $\mathbf{2}^{2-}$  in zweifach protonierter Form als  $[H]_2\mathbf{2}$  oder als Dihydroniumsalz  $[H_3O]_2\mathbf{2}$  isoliert wurde. Gestützt wird diese Annahme durch ein schwaches Signal im Elektrospray-Massenspektrum im Positiv-Ionen-Modus bei  $m/z$  1586 für  $[2^{2-}+3H]^+$ . Die Existenz dieses positiv geladenen Closomers deutet darauf hin, dass eine Mehrfachprotonierung von  $\mathbf{2}^{2-}$  tatsächlich möglich ist. Noch wissen wir nicht, ob  $\mathbf{2}$  als  $[H]_2\mathbf{2}$  oder  $[H_3O]_2\mathbf{2}$  isoliert wurde, um aber die weitere Diskussion zu vereinfachen, wollen wir annehmen, dass das Dihydroniumsalz vorliegt. Wahrscheinlich wurde es während der chromatographischen Reinigung von  $\mathbf{2}^{2-}$  an Kieselgel durch Wechselwirkung mit daran gebundenen Protonenquellen gebildet. Die Verbindung, von der wir annehmen, dass es sich um  $[H_3O]_2\mathbf{2}$  handelt, ist in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gut und in Acetonitril und Methanol schlecht löslich.

Durch Zugabe von Tetraphenylarsoniumchlorid zu einer Lösung von  $[H_3O]_2\mathbf{2}$  in Dimethylformamid ließ sich  $[Ph_4As]_2\mathbf{2}$  als weißer Feststoff erhalten, der in Methanol und Acetonitril recht gut löslich ist. In Abbildung 2 ist das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von  $[Ph_4As]_2\mathbf{2}$  im Kalottenmodell dargestellt.<sup>[10b, 12]</sup> Das  $\mathbf{2}^{2-}$ -Ion ist, bei angenehmerter Ikosaeder-symmetrie des  $B_{12}$ -Käfigs, zentrosymmetrisch; die B-B-Abstände liegen im Bereich von 1.768(4) bis 1.828(4) Å, und die B-O-Abstände betragen 1.416(3) bis 1.429(3) Å. Das Kalottenmodell von  $\mathbf{2}^{2-}$  verdeutlicht die eindrucksvolle Abschirmung des zweifach negativ geladenen  $B_{12}$ -Clusters durch die zwölf Benzoyloxygruppen, die das Ikosaeder fast vollständig einhüllen.

Von besonderem Interesse im Hinblick auf die Verwendung von Closomeren für die Synthese von Makromolekülen und dendritischen Strukturen ist die Entwicklung einer

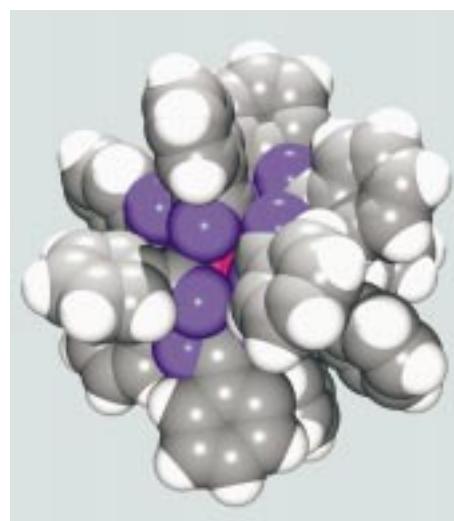
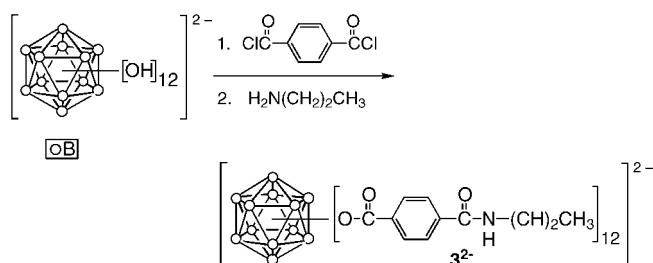


Abbildung 2. Aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleitetes Kalottenmodell des Dodecabenzoats  $\mathbf{2}^{2-}$ . Weiß H, grau C, violett O, magenta B. Der  $B_{12}$ -Cluster ist durch die zwölf Benzoyloxygruppen fast vollständig verdeckt.

Synthesestrategie, mit der Möglichkeiten zur Kettenfunktionalisierung und -verlängerung geschaffen werden. Ein Erfolg versprechender Ansatz ist die Verwendung difunktioneller Carbonsäurechloride, mit deren Hilfe jede Hydroxygruppe von  $[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  mit einem primären oder sekundären Amin verküpft werden kann. Diese Strategie wurde anhand der Reaktion von  $[NBu_4]_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  mit Terephthaloylchlorid im Überschuss und anschließender Umsetzung mit *n*-Propylamin erfolgreich erprobt (Scheme 2). Die Bildung



Schema 2. Funktionalisierung von 12(12)-Closomeren<sup>[11]</sup> mit zwölf Amidgruppen durch Verwendung von Terephthaloylchlorid bei der Veresterung von  $[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  und anschließende Reaktion mit *n*-Propylamin.

des *n*-Propylamin-substituierten Closomers  $\mathbf{3}^{2-}$  wurde durch Fast-Atom-Bombardment(FAB)-Massenspektrometrie nachgewiesen (Molekülionenpeak bei  $m/z$  2604 für  $[\mathbf{3}^{2-}+H]^-$ ). Eine optimierte Methode für die Synthese von  $\mathbf{3}^{2-}$  und konzeptionell verwandten Spezies wird derzeit in unseren Labors entwickelt und an anderer Stelle beschrieben werden.

Die Synthese von Estern aus Säureanhydriden oder Säurechloriden zählt zu den am längsten bekannten organischen Reaktionen. Verblüffend ist, dass es mit dieser einfachen Chemie gelang, völlig neuartige Verbindungen – 12(12)-Closomer-Ester<sup>[11]</sup> – herzustellen, indem *sämtliche* Hydroxygruppen von  $[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{2-}$  in Esterfunktionen überführt wurden, was einer vollständigen Organoderivatisierung des Ikosaeders entspricht. Die gebildeten 12(12)-Closomere sind die ersten Verbindungen mit diesem Strukturmerkmal.

Mit dem hier vorgestellten Konzept zur Closomersynthese sollte es gelingen, getarnte, monodisperse Moleküle und Nanopartikel unterschiedlicher Größe, Form, Ladung, Hydrophobie usw. mit einer Vielzahl spezifischer, maßgeschneideter Funktionen herzustellen, die für eine Vielfalt an Anwendungen geeignet sein sollten – von den Materialwissenschaften bis zur Biomedizin.

## Experimentelles

Lösungen und flüssige Reagentien wurden nach den entsprechenden Standardverfahren getrocknet und destilliert.

Sämtliche Reaktionen wurden unter Feuchtigkeitsausschluss und unter Argon als Inertgas durchgeführt.  $[NBu_4]_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  wurde aus  $Cs_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]^{[8]}$  durch Kationenaustausch über Kationenaustauscherharz erhalten und vor der weiteren Verwendung bei  $60^\circ C$  24 h im Vakuum getrocknet. Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-ARX-500-Spektrometer, die Elektrospray-Massenspektren mit einem Perkin-Elmer-Sciex-API-III-Triple-Quadrupol-Massenspektrometer und die FAB-Massenspektren mit einem VG-ZAB-SE-Massenspektrometer aufgenommen.

**Cs<sub>2</sub>-1:** Eine gerührte Suspension von  $Cs_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  (48 mg, 0.080 mmol) in Essigsäureanhydrid (6 mL) wurde drei Tage unter Argon zum Rückfluss erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei  $50^\circ C$  10 h getrocknet und anschließend bei Raumtemperatur in Wasser (6 mL) gelöst. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat 60 min bei  $3^\circ C$  aufbewahrt. Nach dem Filtrieren der dabei entstandenen Suspension durch einen 0.2-μm-Filter und dem Entfernen des Wassers im Vakuum erhielt man **Cs<sub>2</sub>-1** als hellbraunen Feststoff in für die Weiterverwendung ausreichender Reinheit (38 mg, 0.034 mmol, 43%). Eine höhere Reinheit kann durch Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid erreicht werden. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus einer Acetonitril/Wasser-Lösung unter Zusatz von wenig Thioharnstoff erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 1.9 (s); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 22.0 (Me), 174.0 (CO); <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = -16; ESI-MS (Negativ-Ionen-Modus, Wasser): m/z: 839.2 ([ $1^{2-}$ +H]<sup>-</sup>), 419.1 ( $1^{2-}$ ).

**[H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>-2:** Eine Suspension von  $[NBu_4]_2[closo\text{-}B_{12}(OH)_{12}]$  (47 mg, 0.058 mmol) in wasserfreiem Acetonitril (30 mL) wurde mit Benzoylchlorid (0.40 mL, 480 mg, 3.5 mmol) und wasserfreiem Triethylamin (2 mL, 1.452 g, 14.3 mmol) versetzt. Das gerührte Reaktionsgemisch wurde zehn Tage unter Argon zum Rückfluss erhitzt. Die braune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abgetrennt. Der entstandene dunkelbraune Feststoff wurde durch Filtrieren über Kieselgel gereinigt, wobei als mobile Phase zunächst CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, dann THF und schließlich Acetonitril verwendet wurde. Mit den beiden ersten mobilen Phasen wurden farbige Verunreinigungen eluiert; das Eluieren wurde so lange fortgesetzt, bis das Eluat farblos war. Die anschließend mit Acetonitril als mobiler Phase erhaltene Fraktion wurde gesammelt, das Lösungsmittel im Vakuum abgetrennt und der Feststoff mit THF und warmem Wasser gewaschen. Reines **[H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>-2** wurde als weißer Feststoff erhalten (49 mg, 0.030 mmol, 52%). <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 8.0 (m, 24H), 7.4 (m, 12H), 7.1 (m, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 163.6 (CO), 134.7, 130.7, 130.1, 127.2; <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = -16; ESI-MS (Negativ-Ionen-Modus, Acetonitril): m/z: 1584.0 [ $2^{2-}$ +H]<sup>-</sup>, 791.5 [ $2^{2-}$ ].

**[Ph<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>-2:** Eine Lösung von **[H<sub>3</sub>O]<sub>2</sub>-2** (40 mg, 0.025 mmol) in DMF (2 mL) wurde mit einer Lösung von [Ph<sub>4</sub>As]Cl (31 mg, 0.074 mmol) in DMF (2 mL) versetzt. Anschließende Zugabe von Wasser (4 mL) ergab **[Ph<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>-2** als weißen Niederschlag, der zwei Mal mit warmem Wasser gewaschen und danach im Vakuum getrocknet wurde (59 mg, 0.025 mmol, 100%). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Methanol erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.0 (m, 24H), 7.8 (m, 8H), 7.7 (m, 16H), 7.6 (m, 16H), 7.4 (m, 12H), 7.1 (m, 24H); <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 165.1 (CO), 135.7, 135.4, 134.1, 131.8, 131.7, 131.0, 128.3; <sup>11</sup>B-NMR (160 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -15.

- [1] Closomere sind definiert als Polyeder, die mehratomige Substituenten tragen. In der hier verwendeten Schreibweise bezeichnet die erste Zahl die Gesamtzahl der substituierbaren Clusterecken und die zweite die Zahl der gebundenen Substituenten. Ein 12(12)-Closomer ist somit ein Polyeder mit zwölf Ecken und zwölf Substituenten.
- [2] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1665, zit. Lit.
- [3] M. Brettreich, S. Burghardt, C. Böttcher, T. Bayerl, S. Bayerl, A. Hirsch, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1845.
- [4] A. Herzog, A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 171.
- [5] R. Elsäßer, G. H. Mehl, J. W. Goodby, D. J. Photinos, *Chem. Commun.* **2000**, 851.
- [6] A. R. Pithcelli, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3228.
- [7] H. C. Miller, N. E. Miller, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3885.
- [8] T. Peymann, A. Herzog, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1062.
- [9] T. Peymann, C. B. Knobler, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1664.
- [10] a)  $Cs_2\cdot\mathbf{1}\cdot2SC(NH_2)_2$ , triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit  $a = 10.953(6)$ ,  $b = 11.334(7)$ ,  $c = 11.532(7)$  Å,  $\alpha = 91.918(11)$ ,  $\beta = 113.221(9)$ ,  $\gamma = 112.575(9)^\circ$ ,  $V = 1185.6(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . 5436 unabhängige Reflexe wurden auf einem Bruker-SMART-1000-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $2\theta_{max} = 56^\circ$ ) gesammelt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden. Der Restabweichungsindex betrug  $R = 0.020$ ,  $R_w = 0.048$  für 4914 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ . b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-151203 ( $Cs_2\cdot\mathbf{1}\cdot2SC(NH_2)_2$ ) und -151204 ([Ph<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>-2) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Das Signalstärkenverhältnis von  $2^{2-}$  und  $[2^{2-}+H]^-$  (aufgezeichnet im Negativ-Ionen-Modus) zu den Kationen (aufgezeichnet im Positiv-Ionen-Modus) wurde aus den im jeweiligen Modus unter sonst identischen Scan- und Detektoreinstellungen mit der gleichen Lösung erhaltenen Signalintensitäten abgeleitet. Die Lösung war frei von Reagentien, die die Ionenintensitäten erhöhen könnten, und es wurde angenommen, dass die Ionisierungsausbeuten für negativ und positiv geladene Ionen gleich sind. Für ein Salz mit der Zusammensetzung AB<sub>2</sub> (A: Anion, B: Kation) erwartet man ein Verhältnis der Signalintensitäten für negativ und positiv geladene Ionen von 1:2. Die gemessenen Signalintensitäten der Anionen und Kationen einer Probe ergaben jedoch lediglich ein Verhältnis von 1:0.18.
- [12] [Ph<sub>4</sub>As]<sub>2</sub>-2, triklin, Raumgruppe  $\bar{P}\bar{1}$  mit  $a = 13.873(2)$ ,  $b = 15.680(2)$ ,  $c = 16.280(2)$  Å,  $\alpha = 65.368(2)$ ,  $\beta = 66.727(2)$ ,  $\gamma = 80.638(2)^\circ$ ,  $V = 2957.2(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ . 13554 unabhängige Reflexe wurden auf einem Bruker-SMART-CCD-Diffraktometer (Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $2\theta_{max} = 56.6^\circ$ ) gesammelt. Die Lösung der Struktur erfolgte mit der Patterson- und der Schweratommethode. Der Restabweichungsindex betrug  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.159$  für 7763 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ .<sup>[10b]</sup>

Eingegangen am 27. Oktober 2000 [Z16003]