

Das carbenanaloge Verhalten des Phosphors in 5 sollte auf dessen erhöhte Nucleophilie, hervorgerufen durch die *tert*-Butylgruppe, zurückzuführen sein.

Eingegangen am 29. Januar 1982 [Z 121]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1009–1015

- [2] M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755.
- [7] M. Hesse, U. Klingebiel, noch unveröffentlicht.
- [8] E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193; R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.
- [9] E. Niecke, R. Rüger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 754.
- [10] 1, Ausb. 30%, $K_p = 116^\circ\text{C}/0.01 \text{ Torr}$, MS (70 eV): m/z 358 (35%, M^+); ^{31}P -NMR (in C_6H_6 , H_3PO_4 int.): $\delta = -93.3$ (P_A), -101.5 (P_B), $J_{\text{PP}} = 206$ Hz.
- [11] 6, Ausb. $\approx 15\%$, $F_p = 147^\circ\text{C}$, MS (70 eV): m/z 364 (60%, M^+); ^1H -NMR (in C_6H_6 , TMS int.): $\delta = 0.39$ (SiMe_2), 1.37 (tBuN), 2.28 (CMe).

Komplexe von Kronenethern mit Uroniumsalzen: Herstellung und Kristallstruktur von [18]Krone-6-Uroniumnitrat (1/1) und Benzo[27]Krone-9-Uronumperchlorat (1/1)

Von Jos W. H. M. Uiterwijk, Sybott Harkema,
David N. Reinhoudt, Kari Daasvatn,
Herman J. den Hertog Jr. und Jan Gevers

Als Teil von Untersuchungen zur Synthese von Rezeptormolekülen für Harnstoff haben wir kürzlich den ersten kristallinen Komplex von Harnstoff mit einem makrocyclischen Polyether, [18]Krone-6 1, hergestellt^[1,2].

Um zu prüfen, ob die Stabilität von Harnstoffkomplexen durch Protonierung (am Sauerstoffatom^[3]) erhöht wird, synthetisierten wir Komplexe von 1 mit Uroniumnitrat (1:1), -pikrat (1:1) und *p*-toluolsulfonat (1:2) sowie einen Komplex von Benzo[27]Krone-9 2 mit Uronumperchlorat (1:1). Die beiden Titelverbindungen wurden bei 168 bzw. 269 K durch Röntgen-Strukturanalyse untersucht.

In beiden Fällen wird der Ort der Protonierung durch die Komplexierung nicht beeinflußt. Interessant an 1·Uroniumnitrat (1/1) ist die recht ungewöhnliche Konformation des Polyetherringes ($ag^+ a ag^- a ag^+ g^+ ag^+ a ag^- a ag^+ g^+$); in 1·Harnstoff (1/5) und 1·*S*-*tert*-Butylthiouroniumperchlorat (1/2) sind die Ringe dagegen zentrosymmetrisch mit ($ag^+ a ag^+ a g^+ g^+ a$)- bzw. ($ag^+ a ag^- a ag^+ a$)-Konformation^[11].

1·Uroniumnitrat (1/1) enthält drei N—H···O-Wasserstoffbrücken zu den O-Atomen 1, 2 und 4 des Polyetherrings. Das Gastmolekül befindet sich außerhalb der Ebene des Kronenethers (Fig. 1).

In 2·Uronumperchlorat (1/1) ist das Gastmolekül dagegen völlig vom Kronenether umhüllt; es befindet sich nahezu in der besten Ebene durch die Ether-Sauerstoff-

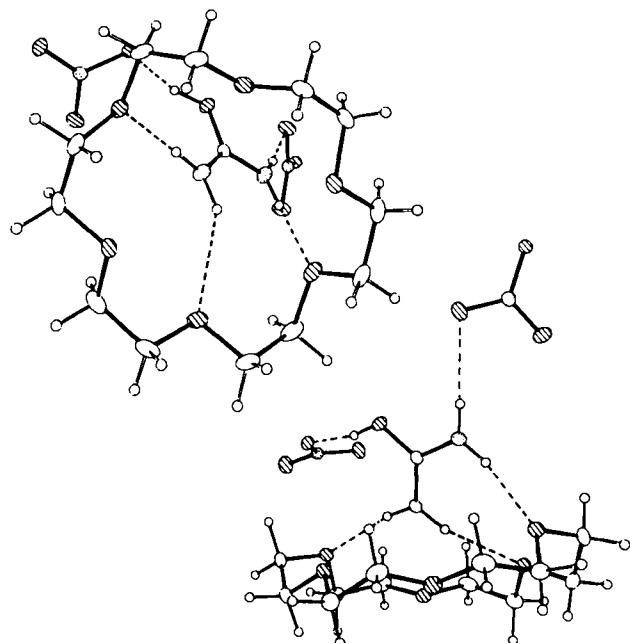


Fig. 1. 1:1-Komplex von [18]Krone-6 1 und Uroniumnitrat im Kristall, von „oben“ und „von der Seite“ gesehen. P_{2_1}/n , $a = 20.304(9)$, $b = 11.604(6)$, $c = 8.181(3) \text{ \AA}$, $\beta = 93.95(4)^\circ$.

atome. Der Polyetherring hat die Konformation *asa* $ag^- g^- ag^+ a ag^- a ag^- g^- ag^+ a ag^- a ag^- g^- g^- g^- a$ (*s* bedeutet synperiplanar, d. h. einen Torsionswinkel von 0° , der durch den anellierten Benzolring verursacht wird).

Alle fünf Uranium-H-Atome bilden H-Brücken zu Ring-O-Atomen (Fig. 2). Die Konformation des Polyetherringes unterscheidet sich zwar beträchtlich von derjenigen im isoelektronischen 2·Guanidiniumperchlorat (1/1)^[16] (*asa* $ag^+ a g^- g^- g^- ag^- a ag^- g^- ag^+ a g^+ g^+ a ag^- a ag^- a$), doch nehmen die O-Atome des Rings, die sich an den H-Brücken beteiligen, ungefähr die gleichen Positionen relativ zum zentralen Kation ein.

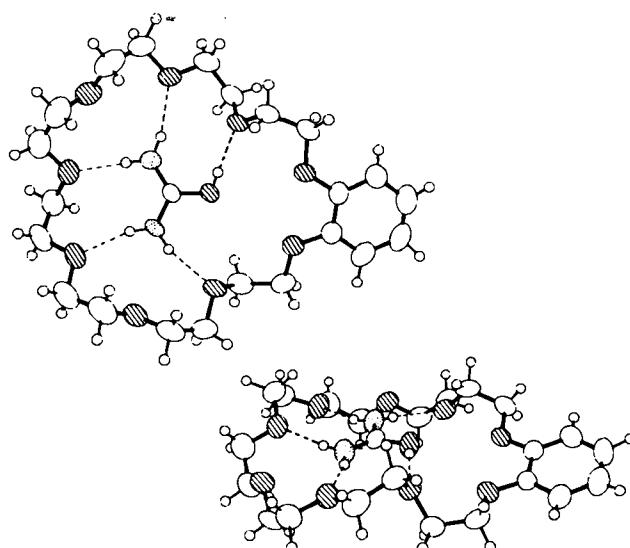


Fig. 2. 1:1-Komplex von Benzo[27]Krone-9 2 und Uronumperchlorat im Kristall, von „oben“ und „von der Seite“ gesehen. $P_{\bar{1}}$, $a = 13.866(5)$, $b = 12.585(7)$, $c = 9.926(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 99.59(3)$, $\beta = 74.91(6)$, $\gamma = 116.52(3)^\circ$.

Unsere Befunde zeigen, daß Kronenether in Komplexen mit polyfunktionellen organischen Kationen je nach Typ

[*] Drs. J. W. H. M. Uiterwijk [a], Dr. S. Harkema [a], Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt [b], Dr. K. Daasvatn [b], Dr. H. J. den Hertog Jr. [b], J. Gevers [b]
Laboratories of Chemical Physics* and Organic Chemistry^b
Twente University of Technology
P.O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Niederlande)

des Kations und des Anions verschiedene Konformationen einnehmen können.

Eingegangen am 24. Februar 1982 [Z 119]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1100-1107

- [1] S. Harkema, G. J. van Hummel, K. Daasvatn, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 368.
- [2] Komplexe von Harnstoff mit linearen Polyethern: W. Rasshofer, F. Vögtle, *Tetrahedron Lett.* 1978, 309; G. Oepen, F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 512; U. Heimann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3034; F. Vögtle, G. Oepen, W. Rasshofer, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1577.
- [5] Neutronenstreuung: J. E. Worsham, W. R. Busing, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 572; Röntgenbeugung: S. Harkema, D. Feil, *ibid.* B 25 (1969) 589.
- [11] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, G. J. van Hummel, J. Geevers, D. N. Reinhoudt, *Acta Crystallogr. B*, im Druck.
- [16] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, J. Geevers, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 200.

Synthese neuartiger Iridium- und Rhodiumkomplexe mit Diphenylphosphinito- und Dimethylphosphito-Liganden**

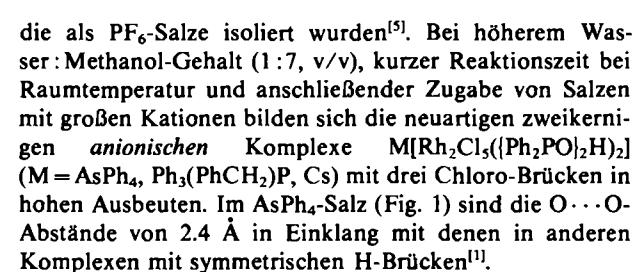
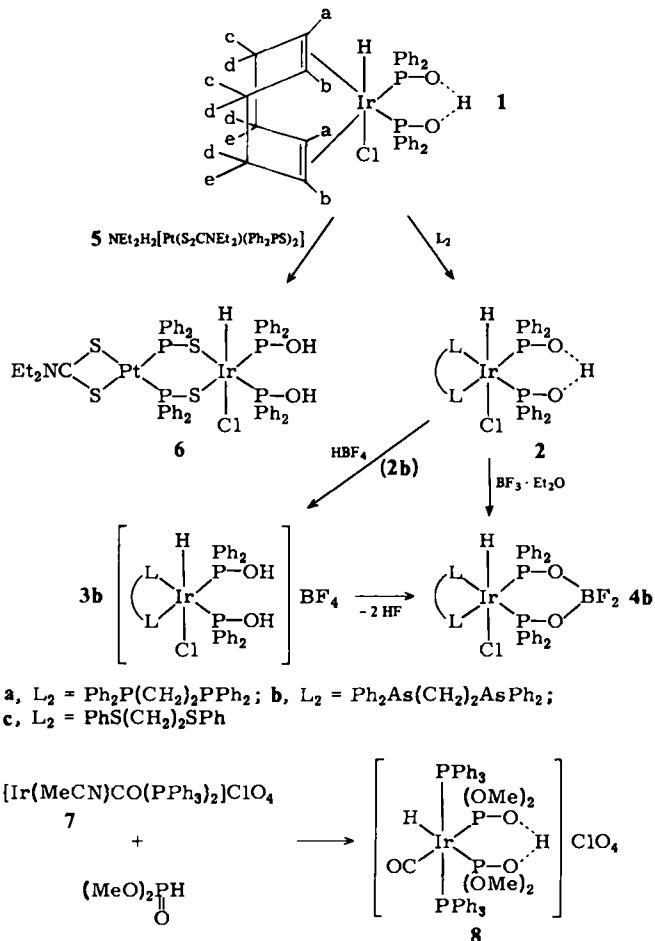
Von J. Andrew S. Duncan, David Hedden,
D. Max Roundhill, T. Anthony Stephenson*
und Malcolm D. Walkinshaw

Man kennt bereits einige Übergangsmetallverbindungen mit Liganden $R_2POHOPR_2$ ($R = Ph$, OMe, OEt), die H-Brücken enthalten^[1]; meist wurden Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe untersucht. Wir berichten nun über verwandte Iridium- und Rhodium-Verbindungen^[2].

Die Umsetzung von $[\text{IrCl}(\text{cod})_2]$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) mit Ph_2PCl im Überschuß führt in wäßrigem Methanol (1:7, v/v) bei Raumtemperatur (d. h. Umsetzung mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{H} + \text{HCl}$) zum neutralen, monomeren Iridium(III)-Komplex **1**^[3]. In Lösung spaltet **1** schnell das Dien ab und bildet in Gegenwart zweizähniger Liganden L_2 mit hohen Ausbeuten Verbindungen **2a-c**, die nicht zu weiterer Abgabe von Liganden neigen. **2b** setzt sich mit HBF_4 zum kationischen Komplex **3b** um, der sich beim Wiederauflösen in CHCl_3 unter HF-Abspaltung schnell zu **4b** umlagert. **4b** kann auch aus **2b** und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erhalten werden. Vorläufige Untersuchungen zeigen, daß **1** mit der Platin-Spezies **5** den ungewöhnlichen Komplex **6**^[4] mit zwei verschiedenen Metallen ergibt. Auf diesem Weg sollten weitere derartige Verbindungen zugänglich sein.

Ähnlich setzte sich der Iridium-Komplex **7** mit $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ fast quantitativ zum kationischen Komplex **8** um, dessen Konfiguration $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt wurde.

Verwandte (dien)-Rhodium(I)-Verbindungen bilden dagegen mit $R_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ -Liganden unter leichtem Dien-Austausch andersartige Produkte. Darüber hinaus hängt die Art des Produkts z. B. der Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{cod})_2]$ mit Ph_2PCl im Überschuß in wäßrigem Methanol kritisch vom Verhältnis der Solventien ab. Bei niedrigem Wasser: Methanol-Gehalt (1:15, v/v) entstanden nur die wohlbekannten Kationen $[\text{Rh}(\text{Ph}_2\text{POMe})_4]^+$ und $[\text{RhH}(\text{Cl})(\text{Ph}_2\text{POMe})_4]^+$,



die als PF_6 -Salze isoliert wurden^[5]. Bei höherem Wasser: Methanol-Gehalt (1:7, v/v), kurzer Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Zugabe von Salzen mit großen Kationen bilden sich die neuartigen zweikernigen anionischen Komplexe $\text{M}[\text{Rh}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H})_2]$ ($\text{M} = \text{AsPh}_4$, $\text{Ph}_3\text{P}(\text{O})\text{H}$, Cs) mit drei Chloro-Brücken in hohen Ausbeuten. Im AsPh_4 -Salz (Fig. 1) sind die $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abstände von 2.4 Å in Einklang mit denen in anderen Komplexen mit symmetrischen H-Brücken^[1].

Bei Umsetzungen von Salzen des Typs $[\text{Rh}(\text{dien})\text{L}_2]\text{ClO}_4$ mit H_2 und danach mit $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$ (Molverhältnis 1:2) ließen sich mehrere luftbeständige kationische Rhodium(I)-Komplexe $[\text{RhL}_2(\text{P}(\text{OMe})_2\text{OH})_2]\text{ClO}_4$ ($\text{L}_2 = 2\text{PPh}_3$, 2 PMePh_2 , $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$) isolieren, in denen die *trikoo*-

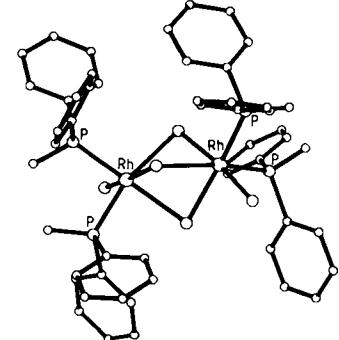


Fig. 1. Struktur des Anions von $\text{AsPh}_4[\text{Rh}_2\text{Cl}_3(\text{Ph}_2\text{PO}_2\text{H})_2]$ im Kristall. $\bar{a} = 12.157(4)$, $b = 16.191(5)$, $c = 20.523(8)$ Å, $\alpha = 96.02(3)$, $\beta = 99.88(2)$, $\gamma = 96.10(2)$, $U = 3926$ Å³, $Z = 2$. Verfeinerung bis $R = 0.084$, 4400 unabhängige Reflexe ($\text{MoK}\alpha$) mit $I > 2.5\sigma(I)$, Rh-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, idealisierte Phenylringe; fehlgeordnete Solvensmoleküle (CH_2Cl_2) noch nicht vollständig verfeinert.

[*] Dr. T. A. Stephenson, Dr. M. D. Walkinshaw, J. A. S. Duncan
Department of Chemistry, University of Edinburgh
Edinburgh EH9 3JJ (Schottland)

Prof. D. M. Roundhill, D. Hedden
Department of Chemistry, Washington State University
Pullman, Washington (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (Stipendium für J. A. S. D.), dem Petroleum Research Fund (Grant No. 11633AC3) und der NATO (Grant No. 1725) unterstützt. Wir danken Johnson-Matthey Ltd. (T. A. S.) und Engelhard (D. M. R.) für Leihgaben von RhCl_3 und IrCl_3 .