

Die goldglänzenden metallischen Kristalle von  $\text{HfTe}_2$  werden bei Einwirkung von  $\text{K}_4\text{Sn}_9$  in en-Lösung rasch silbergrau, wobei sich gleichfalls Zinn primär an den Schichtentkanten des Festkörpers abscheidet.

Einige der stärker elektronegativen Übergangsmetalle lassen sich nach einem ähnlichen Mechanismus an der Oberfläche „hetero“-metallisieren. Läßt man auf eine Platin-Folie eine en-Lösung von  $\text{K}_4\text{Pb}_9$  einwirken (25 °C, 24–48 h), so wird kristallines Blei abgeschieden, das sich mit einer Kalium-reichen Phase umgibt (SEM, EM/EDX, XRD). Letztere Phase besteht nicht aus  $\text{K}^+$ , denn sie weist ein beträchtliches Reduktionsvermögen auf. Mit Kationen wie  $\text{Pd}^{2+}$  reagiert die K/Pb-Schicht unter Anlagerung des entsprechenden Metalls, wobei eine bimetallische Oberfläche entsteht und  $\text{K}^+$  in Lösung geht (Fig. 1: ☉). Andere Übergangsmetall-Substrate (auch Au), andere Zintl-Anionen sowie andere reduzierbare Metall-Kationen zeigen analoges Reaktionsverhalten. Der zweite Schritt bei der Bildung solcher variationsfähiger bimetallischer Oberflächen, also die Reduktion des Kations  $\text{M}^{n+}$  (vgl. Fig. 2b), mag im Prinzip als Gegenteil zur Oxidation des Zintl-Anions  $\text{M}_x^{n-}$  an der Festkörperoberfläche (Fig. 2a) betrachtet werden.

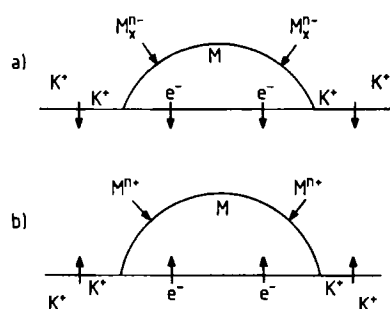


Fig. 2. Gegenüberstellung von a) der Oxidation von Zintl-Anionen an einer Festkörperoberfläche und b) der Reduktion von Metall-Kationen durch einen reduzierten und mit Gegenionen des Zintl-Anions intercalierten Festkörper.

Gemeinsam ist diesen Prozessen die Deposition von Metallkristallen auf der Oberfläche eines Festkörpers durch Oxidation von Zintl-Anionen an der Peripherie des wachsenden Metallkristalls, Transfer von Elektronen durch den Metallkristall zum Substrat, das durch Intercalation von Kationen einen Ladungsausgleich erreicht. Der Reaktionstyp ist generell und ermöglicht die Herstellung zahlreicher oberflächenmodifizierter Materialien, die mit anderen Präparationstechniken nicht erhalten werden können.

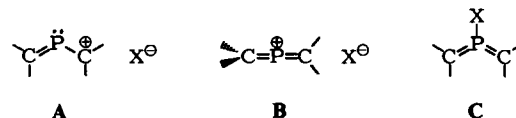
Eingegangen am 28. Januar,  
in veränderter Fassung am 19. Mai 1983 [Z 257]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 766–777

- [1] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* 85 (1973) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 694; G. Cordier, H. Schäfer, *ibid.* 93 (1981) 474 bzw. 20 (1981) 466.
- [2] J. Corbett, S. Critchlow, R. Burns „Polyatomic Zintl Anions Stabilized Through Crypt Complexation of the Cations“ in A. Cowley: *Proc. Ralph Rudolph Memorial Symp. Main Group Clusters, ACS Symp. Ser.*, im Druck.
- [3] L. Krause, R. Haushalter, *Thin Solid Films* 102 (1983) 161.
- [10] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* 82 (1970) 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 895; vgl. auch L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 522; *Chem. Ber.* 109 (1976) 3404.
- [11] H. G. von Schnering „Catenation of Phosphorus Atoms“ in A. L. Rheingold: *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977, S. 317.

## 2-Phosphaallyl-Kationen durch formale Einschiebung von $\text{P}^\oplus$ in die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung\*\*

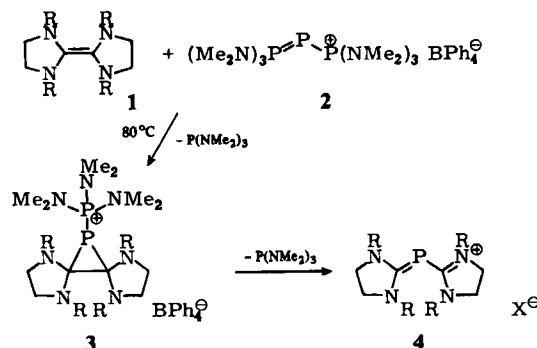
Von Alfred Schmidpeter\*, Siegfried Lochschmidt und Angela Willhalm

Der isoelektronische Ersatz des zentralen Kohlenstoffatoms in den (linearen) Allenen durch  $\text{N}^\oplus$  führt zu den 2-Azaallyl-Kationen mit je nach Art der Substituenten gewinkelter oder gestreckter Struktur. Für die entsprechenden 2-Phosphaallyl-halogenide bietet sich neben diesen Alternativen A und B auch noch die einer kovalenten Form C.



Elektronengebende Substituenten sollten die Form A, elektronennehmende hingegen die Form C begünstigen. Beispiele für A sind die klassischen Phosphamethincyanine, in denen die Kohlenstoffatome Glieder von Heterocyclen sind. Ein erstes Beispiel für C,  $\text{X}=\text{Cl}$ , mit  $\text{Me}_3\text{Si}$ -substituierten Kohlenstoffatomen ist ebenfalls bekannt.

Insbesondere die Form B läßt daran denken, die Phosphaallyl-Kationen formal durch Einschiebung von  $\text{P}^\oplus$  in ein Olefin herzustellen. Eine vergleichbare Einschiebung des zu  $\text{P}^\oplus$  isoelektronischen C-Atoms wird tatsächlich bei der Umwandlung eines Olefins in ein Allen letztlich erreicht<sup>[7]</sup>. Analog könnte die Umwandlung eines Olefins in ein Phosphaallyl-Kation von  $\text{PCl}_3$  ausgehen, das im Verlaufe der Reaktion zu  $\text{P}^\oplus$  reduziert werden müßte. Wie wir fanden, kann diese Reduktion sogar gesondert durchgeführt und  $\text{P}^\oplus$  dabei als Bisphosphan-Komplex stabilisiert werden<sup>[10]</sup>. Besonders gut läßt sich der Komplex mit Tris(dimethylamino)phosphan, das 1,1,1,3,3,3-Hexakis(dimethylamino)-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ -triphosph-2-enium-tetraphenylborat 2, handhaben<sup>[11]</sup>. Um daraus  $\text{P}^\oplus$  übernehmen zu können, muß das Olefin allerdings besonders elektronenreich sein. So reagieren die Biimidazolidinylidene 1 mit 2 tatsächlich im gedachten Sinn unter Verdrängung von zwei Äquivalenten Tris(dimethylamino)phosphan zu den Phosphaallyl-tetraphenylboraten 4,  $\text{X}=\text{BPh}_4$ ,  $\text{R}=\text{Me}$ , Et.

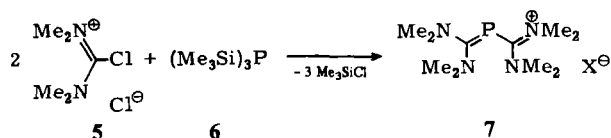


Die Reaktion könnte durch einen elektrophilen Angriff von 2 eingeleitet werden und eine Phosphiranylphosphonium-Zwischenstufe 3 durchlaufen, die sich jedoch bisher nicht nachweisen ließ.

\*] Prof. Dr. A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, A. Willhalm  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Allgemeiner und präparativ günstiger sind aminosubstituierte 2-Phosphaallyl-Kationen auf einem zweiten Weg zugänglich<sup>[14]</sup>, z. B. reagiert Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid **5** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan **6** unter Bildung von Tetrakis(dimethylamino)phosphaallyl-chlorid **7**,  $X = Cl$ <sup>[15]</sup>.



In gleicher Weise bildet sich aus 2-Chlor-1,3-dimethylimidazolidinium-chlorid das Phosphaallyl-chlorid **4**,  $X = Cl$ ,  $R = \text{Me}$ .

Alle Produkte **4** und **7** sind bemerkenswert unempfindlich gegen Oxidation und Hydrolyse. In den Verbindungen mit  $X = Cl$  läßt sich das Chlorid gegen andere Anionen austauschen ohne daß sich dadurch die chemischen Verschiebungen in den NMR-Spektren signifikant ändern. Das bestätigt ihren ionischen Charakter. Für **4** beträgt  $\delta(^{31}\text{P}) -93$ , für **7** dagegen  $-20$ , was darauf hinweist, daß im zweiten Fall die positive Ladung weniger stark auf den Stickstoff übergeht. Ungeachtet der graduellen Unterschiede sollte aber in beiden Fällen die Strukturalternative **A** vorliegen.

Eingegangen am 28. Februar,  
in veränderter Fassung am 28. März 1983 [Z 294]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 710-717

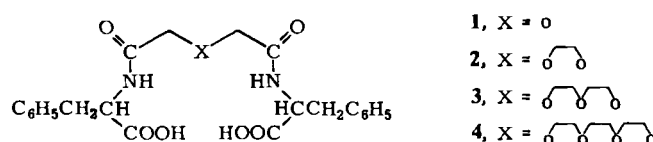
- [7] Vgl. W. Kirmse: *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.  
[10] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63.  
[11] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, unveröffentlicht.  
[14] Einen dritten Weg zu 2-Phosphaallyl-Kationen könnte die Alkylierung der Tris(trimethylsilyl)phosphan-Carbodiimid-Addukte (vgl. K. Issleib, H. Schmidt, C. Wirkner, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 11 (1981) 279) eröffnen, sofern sie am Stickstoff- und nicht (wie zu erwarten) am Phosphoratom stattfindet.  
[15] Die Reaktion der **5** entsprechenden Fluorverbindung, also von Bis(dimethylamino)difluormethan, mit **6** wurde kürzlich von anderen beschrieben. Sie führt zu dem von uns bei der Umsetzung von **5** mit **6** nicht beobachteten 1:1-Produkt  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{P}-\text{SiMe}_3$ ; L. N. Markovskii, K. D. Romanenko, T. I. Pidvarko, *Zh. Obshch. Khim.* 52 (1982) 1925.

## Hochselektive Extraktion von Uranyl-Ionen mit acyclischen Liganden, die L-Phenylalaninreste enthalten\*\*

Von Maurizio Delcanale, Rosangela Marchelli\*,  
Alessandro Mangia, Arnaldo Dossena und  
Giuseppe Casnati

Die selektive Extraktion von Uranyl-Ionen aus wäßrigen Lösungen, die auch andere ionische Spezies enthalten, ist theoretisch interessant und von großer praktischer Bedeu-

tung<sup>[1]</sup>. Kürzlich berichteten wir über Synthese<sup>[4]</sup> und Komplexierungseigenschaften<sup>[5]</sup> der Liganden **1-4**, in denen zwei L-Phenylalaninreste über Oligoethylenoxidbrücken verknüpft sind; wir fanden nun, daß mit diesen Liganden effektiv und selektiv Uranyl-Ionen aus wäßrigen Lösungen in organische Phasen (Dichlormethan) extrahiert werden können.



Lösungen der Liganden **2-4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  M) wurden mit wäßrigen Lösungen von  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{UO}_2(\text{OAc})_2$  ( $10^{-2}$ - $10^{-5}$  M) bei verschiedenen pH-Werten und Ligand/ $\text{UO}_2^{2+}$ -Verhältnissen 2 h gerührt. Das Ausmaß der Extraktion hängt von der Konzentration des Liganden ab und nimmt mit steigendem Ligand/ $\text{UO}_2^{2+}$ -Verhältnis zu; vollständige Extraktion (98%) wird bei einem 70fachen Überschuß an Ligand erreicht. Das Anion hat praktisch keinen Einfluß. Die Extraktion ist bei pH 4 (wäßrige Phase) optimal.

Die hohe Selektivität der Liganden **2-4** für  $\text{UO}_2^{2+}$  wurde in Konkurrenzexperimenten bestimmt. Von allen Metallen, die entweder in gleicher Konzentration ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ) oder in großem Überschuß vorlagen (1000 ppm:1 ppm;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), wurde nur  $\text{Cu}^{2+}$  in Spuren (2.7%) extrahiert; das Ausmaß an  $\text{UO}_2^{2+}$ -Extraktion blieb hingegen immer gleich. Die komplexierten  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen konnten aus der organischen Phase mit 0.1 N Salzsäure in wenigen Minuten freigesetzt werden. Die Rückgewinnung des Liganden ist zufriedenstellend: ca. 90% bleiben unverändert in der organischen Phase.

$\text{UO}_2^{2+}$  bildet mit den Liganden **1-4** mindestens zwei Typen von Komplexen, wobei die Liganden jeweils als Dianionen vorliegen: 1:1-Komplexe (optimale Bildung bei  $\text{pH} \approx 3.5$ ) und 2:1-Komplexe (optimale Bildung bei  $\text{pH} \approx 4.5$ ). Die 1:1-Komplexe sind um 2-3 lg K-Einheiten stabiler als die 2:1-Komplexe ( $\lg K_1 = 5.44$  (**1**), 6.10 (**2**), 5.28 (**3**), 5.43 (**4**)).

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der freien Liganden und der Komplexe in Methanol zeigen, daß die Amid- und Carboxy-C=O-Gruppen bevorzugt an der  $\text{UO}_2^{2+}$ -Komplexierung beteiligt sind; in Gegenwart von  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen werden die entsprechenden Signale um ca. 1 ppm, die Signale der C-Atome in Nachbarschaft der Ether-O-Atome hingegen nur um ca. 0.2 ppm tieffeldverschoben.  $\text{UO}_2^{2+}$  wird also eher von Verbindungen mit Carboxylatgruppen als von solchen mit Kronenetherbestandteilen komplexiert<sup>[9]</sup>.

Die Liganden **1-4** eignen sich zur effektiven und selektiven  $\text{UO}_2^{2+}$ -Extraktion; da sich die  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen auch leicht wieder freisetzen lassen, könnten diese Liganden z. B. zur Dekontaminierung verwendet werden.

Eingegangen am 1. März,  
in veränderter Fassung am 19. April 1983 [Z 298]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 794-802

[\*] Prof. Dr. R. Marchelli, Dr. M. Delcanale, Dr. A. Dossena,  
Prof. Dr. G. Casnati  
Istituto di Chimica Organica dell'Università  
Via M. D'Azeglio 85, I-43 100 Parma (Italien)  
Prof. Dr. A. Mangia  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
Via M. D'Azeglio 85, I-43 100 Parma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero Pubblica Istruzione (Italien) unterstützt.

[1] I. Tabushi, Y. Kobuke, T. Nishiyama, *Nature (London)* 280 (1979) 665.

[4] T. Lodi, R. Marchelli, A. Dossena, E. Dradi, G. Casnati, *Tetrahedron* 38 (1982) 2055.

[5] R. Marchelli, E. Dradi, A. Dossena, G. Casnati, *Tetrahedron* 38 (1982) 2061.

[9] P. G. Eller, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2439.