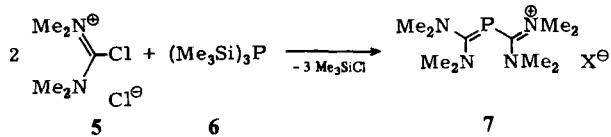


Allgemeiner und präparativ günstiger sind aminosubstituierte 2-Phosphaallyl-Kationen auf einem zweiten Weg zugänglich<sup>[14]</sup>, z. B. reagiert Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid **5** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan **6** unter Bildung von Tetrakis(dimethylamino)phosphaallyl-chlorid **7**,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



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

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** (1978) 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 Bedeutung.

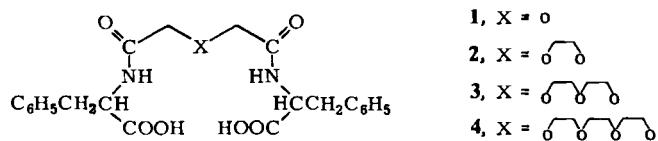
[\*] Prof. Dr. R. Marchelli, Dr. M. Delcanale, Dr. A. Dossena, Prof. Dr. G. Casnati

Istituto di Chimica Organica dell'Università  
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

Prof. Dr. A. Mangia  
Istituto di Chimica Generale dell'Università  
Via M. D'Azeglio 85, I-43100 Parma (Italien)

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

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  $\text{UO}_2^{2+}$ -Komplexbildung 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

- [1] I. Tabushi, Y. Kobuke, T. Nishiya, *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.