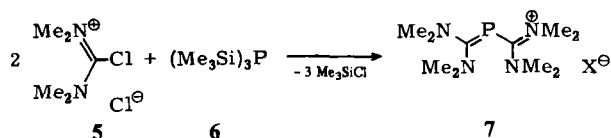


Allgemeiner und präparativ günstiger sind aminosubstituierte 2-Phosphaallyl-Kationen auf einem zweiten Weg zugänglich^[14], z. B. reagiert Tetramethyl-chlorformamidinium-chlorid **5** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan **6** unter Bildung von Tetrakis(dimethylamino)phosphaallyl-chlorid **7**, $X = Cl$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



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

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

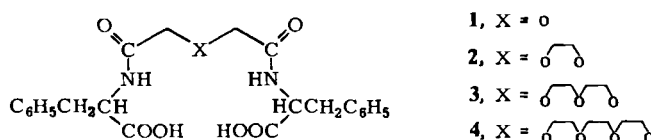
- [7] Vgl. W. Kirmse: *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
[10] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 94 (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 63.
[11] A. Schmidpeter, S. Lochschmidt, unveröffentlicht.
[14] Einen dritten Weg zu 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^[1]. Kürzlich berichteten wir über Synthese^[4] und Komplexierungseigenschaften^[5] 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 CH_2Cl_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/ UO_2^{2+} -Verhältnissen 2 h gerührt. Das Ausmaß der Extraktion hängt von der Konzentration des Liganden ab und nimmt mit steigendem Ligand/ 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 UO_2^{2+} wurde in Konkurrenzexperimenten bestimmt. Von allen Metallen, die entweder in gleicher Konzentration (Cu^{2+} , Ni^{2+}) oder in großem Überschuß vorlagen (1000 ppm : 1 ppm; Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), wurde nur Cu^{2+} in Spuren (2.7%) extrahiert; das Ausmaß an UO_2^{2+} -Extraktion blieb hingegen immer gleich. Die komplexierten 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.

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}C -NMR-Spektren der freien Liganden und der Komplexe in Methanol zeigen, daß die Amid- und Carboxy-C=O-Gruppen bevorzugt an der UO_2^{2+} -Komplexierung beteiligt sind; in Gegenwart von 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. UO_2^{2+} wird also eher von Verbindungen mit Carboxylatgruppen als von solchen mit Kronenetherbestandteilen komplexiert^[9].

Die Liganden **1-4** eignen sich zur effektiven und selektiven UO_2^{2+} -Extraktion; da sich die 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.