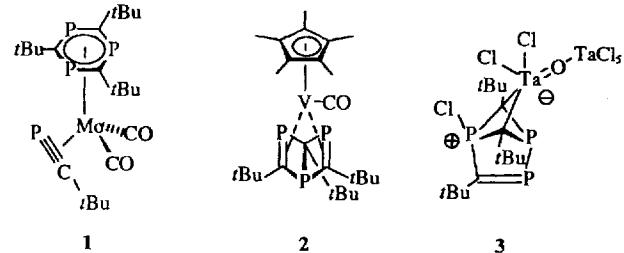
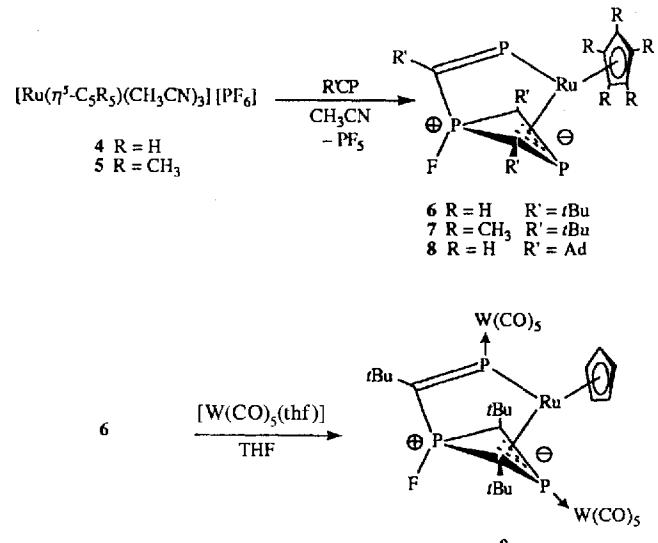


- Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, 1991, S. 527–561.
- [5] Klassifizierung von En-Reaktionen (Typ I–IV) laut: D. F. Taber, *Intromolecular Diels–Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin, 1984, S. 61–94.
- [6] Bisher wurde nur kurz über eine Synthese von Indolizidinen durch intramolekulare Carbonyl-En-Reaktion berichtet: S. Y. Dike, M. Mahalingam, A. Kumar, *Tetrahedron Lett.* 1990, 31, 4641.
- [7] Übersichten: a) L. E. Fellows, G. W. J. Fleet in *Natural Products Isolation* (Hrsg.: G. H. Wafman, R. Cooper), Elsevier, Amsterdam, 1989, S. 539–559; b) A. D. Elbein, R. J. Molyneux, *Alkaloids: Chem. Biol. Perspect.* 1987, 5, 1.
- [8] a) B. D. Walker, M. Kowalski, W. C. Goh, K. Kozarsky, M. Krieger, C. Rosen, L. Rohrschneider, W. A. Haseltine, J. Sodroski, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1987, 84, 8120; b) A. Karpas, G. W. J. Fleet, R. A. Dwek, S. Petrusson, S. K. Namgoong, N. G. Ramsden, G. S. Jacob, T. W. Rademacher, *ibid.* 1988, 85, 9229; c) D. C. Montefiori, W. E. Robinson, W. M. Mitchel, *ibid.* 1988, 85, 9248; d) P. S. Sunkara, D. L. Taylor, M. S. Kang, T. L. Bowlin, P. S. Liu, A. S. Tym, A. Sjoerdsma, *Lancet* 1989, 1206; A. S. Tym, E. M. Berri, T. A. Ryder, R. J. Nash, M. P. Hegarty, D. L. Taylor, M. A. Mohberley, J. M. Davis, E. A. Bell, D. J. Jeffries, D. Taylor-Robinson, L. E. Fellows, *ibid.* 1987, 1025.
- [9] Die Enantiomerenreinheit der Produkte **2** und **4** (jeweils >98% ee) wurde unter Verwendung von einem Moläquivalent (–)-(R)-1-(9-Anthryl)-2,2,2-trifluorethanol im 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum bestimmt nach: W. Pirkle, D. L. Sikkenga, M. S. Pavlin, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 384.
- [10] Die isolierten Produkte **2** oder **4** epimerisieren beim erneuten Umsetzen mit 2,5 Äquiv. Lewis-Säure in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur nicht. Nach mehr als 4 h Reaktionszeit wird jedoch eine zunehmende Zersetzung unter Bildung von Benzylamin im Gaschromatogramm beobachtet. Der gleiche Effekt tritt bei deutlich verlängerten Reaktionszeiten beim Benzylimin **1** auf.
- [11] Röntgenstrukturanalyse von **2**: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2$, farblos, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, Nr. 19, $a = 5.566(2)$, $b = 32.751(14)$, $c = 8.948(4)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90.0^\circ$, $V = 1631(1)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.101 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.6 \text{ cm}^{-1}$, Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); 2773 unabhängige Reflexe, beobachtet 1387, $R = 0.065$, $wR^2 = 0.1724$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [13]); Verfeinerung von 181 Parametern nach F^2 (SHELXL-93). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57921 angefordert werden.
- [12] T. Kaseda, T. Kikuchi, C. Kibayashi, *Tetrahedron Lett.* 1989, 30, 4539.
- [13] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Clarendon, Oxford, 1985, S. 175.
- [14] In vergleichbaren Imino-En-Reaktionen wurde von Tietze et al. ein kationischer Prozeß nachgewiesen (vgl. dazu Lit. [2f–i]).
- [15] Vergleiche Cyclisierungsreaktionen von Acylinium-Ionen mit Allyl/Vinylsilanen: a) W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* 1985, 41, 4367; b) H. Hiemstra, H. P. Fortgens, W. N. Speckamp, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 3155; c) C. Flann, T. C. Malone, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6097; d) P. A. Grieco, W. F. Fobare, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 5067; e) S. D. Larsen, P. A. Grieco, W. F. Fobare, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3512; f) L. F. Tietze, J. R. Wünsch, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1665; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1697; g) L. F. Tietze, J. R. Wünsch, M. Noltemeyer, *Tetrahedron* 1992, 48, 2081.

und der ungewöhnliche Tantalkomplex **3**^[4]. Die für **1** vorgeschlagene Struktur konnte jedoch von anderen Arbeitsgruppen nicht bestätigt werden. Wir beschreiben hier einen neuen Strukturtyp von trimeren Phosphaalkinen mit einer erstmals beobachteten 2-Phosphaallyleinheit, die η^3 und η^1 an zwei unterschiedliche Metallzentren koordinieren kann.



Die Umsetzungen der ionischen Rutheniumkomplexe **4** und **5**^[5] mit $\text{R}'\text{C}\equiv\text{P}^{\ddagger\ddagger}$ [$\text{R}' = \text{tBu}$ oder Adamantyl (Ad)] liefern die neutralen gelben Komplexe **6**–**8** (Schema 1), die durch Umkristallisieren oder, wie im Fall von **6** und **7**, durch Sublimieren (10^{-3} mbar, 100 bzw. 130 °C) gereinigt werden können. Bei Raumtemperatur reagiert **6** leicht mit zwei Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu orangen Kristallen von **9**.



Schema 1. Synthese der Verbindungen **6**–**9**.

Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse^[7] kann **6** als Verbindung mit einer Metalliphosphaalkeneinheit ($\text{Ru-P}_3\text{C}_{11}$), die über ein Fluor-substituiertes Phosphoniumzentrum (P_2) an einen viergliedrigen P_2C_2 -Ring gebunden ist, betrachtet werden (Abb. 1). Die positive Ladung am Phosphoniumzentrum wird durch die über die Atome C1–P1–C2 delokalisierte negative Ladung ausgeglichen. Diese neuartige 2-Phosphaallyleinheit kann als 4-Elektronendonator für das Ru^{II} -Zentrum fungieren.

Komplex **6** kristallisiert mit fünf unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei sich diese in Bezug auf die Geometrie nicht signifikant unterscheiden. Aufgrund des Allylcharakters der C1–P1–C2-Einheit ist der viergliedrige Ring beträchtlich verdrillt; der Diederwinkel zwischen den beiden PC_2 -Ebenen beträgt 25.7(7)°. Dieser Winkel ähnelt demjenigen zwischen den entsprechenden Ebenen in $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)(\text{CO})_2(\eta^3$ -

Neuartige Trimerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Rutheniumkomplexen**

Peter B. Hitchcock, Cameron Jones und John F. Nixon*

Obwohl die Oligomerisierung von Phosphaalkinen an Übergangsmetallzentren ein aktuelles Forschungsgebiet ist^[1], wurden bislang nur wenige Komplexe mit einer koordinierten trimeren Phosphaalkineinheit beschrieben. Dazu zählen der Molybdänkomplex **1** mit 1,3,5-Triphosphabenzol als Liganden^[2], der Vanadiumkomplex **2** mit gebundenem Dewar-Triphosphabenzol^[3]

[*] Prof. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. C. Jones
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/677196

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.

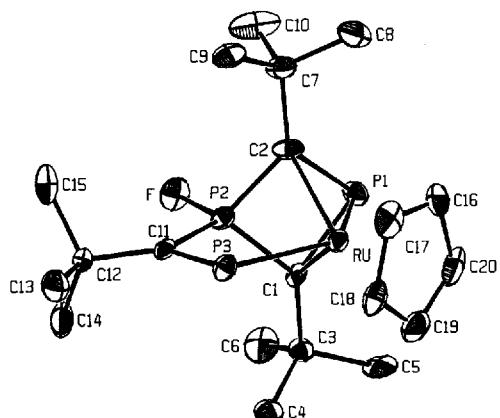


Abb. 1. Molekülstruktur von 6 im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-P1 2.323(2), Ru-P3 2.348(2), Ru-C1 2.170(8), Ru-C2 2.187(8), P2-F 1.601(5), P1-C1 1.816(9), P1-C2 1.811(8), P2-C2 1.758(9), P2-C11 1.716(8), P2-C1 1.753(8), P3-C11 1.692(8); P1-Ru-P3 125.0(1), C2-P1-C1 82.1(4), C2-P2-C1 85.5(4), Ru-P3-C11 104.4(3), P2-C1-P1 92.6(4), P2-C2-P1 92.6(4), P2-C11-P3 100.1(4).

*t*BuCPC*t*BuPF₃)₂] 10^[8], dem einzigen anderen Komplex mit einer 2-Phosphaallyleinheit innerhalb eines P₂C₂-Rings. Unkomplizierte 2-Phosphaallyl-Anionen sind unbekannt, aber ein verwandtes 1-Phosphaallyl-Anion wurde kürzlich beschrieben^[9]. Die Länge der P3-C11-Doppelbindung in 6 (1.692(8) Å) ist derjenigen in verwandten Metalliophosphaalkenen ähnlich^[10]. Beide Ru-P-Bindungen (Abb. 1) sind etwas kürzer als der mittlere Ru-P-Abstand (2.44 Å) im Sandwich-Rutheniumkomplex [Ru(*n*⁵-C₂*t*Bu₂P₃)₂]^[11].

Die Molekülstruktur von 9^[7] im Kristall (Abb. 2) zeigt dieselben Strukturmerkmale wie die von 6. Eine kristallographische Spiegelebene, auf der alle drei Phosphoratome liegen, halbiert das Molekül. Der P3-W2-Abstand (2.587(1) Å) ist deutlich län-

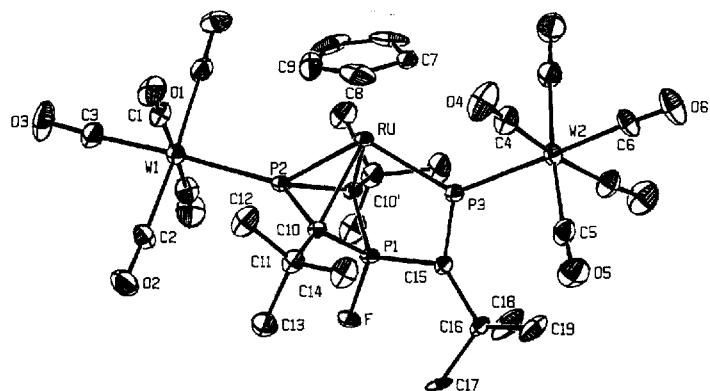


Abb. 2. Molekülstruktur von 9 im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 20% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-P2 2.310(1), Ru-P3 2.388(4), Ru-C10 2.20(1), W1-P2 2.502(2), W2-P3 2.587(1), F-P1 1.582(5), P1-C15 1.77(2), P1-C10 1.76(2), P2-C10 1.81(2), P3-C15 1.70(1); P2-Ru-P3 123.1(1), P2-Ru-C10 47.3(3), C10-P1-C10' 87(1), C10-P2-C10' 84.0(8), Ru-P3-C15 105.7(8), P2-C10-P1 90.5(4).

ger als der P2-W1-Abstand (2.502(2) Å) und entspricht in etwa dem P-W-Abstand bei [W(CO)₅]-Gruppen, die an P=C-Bindungen *η*²-gebunden sind^[12]. Die Verlängerung der P3-W2-Bindung resultiert wahrscheinlich aus der sterischen Hinderung, die sich durch die räumliche Nähe der *t*Bu-Gruppe an C10' und des C₅H₅-Rings ergibt.

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen von 6–8 stimmen damit überein, daß jede dieser Verbindungen in Lösung eine

ähnliche Struktur hat wie 6 im festen Zustand. Im ³¹P-NMR-Spektrum von 6 beispielsweise werden für die Phosphoratome drei nichtäquivalente Signale beobachtet (Tabelle 1). Das Signal von P3 wird bei tiefem Feld ($\delta = 559.3$) im für Metalliophosphaalkene charakteristischem Bereich beobachtet^[10]; auch das P1-Atom tritt erwartungsgemäß bei hohem Feld ($\delta = -72.6$) im für η^3 -1-Phosphaallyle bekannten Bereich in Resonanz^[13]. Das Multiplett bei $\delta = -50.4$ (P2) ist allerdings im Vergleich zu den üblichen δ -Werten für Monofluorophosphonium-Ionen zu hohem Feld verschoben^[14].

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen 6–9 [a].

6: ¹H-NMR: $\delta = 0.68$ (s, 18 H, *t*Bu), 1.36 (s, 9 H, *t*Bu), 5.29 (s, 5 H, C₅H₅); ³¹P-NMR: $\delta = -72.6$ (pseudo-t, ²J(P,P) = 6 Hz, ³J(P,F) = 6 Hz, P1), -50.4 (ddd, ¹J(P,F) = 1250 Hz, ²J(P,P) = 43 Hz, ³J(P,F) = 43 Hz, P2), 559.3 (dd, ²J(P,P) = 43 Hz, ³J(P,F) = 37 Hz, P3); ¹⁹F-NMR: $\delta = 0.4$ (ddd, PF); MS (70 eV) *m/z* (%): 486 (28) [M⁺], 471 (9) [M⁺ - CH₃], 429 (60) [M⁺ - *t*Bu], 167 (16) [C₅H₅Ru⁺], 57 (100) [*t*Bu].

7: ¹H-NMR: $\delta = 0.63$ (s, 18 H, *t*Bu), 1.36 (s, 9 H, *t*Bu), 1.92 (s, 15 H, CH₃); ³¹P-NMR: $\delta = 52.1$ (ddd, ¹J(P,F) = 1238 Hz, ²J(P,P) = 46 Hz, P2), -49.9 (pseudo-t, ²J(P,P) = 7 Hz, ³J(P,F) = 6 Hz, P1), 597.0 (dd, ²J(P,P) = 46 Hz, ³J(P,F) = 34 Hz, P3); ¹⁹F-NMR: $\delta = 0.7$ (ddd, PF).

8: ¹H-NMR: $\delta = 0.9$ –2.4 (m, 45 H, Ad), 5.11 (s, 5 H, C₅H₅); ³¹P-NMR: $\delta = -76.4$ (dd, ²J(P,P) = 6 Hz, ³J(P,F) = 8 Hz, P1), -49.7 (ddd, ¹J(P,F) = 1251 Hz, ²J(P,P) = 42, 6 Hz, P2), 567.2 (dd, ²J(P,P) = 42 Hz, ³J(P,F) = 40 Hz, P3); ¹⁹F-NMR: $\delta = 4.8$ (ddd, PF).

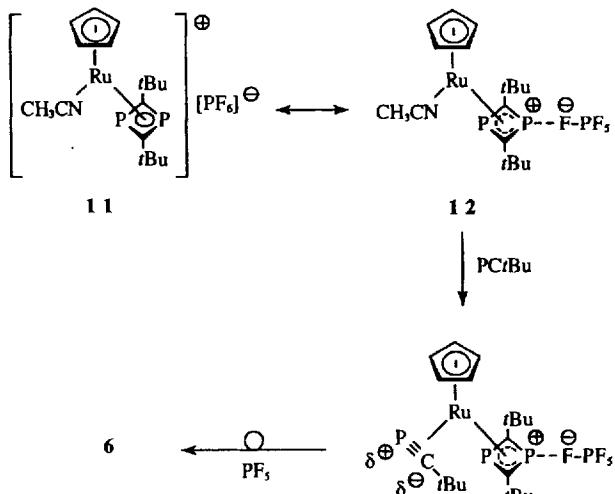
9: ¹H-NMR: $\delta = 0.95$ (s, 18 H, *t*Bu), 1.50 (s, 9 H, *t*Bu), 5.47 (s, 5 H, C₅H₅); ³¹P-NMR: $\delta = -39.9$ (ddd, ²J(P,F) = 5, 14 Hz, ³J(P,F) = 8 Hz, ¹J(P,W) = 248 Hz, P2), -15.4 (ddd, ¹J(P,F) = 1242 Hz, ²J(P,P) = 122, 5 Hz, P1), 445.6 (ddd, ²J(P,P) = 122, 14 Hz, ³J(P,F) = 22 Hz, ¹J(P,W) = 195 Hz, P3); ¹⁹F-NMR: $\delta = -15.7$ (ddd, PF); IR(Nujol): $\tilde{\nu} = 2078, 2066, 1952, 1915 \text{ cm}^{-1}$ (CO).

[a] ¹H- (250 MHz, TMS), ³¹P- (101.3 MHz, 85% H₃PO₄) und ¹⁹F-NMR-Spektren (75.4 MHz, CFCl₃) in CDCl₃. Die Numerierung der Atome entspricht derjenigen von Abb. 1 für 6–8 sowie derjenigen von Abb. 2 für 9.

Die ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren von 6 liefern weitere Hinweise auf die Richtigkeit der postulierten Struktur mit lokalisierter positiven und negativen Ladung. Überraschenderweise ist die ¹J(P,F)-Kopplung (1250 Hz) bedeutend größer als sie für Ionen vom (R₃PF)⁺-Typ (R = Alkyl, Aryl) erwartet wird (900–1000 Hz)^[14]. Trotzdem kann der große Wert durch die Nähe der elektronenziehenden Allylgruppe zum Phosphoniumzentrum in 6 erklärt werden; diese Kopplungskonstante entspricht eher denen von halogenierten Phosphonium-Ionen (z.B. (Cl₃PF)⁺: ¹J(P,F) = 1296 Hz)^[14]. Das aus acht Linien bestehende Signal im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei $\delta = 0.4$ ist ebenfalls, verglichen mit dem normalerweise für (R₃PF)⁺-Ionen beobachteten Werten, zu tieferem Feld verschoben; seine Lage ähnelt ebenfalls den für halogensubstituierte Derivate beobachteten δ -Werten (z.B. (Cl₃PF)⁺ $\delta = 8.8$)^[14].

Wird 6 durch Komplexierung zweier [W(CO)₅]-Gruppen in 9 überführt, ändert sich das ³¹P-NMR-Spektrum. Die chemischen Verschiebungen aller drei Phosphorzentren unterscheiden sich signifikant, wobei am auffälligsten die Verschiebung des Signals des Metalliophosphaalken-Phosphoratoms (P3) um 115 ppm zu höherem Feld ist. Zusätzlich zeigt das P3-Zentrum eine ²J(P,P)-Kopplung zum allylischen Phosphoratom von 14 Hz, während dieselbe Kopplung in 6 nicht beobachtbar war. Beide ¹J(W,P)-Kopplungen von 9 sind nicht außergewöhnlich.

Im Moment haben wir auf den Bildungsmechanismus von 6 erst wenige Hinweise. Wahrscheinlich ist^[15], daß in den ersten Schritten der Reaktion zwei Acetonitrilmoleküle aus 4 verdrängt werden, gefolgt von einer Kopf-Schwanz-Kupplung der koordinierten Phosphaalkinmoleküle zum kationischen η^4 -Diphosphacyclobutadien-Komplex 11 (Schema 2). Es ist denkbar, daß



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von 6.

die Verschiebung der positiven Ladung vom Metallzentrum zu einem Phosphoratom im C_2P_2 -Ring zur Bildung von **12** führt, in dem das Phosphenium-Ion mit dem $[PF_6]^-$ -Ion wechselwirkt. Ein Präzedenzfall für eine solche Struktur ist der kürzlich kristallographisch charakterisierte Komplex **10**^[8]. Die Verdrängung des verbliebenen Acetonitrilliganden aus **12** kann dann den Angriff des nucleophilen Phosphaalkin-Kohlenstoffatoms am elektrophilen Phospheniumzentrum ermöglichen und durch Abspaltung von F^- aus dem $[PF_6]^-$ -Ion zu **6** führen.

Experimentelles

6: Zu einer Lösung von **4** (0.26 g, 0.6 mmol) in 25 mL Acetonitril wird bei 0 °C *tert*-Butylphosphaacetylen (0.5 g, 5 mmol) gegeben. Nach 10 h bei 20 °C wird die gelbe Lösung im Vakuum (10^{-3} bar) auf etwa 6 mL aufkonzentriert. Nach Kühlung auf –30 °C für ca. 15 h fällt **6** in Form von gelben Kristallen an. Ausbeute: 0.14 g (48%); Schmp. 95 °C.

Die Verbindungen **7** und **8** werden auf ähnlichem Wege erhalten; **7**: Schmp. 126 °C; **8**: Schmp. 143 °C.

9: Zu einer Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ (0.28 g, 0.7 mmol) in 50 mL THF wird **6** (0.10 g, 0.2 mmol) in 8 mL THF gegeben. Nach 10 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar entfernt und der braune Rückstand über eine mit Silicagel gefüllte Säule eluiert (Hexan). Ein Aufkonzentrieren der gelben Fraktion im Vakuum bei $25^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar auf etwa 10 mL führte nach ca. 15 h bei -30°C zu orangen Kristallen von **9**. Ausbeute: 0.17 g (74%); Schmp. 168°C (Zers.).

Eingegangen am 6. September 1993 [Z 6342]

- [1] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1327.
 - [2] A. R. Barron, A. H. Cowley, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 907.
 - [3] R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 908.
 - [4] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, M. Mildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* **1987**, *30*, 349.
 - [5] T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1982**, *1*, 485.
 - [6] G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 249.
 - [7] a) Röntgenstrukturanalyse von **6** bei 173 K; $C_{20}H_{32}FP_2Ru$, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 9.473(2)$, $b = 16.176(2)$, $c = 37.32(1)$ Å, $\alpha = 78.41(2)$, $\beta = 89.32(2)$, $\gamma = 87.41(2)$ °, $Z = 10$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.44 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 9.08 \text{ cm}^{-1}$, CAD4: 10413 Reflexe gemessen, 8489 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.037$, $R_w = 0.043$, ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 451 Parameter; b) Röntgenstrukturanalyse von **9** bei 293 K; $C_{30}H_{32}FO_{10}P_2RuW_2$, Raumgruppe $C2/m$, $a = 16.894(5)$, $b = 13.855(3)$, $c = 17.691(4)$ Å, $\beta = 115.86(2)$ °, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.02 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}) = 68.7 \text{ cm}^{-1}$, CAD4: 3409 Reflexe gemessen, 2403 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.037$, $R_w = 0.044$ ($w = 1/\sigma^2(F_0)$) für 247 Parameter. c) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 - [8] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.

- [9] E. Niecke, M. Nieger, P. Wenderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6989.
 - [10] a) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1687; b) P. Binger, J. Haas, A. T. Herrmann, F. Langhauser, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 316; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 310.
 - [11] R. M. Matos, Dissertation, University of Sussex, **1993**.
 - [12] S. Holand, C. Charrier, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschieler, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 826.
 - [13] F. Mercier, J. Fischer, F. Mathey, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 357.
 - [14] a) V. F. Seel, H. J. Bassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, *418*, 263; b) R. Bartsch, O. Stelzer, R. Schmutzler, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 1349.
 - [15] a) P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 737; b) P. Binger, B. Biedenbach, R. Mynott, P. Betz, C. Krüger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1771.

Ein difunktioneller Rezeptor für die simultane Komplexierung von Anionen und Kationen – Erkennung von KH_2PO_4

Dmitry M. Rudkevich, Zbigniew Brzozka,
Marcin Palys, Herman C. Visser, Willem Verboom
und David N. Reinhoudt*

Das Design und die Synthese von neutralen makrocyclischen Rezeptoren, die in unpolaren Lösungsmitteln Kationen selektiv komplexieren, hängen davon ab, ob es gelingt, die nucleophilen Bindungsstellen des Rezeptors (Lewis-basische Sauerstoffatome von Kronenethern etc.) komplementär zu denen des Kations anzurufen^[1]. Anionen werden in ähnlicher Weise von makrocyclischen und acyclischen Liganden mit Lewis-sauren Bindungsstellen wie Bor-, Silicium-, Zinn- oder Quecksilberzentren komplexiert; eine selektive Komplexierung ist jedoch nicht einfach zu erreichen^[2]. Reetz et al. haben einen heterotopen Rezeptor vorgestellt, der zusätzlich zu einer Kronenethereinheit für die Komplexierung von K^+ -Ionen ein σ -gebundenes Lewis-saures Borzentrum enthält, das mit Anionen ein tetrakoordiniertes Addukt bilden kann und selektiv F^- -Ionen bindet^[3].

Kürzlich konnten wir zeigen, daß neutrale metallhaltige Nischenmoleküle und Metallamakrocyclen, die neben immobilisierten Lewis-sauren UO_2^+ -Zentren zusätzlich auch Amido-Einheiten als Bindungsstellen enthalten, hervorragende Rezeptoren für Anionen sind und hochselektiv Dihydrogenphosphat H_2PO_4^- koordinieren^[4]. Wir beschreiben nun die Synthese und die Komplexierungseigenschaften eines difunktionellen neutralen Rezeptors, der Bindungsstellen sowohl für *Anionen* als auch für *Kationen* enthält und diese gleichzeitig in unpolaren Lösungsmitteln komplexieren kann^[5].

Die Synthese des difunktionellen Rezeptors 3 ist in Schema 1 beschrieben. Die Reaktion von (4-Aminobenzo)[15]krone-5^[6] mit Chloracetylchlorid und Kaliumcarbonat in EtOAc/H₂O liefert [4-(Chloracetylamino)benzo][15]krone-5 **1** in 85% Ausbeute. Wird **1** mit 2-(2-Allyloxy)-3-hydroxybenzaldehyd^[7] alkyliert und anschließend Palladium-katalysiert die Allylgruppe abgespalten, so entsteht der Aldehyd **2** in einer Gesamtausbeute von

[*] Prof. Dr. Ir. D. N. Reinhoudt, Dr. Ir. D. M. Rudkevich, Dr. Ir. Z. Brzozka^[+],
 Dr. M. Palys^[+], Dr. H. C. Visser, Dr. W. Verboom
 Laboratory of Organic Chemistry, University of Twente
 P. O. Box 217, NL-7500 AE Enschede (Nederlande)
 Telefax: Int. +53/356024

[+] Ständige Adresse: Department of Analytical Chemistry, Technical University of Warsaw (Polen)

[⁺⁺] Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Warsaw (Polen)