

- 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, *Intramolecular 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. Tysms, A. Sjoerdsma, *Lancet* 1989, 1206; A. S. Tysms, E. M. Berri, T. A. Ryder, R. J. Nash, M. P. Hegarty, D. L. Taylor, M. A. Mobberley, 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 CH₂Cl₂ 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: C₁₈H₂₆N₂, farblos, orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, Nr. 19, a = 5.566(2), b = 32.751(14), c = 8.948(4) Å, α = β = γ = 90.0°, V = 1631(1) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.101 g cm^{−3}, μ = 0.6 cm^{−1}, MoK_α-Strahlung (Graphit-Monochromator); 2773 unabhängige Reflexe, beobachtet 1387, R = 0.065, wR² = 0.1724; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86 [13]); Verfeinerung von 181 Parametern nach F² (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 Acyliminium-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.

Neuartige Trimerisierung von Phosphaalkinen in der Koordinationssphäre von Rutheniumkomplexen**

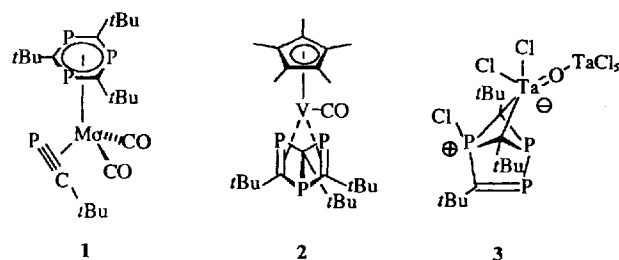
Peter B. Hitchcock, Cameron Jones und John F. Nixon*

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

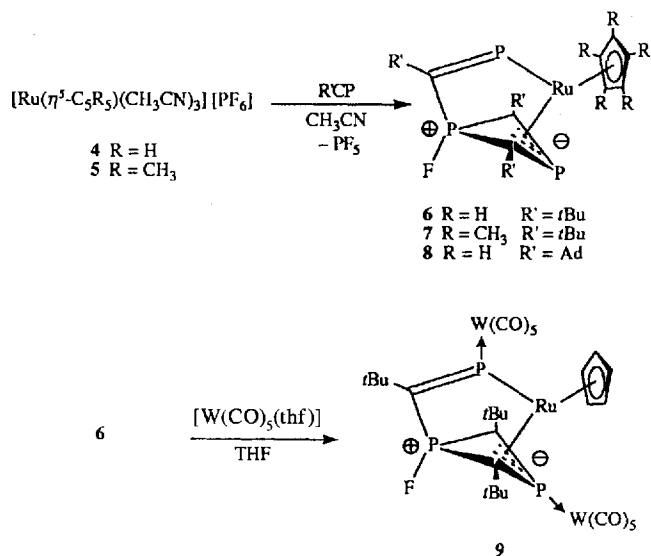
* Prof. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. C. Jones
School of Chemistry and Molecular Sciences, University of Sussex
GB-Brighton, BN1 9QJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 273/67 71 96

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

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 η³ und η¹ an zwei unterschiedliche Metallzentren koordinieren kann.



Die Umsetzungen der ionischen Rutheniumkomplexe 4 und 5^[5] mit R'C≡P^[6] [R' = *t*Bu 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 [W(CO)₅(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 Metallphosphaalkeneinheit (Ru-P3-C11), die über ein Fluor-substituiertes Phosphoniumzentrum (P2) an einen viergliedrigen P₂C₂-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 verdreht; der Diederwinkel zwischen den beiden PC₂-Ebenen beträgt 25.7(7)°. Dieser Winkel ähnelt demjenigen zwischen den entsprechenden Ebenen in [Mo(η⁵-C₉H₇)(CO)₂(η³-

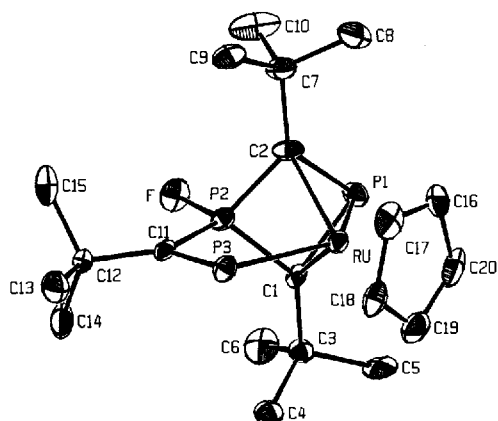


Abb. 1. Molekülstruktur von **6** im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-P1 2.323(2), Ru-P3 2.348(2), Ru-C1 2.170(8), Ru-C2 2.187(8), P2-F 1.601(5), P1-C1 1.816(9), P1-C2 1.811(8), P2-C2 1.758(9), P2-C11 1.716(8),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

$t\text{BuCPC}/t\text{BuPFBF}_3$] **10**^[8], dem einzigen anderen Komplex mit einer 2-Phosphaallyleinheit innerhalb eines P_2C_2 -Rings. Unkomplexierte 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 $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_2t\text{Bu}_2\text{P}_3)_2]$ ^[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-

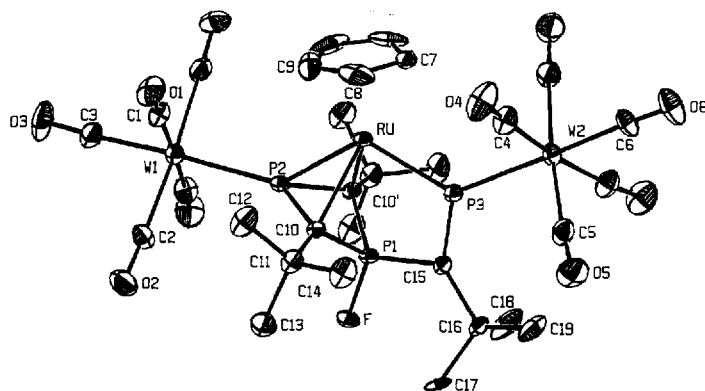


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 20% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru-P2 2.310(1), Ru-P3 2.388(4), Ru-C10 2.20(1), W1-P2 2.502(2), W2-P3 2.587(1), F-P1 1.582(5), P1-C15 1.77(2), P1-C10 1.76(2), P2-C10 1.81(2), 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 $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen, die an $\text{P}=\text{C}$ -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 $t\text{Bu}$ -Gruppe an C10' und des C_5H_5 -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 ^{31}P -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 Monofluorphosphonium-Ionen zu hohem Feld verschoben^[14].

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

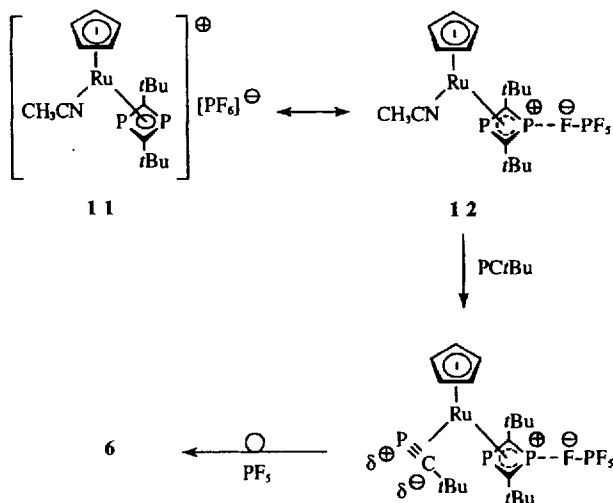
6 : ^1H -NMR: $\delta = 0.68$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.36 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 5.29 (s, 5 H, C_5H_5); ^{31}P -NMR: $\delta = -72.6$ (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{P}) = 6$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 6$ Hz, P1), -50.4 (ddd, $^1J(\text{P},\text{F}) = 1250$ Hz, $^2J(\text{P},\text{P}) = 43$, 6 Hz, P2), 559.3 (dd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 43$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 37$ Hz, P3); ^{19}F -NMR: $\delta = 0.4$ (ddd, PF); MS (70 eV) m/z (%): 486 (28) [M^+], 471 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 429 (60) [$\text{M}^+ - t\text{Bu}$], 167 (16) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Ru}^+$], 57 (100) [$t\text{Bu}$].
7 : ^1H -NMR: $\delta = 0.63$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.36 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.92 (s, 15 H, CH_3); ^{31}P -NMR: $\delta = 52.1$ (ddd, $^1J(\text{P},\text{F}) = 1238$ Hz, $^2J(\text{P},\text{P}) = 46$, 7 Hz, P2), -49.9 (pseudo-t, $^2J(\text{P},\text{P}) = 7$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 6$ Hz, P1), 597.0 (dd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 46$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 34$ Hz, P3); ^{19}F -NMR: $\delta = 0.7$ (ddd, PF).
8 : ^1H -NMR: $\delta = 0.9$ –2.4 (m, 45 H, Ad), 5.11 (s, 5 H, C_5H_5); ^{31}P -NMR: $\delta = -76.4$ (dd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 6$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 8$ Hz, P1), -49.7 (ddd, $^1J(\text{P},\text{F}) = 1251$ Hz, $^2J(\text{P},\text{P}) = 42$, 6 Hz, P2), 567.2 (dd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 42$ Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 40$ Hz, P3); ^{19}F -NMR: $\delta = 4.8$ (ddd, PF).
9 : ^1H -NMR: $\delta = 0.95$ (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.50 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 5.47 (s, 5 H, C_5H_5); ^{31}P -NMR: $\delta = -39.9$ (ddd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 5$, 14 Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 8$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 248$ Hz, P2), -15.4 (ddd, $^1J(\text{P},\text{F}) = 1242$ Hz, $^2J(\text{P},\text{P}) = 122$, 5 Hz, P1), 445.6 (ddd, $^2J(\text{P},\text{P}) = 122$, 14 Hz, $^3J(\text{P},\text{F}) = 22$ Hz, $^1J(\text{P},\text{W}) = 195$ Hz, P3); ^{19}F -NMR: $\delta = -15.7$ (ddd, PF); IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2078, 2066, 1952, 1915$ cm^{-1} (CO).

[a] ^1H - (250 MHz, TMS), ^{31}P - (101.3 MHz, 85proz. H_3PO_4) und ^{19}F -NMR-Spektren (75.4 MHz, CFCl_3) in CDCl_3 . Die Numerierung der Atome entspricht derjenigen von Abb. 1 für **6–8** sowie derjenigen von Abb. 2 für **9**.

Die ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren von **6** liefern weitere Hinweise auf die Richtigkeit der postulierten Struktur mit lokalisierter positiven und negativen Ladung. Überraschenderweise ist die $^1J(\text{P},\text{F})$ -Kopplung (1250 Hz) bedeutend größer als sie für Ionen vom $(\text{R}_3\text{PF})^+$ -Typ ($\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$) 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. $(\text{Cl}_3\text{PF})^+$: $^1J(\text{P},\text{F}) = 1296$ Hz)^[14]. Das aus acht Linien bestehende Signal im ^{19}F -NMR-Spektrum bei $\delta = 0.4$ ist ebenfalls, verglichen mit dem normalerweise für $(\text{R}_3\text{PF})^+$ -Ionen beobachteten Werten, zu tieferem Feld verschoben; seine Lage ähnelt ebenfalls den für halogensubstituierte Derivate beobachteten δ -Werten (z.B. $(\text{Cl}_3\text{PF})^+$ $\delta = 8.8$)^[14].

Wird **6** durch Komplexierung zweier $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Gruppen in **9** überführt, ändert sich das ^{31}P -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 $^2J(\text{P},\text{P})$ -Kopplung zum allylischen Phosphoratom von 14 Hz, während dieselbe Kopplung in **6** nicht beobachtbar war. Beide $^1J(\text{W},\text{P})$ -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 C₂P₂-Ring zur Bildung von 12 führt, in dem das Phosphenium-Ion mit dem [PF₆]⁻-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 [PF₆]⁻-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 [W(CO)₅(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 °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 °C/10⁻³ mbar auf etwa 10 mL führte nach ca. 15 h bei -30 °C zu orangenen 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. Rüssler, 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; C₂₀H₃₂FP₃Ru, Raumgruppe P1̄, a = 9.473(2), b = 16.176(2), c = 37.32(1) Å, α = 78.41(2), β = 89.32(2), γ = 87.41(2)°, Z = 10, ρ_{ber.} = 1.44 g cm⁻³, μ(MoKα) = 9.08 cm⁻¹, CAD4: 10413 Reflexe gemessen, 8489 beobachtet (I > 2σ(I)), R = 0.037, R_w = 0.043, (w = 1/σ²(F₀)) für 451 Parameter; b) Röntgenstrukturanalyse von 9 bei 293 K; C₃₀H₃₂FO₁₀P₃RuW₂, Raumgruppe C2/m, a = 16.894(5), b = 13.855(3), c = 17.691(4) Å, β = 115.86(2)°, Z = 4, ρ_{ber.} = 2.02 g cm⁻³, μ(MoKα) = 68.7 cm⁻¹, CAD4: 3409 Reflexe gemessen, 2403 beobachtet (I > 2σ(I)) R = 0.037, R_w = 0.044 (w = 1/σ²(F₀)) 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. Mitschler, *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. Bessler, *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 difunktionaler Rezeptor für die simultane Komplexierung von Anionen und Kationen – Erkennung von KH₂PO₄

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 anzuordnen^[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 Metallamacyklen, die neben immobilisierten Lewis-sauren UO₂⁺-Zentren zusätzlich auch Amido-Einheiten als Bindungsstellen enthalten, hervorragende Rezeptoren für Anionen sind und hochselektiv Dihydrogenphosphat H₂PO₄⁻ koordinieren^[4]. Wir beschreiben nun die Synthese und die Komplexierungseigenschaften eines difunktionalen neutralen Rezeptors, der Bindungsstellen sowohl für Anionen als auch für Kationen enthält und diese gleichzeitig in unpolaren Lösungsmitteln komplexieren kann^[5].

Die Synthese des difunktionalen 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-(Chloracetyl-amino)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 (Niederlande)
Telefax: Int. + 53/356024

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

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