

um den ersten Cyclopentadienylcobalt(I)-Komplex eines Alkyls mit terminaler Dreifachbindung handelt. Die Umsetzung des Ethenkomplexes **4** mit Ethin bei 20 °C liefert unerwartet nicht den η^2 -Ethenkomplex, sondern **8**, den ersten Vinylidenkomplex einer Cyclopentadienylcobalt(I)-Verbindung^[8], in 20% Ausbeute. Das Vorliegen von **8** ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten; insbesondere die chemische Verschiebung des Vinyliden-Kohlenstoffatoms C10 ist mit $\delta = 303.7$ charakteristisch. In Analogie zur Bildung anderer Vinylidenkomplexe darf angenommen werden, daß der η^2 -Ethenkomplex als Intermediat bei der Bildung von **8** auftritt^[8].

[(Phosphinoalkyl)cyclopentadienyl]vinylidencobalt(I)-Komplexe wie **8** sind unter anderem als Vorstufen der eher seltenen Carbencobalt-Komplexe interessant, die durch Addition von Nucleophilen zugänglich sein sollten^[8]. Um dies in präparativ sinnvollem Maßstab zu ermöglichen, sind jedoch höhere Ausbeuten bei der Herstellung der Vinylidenkomplexe nötig. Daher wurde der Syntheseweg verkürzt, indem das Dimer **3** nicht erst in den Ethenkomplex **4** überführt, sondern unmittelbar mit Natriumamalgam und Ethin zu **8** umgesetzt wurde (Ausbeute 88%). Damit steht **8** in Mengen zur Verfügung, die weitere Untersuchungen, insbesondere zur Bildung von Carbencobalt-Komplexen, ermöglichen. Zur Zeit untersuchen wir, ob sich **7** ebenfalls umlagern läßt, um zu prüfen, ob sich die Methode auf die Synthese substituierter Vinylidenkomplexe ausdehnen läßt.

Arbeitsvorschrift

Alle Operationen werden unter Argon ausgeführt. – **3**: In ein Schlenk-Gefäß mit Magnetrührern gibt man zu 7.35 g (30.1 mmol) Cobalt(II)-chlorid eine –30 °C kalte Lösung von 1.95 g (15.1 mmol) **2** in 120 mL THF. Die rote Suspension wird 20 min gerührt, dabei von –30 °C auf 20 °C aufgewärmt und 1 h bei 20 °C nachgerührt. Das THF wird im Ölpumpenvakuum in eine Kühlfalle kondensiert, der Rückstand mit 2500 mL Diethylether aufgenommen und durch eine P4-Schutzgasfritte filtriert. Die rotviolette Ether-Lösung wird zur Kristallisation auf –78 °C gekühlt. 7.33 g (11.4 mmol, 74%) **3** als schwarzviolette Plättchen. Fp = 192 °C (DSC). – **4**: In einem 1000-mL-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Magnetrührern und zwei Kernoliven mit Hahn wird bei –55 °C Ethin in eine Lösung von 6.80 g (10.2 mmol) **3** in 400 mL THF eingeleitet. Nach 10 min pipettiert man 301.5 g Natriumamalgam (1%, 152 mmol Na) in die gekühlte, rotviolette Lösung. Man rührt 1 h und wärmt die Mischung auf 20 °C. Die schlammbräune Mischung wird durch eine P4-Fritte filtriert, das rote Filtrat auf 20 mL eingengt und auf –78 °C gekühlt. 6.15 g (19 mmol, 93%) **4** als rotschwarze Kristalle. Fp = 115 °C (DSC).

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5183]

CAS-Registry-Nummern:

2, 141847-73-6; **3**, 141847-74-7; **4**, 141847-75-8; **5a**, 131377-63-4; **5b**, 141847-78-1; **5c**, 141847-79-2; **6**, 131377-62-3; **7**, 141847-76-9; **8**, 141847-77-0; CoCl₂, 7646-79-9; Cycloocta-1,5-dien, 111-78-4; 2,2'-Bipyridyl, 366-18-7; 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan, 87532-69-2; Diphenylethin, 501-65-5; Phenylethin, 536-74-3; Ethin, 74-86-2.

[1] a) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1081–1119; b) K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539–556; c) H. Bönnemann, *ibid.* **1985**, *24*, 248–262.

[2] R. T. Kettenbach, H. Butenschön, *New J. Chem.* **1990**, *14*, 599–601.

[3] Vgl. C. Bianchini, M. Peruzzini, F. Zanobini, *Organometallics* **1991**, *10*, 3415–3417; C. Bianchini, M. Peruzzini, A. Vacca, F. Zanobini, *ibid.* **1991**, *10*, 3697–3707.

[4] M. Tasi, T. Ranga, G. Pályi in *Organometallic Syntheses*, Vol. 4 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, New York, **1988**, S. 262.

[5] U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132–133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 131–132; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230–240.

[6] J. W. Faller, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 211–239, zit. Lit. Es ist bemerkenswert, daß (η^2 -Cyclopentadienyl)(η^2 -ethen)(triphenylphosphan)cobalt(I) bei NMR-Messungen bis 55 °C keine Rotation des Ethenliganden erkennen ließ; vgl. E. R. Evitt, R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7003–7011.

[7] Kristallstrukturanalyse von **4** (C₁₇H₃₀CoP, *M_r* = 324.3): Kristallgröße 0.14 × 0.32 × 0.39 mm³, Kristallfarbe dunkelrot, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n* [Nr. 14], *Z* = 4, *a* = 8.619(1), *b* = 13.571(1), *c* =

14.346(1) Å, β = 93.86(1)°, *V* = 1674.3 Å³, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.29 g cm^{–3}, μ = 11.03 cm^{–1}, λ = 0.71069 Å, *F*(000) = 696 e, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Meßtemperatur 20 °C, Meßmethode ω -2 θ , MoK α -Strahlung, [(sin θ)/ λ]_{max.} = 0.65 Å^{–1}, 4134 gemessene Reflexe [$\pm h$, $\pm k$, $\pm l$], 3813 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.01), davon 3057 beobachtete Reflexe [*I* > 2 σ (*I*)], 172 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur durch Schweratom-Methode, H-Atom-Positionen berechnet (*U*_{iso} = 0.05 Å²), *R* = 0.040, *R_w* = 0.048 [*w* = 1/ σ^2 (*F_o*)], EOF = 1.8, max. Restelektronendichte 0.37 e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56206, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

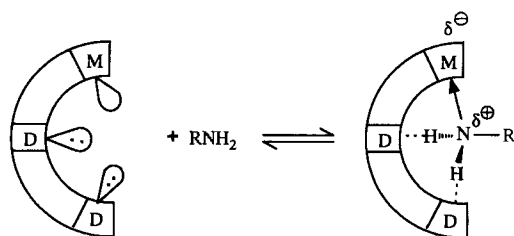
[8] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197–257, zit. Lit.

Molekulare Erkennung von primären Aminen durch Dreipunktwechselwirkungen mit borhaltigen Wirtmolekülen**

Von Manfred T. Reetz,* Christof M. Niemeyer, Marcus Hermes und Richard Goddard

Bislang wurden noch keine Wirtmoleküle synthetisiert, die zur ausgeprägten molekularen Erkennung von primären Aminen RNH₂ befähigt sind^[1, 2]. So bilden beispielsweise Kronenether nur schwache und unselektive Wechselwirkungen mit Aminen aus^[1]. Die entsprechenden Ammonium-Ionen RNH₃⁺ werden zwar von geeigneten Kronenethern stärker gebunden, das Ausmaß der Selektivität ist jedoch auch hier meist gering^[1]. Letzteres überrascht nicht, denn die durch Wasserstoffbrücken zusammengehaltenen RNH₃⁺/Kronenether-Komplexe sind strukturell so gebaut, daß die Reste R zu weit vom Gerüst des Wirtmoleküls entfernt sind^[3, 4]. Eine ganz andere Art der Amin-Komplexierung ist die Bildung von Addukten mit Lewis-Säuren^[5], z.B. mit Trialkylboranen, wobei reversibel die Addukte R₃N · BR₃ entstehen^[6]. Die Dissoziationskonstanten der Gleichgewichtsreaktionen hängen unter anderem von der Zahl und der Größe der Reste R am Amin ab.

Wir beschreiben hier ein neues Konzept der molekularen Erkennung, wonach Wirtmoleküle mit einem Lewis-sauren Metallzentrum^[2b, 4, 7] und mindestens zwei Donorstellen primäre Amine im Zuge einer Dreipunktwechselwirkung selektiv binden (Schema 1). Geht das Amin RNH₂ eine reversible dative Bindung zum Metallzentrum ein, so nimmt es zeitgleich den Charakter eines Ammonium-Ions an. Dies dürfte die Bildung von Wasserstoffbrücken zu den in räumlicher Nähe befindlichen Donorstellen ermöglichen und so zu synergistischen Effekten führen.

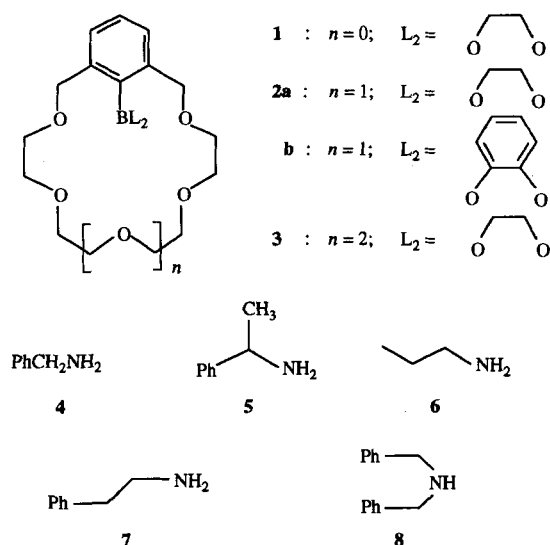


Schema 1. Molekulare Erkennung von Aminen durch Dreipunktwechselwirkungen.

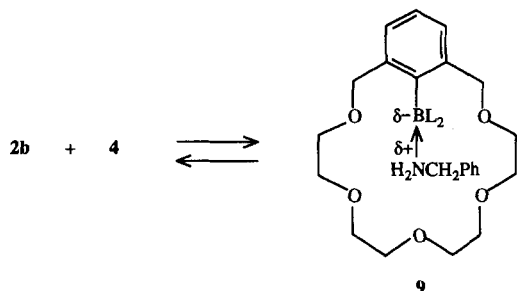
[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. C. M. Niemeyer, M. Hermes, Dr. R. Goddard
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Zur experimentellen Überprüfung dieses Konzepts synthetisierten wir die borhaltigen Kronenether **1–3**^[8] und ließen sie mit den Aminen **4–8** reagieren. Setzt man beispielsweise



den Wirt **2b** stöchiometrisch mit Benzylamin **4** in Dichlormethan um, so erfolgt eine spontane Reaktion unter Bildung des Addukts **9**. Insbesondere die ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren sprechen für das Vorliegen einer dativen B-N-Bindung bzw. für die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den



Amin-H-Atomen und dem Kronenether^[9]. Lediglich das sekundäre Amin **8** scheint eine Ausnahme zu sein, denn die ^{13}C -NMR-Signale der Kronenether-C-Atome lassen keine merkliche Beteiligung im Sinne von Wasserstoffbrücken erkennen.

Die Kristallstrukturanalyse^[10] der Wirt/Gast-Verbindung **9** erbrachte den endgültigen Beweis für die postulierte Dreipunktwechselwirkung (Abb. 1 links). Vor allem die raumfüllende Darstellung^[11] (Abb. 1 rechts) dokumentiert die starke Umklammerung des Gastes durch den Wirt.

Abbildung 1 rechts läßt ein hohes Maß an molekularer Erkennung in bezug auf die unterschiedlichen Amine RNH_2 erwarten. Führt man 1:1:1-Konkurrenzversuche mit dem Wirt **2b** und zwei verschiedenen Aminen bei Raumtemperatur durch, so ist aufgrund von raschen Austauschprozessen bei Raumtemperatur das Verhältnis der beiden möglichen Wirt/Gast-Verbindungen NMR-spektroskopisch nicht klar zu bestimmen. Dies gelingt jedoch bei -30°C durch Integration geeigneter ^1H -NMR-Signale. Danach reagiert der Wirt **2b** sehr empfindlich auf sterische Faktoren. So wird beispielsweise im Falle der Benzylamin/Methylbenzylamin- oder Benzylamin/Dibenzylamin-Paare (**4/5** bzw. **4/8**) aus-

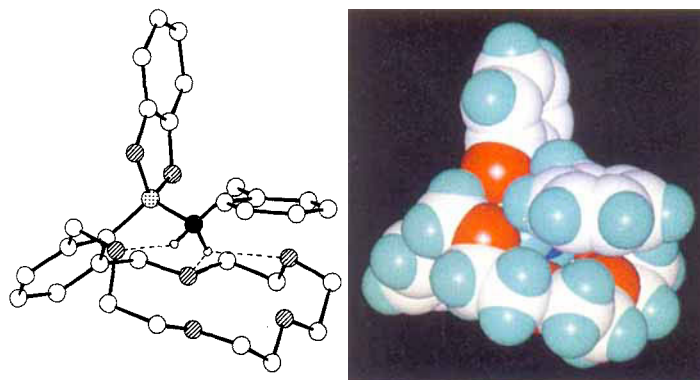


Abb. 1. Links: Molekülstruktur von **9** im Kristall; Bor: gepunktet; Kohlenstoff: weiß; Sauerstoff: schraffiert; Stickstoff: schwarz (H-Atome nur am Stickstoff dargestellt). Rechts: Raumfüllende Darstellung von **9** [11]. Kohlenstoff: weiß; Sauerstoff: rot; Stickstoff: dunkelblau; Wasserstoff: hellblau; Bor: verdeckt.

schießlich Benzylamin gebunden. Besonders bemerkenswert ist die Selektivität bei der Konkurrenz zwischen zwei α -unverzweigten primären Aminen, z.B. **6** versus **4** und **7** versus **4**. (**4** vs. **5** = $>98: <2$; **4** vs. **8** = $>98: <2$; **6** vs. **4** = $90:10$; **7** vs. **4** = $80:20$.)

Synergismus als Folge der Dreipunktwechselwirkung konnte auch bei Versuchen mit den Wirten **1**, **2a** und **3** nachgewiesen werden. Mit der NMR-Titrationsmethode^[12] wurden die Komplexkonstanten K der Reaktion von diesen Wirten mit Benzylamin **4** bei Raumtemperatur gemessen^[13]. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Daten weisen auf eine deut-

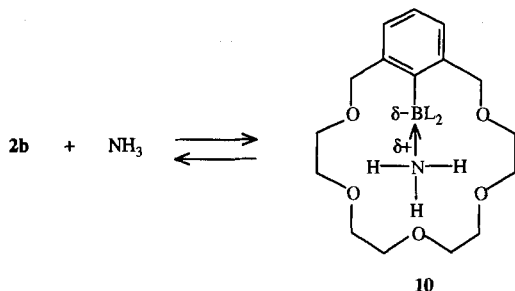
Tabelle 1. Komplexkonstanten K der Gleichgewichte

Wirt + Benzylamin \xrightleftharpoons{K} Wirt-Benzylamin bei 23°C in CCl_4 .

Position	Wirt	K
1	1	795
2	2a	30
3	3	6
4	Phenylboronsäureglycolester/ Benzo[18]krone-6	1.3
5	Phenylboronsäureglycolester	0.3

liche Abhängigkeit der K -Werte von der Ringgröße des Kronenethers hin (vgl. Positionen 1–3). Tatsächlich zeigen Corey-Pauling-Koltun (CPK)-Modelle unter Annahme einer Dreipunktwechselwirkung, daß das Benzylamin zu dem kleineren Kronenether deutlich besser paßt. Inwieweit Präorganisation^[1] ebenfalls eine Rolle spielt, läßt sich momentan nicht beantworten, da die Konformation der neutralen Wirtmoleküle unbekannt ist. Aufschlußreich sind auch die Kontrollversuche mit Phenylboronsäureglycolester als Wirt (Tabelle 1; Position 5) und Phenylboronsäureglycolester/Benzo[18]krone-6 als Wirtsystem^[14] (Position 4): Obwohl das Borzentrum des beteiligten Boronsäureesters sterisch weniger abgeschirmt ist als in den Wirten **1–3**, fallen die Komplexkonstanten K deutlich *kleiner* aus. Auch dies verdeutlicht, daß die Borverbindungen **1–3** keine herkömmlichen Lewis-Säuren sind^[5, 6].

Schließlich wurden einige Versuche mit wasserfreiem Ammoniak durchgeführt. So reagiert der Wirt **2b** mit NH_3 unter Bildung eines Addukts **10**, in dem möglicherweise eine starke Vierpunktwechselwirkung auftritt. Das Ammoniakmolekül wird durch Zugabe eines doppelten Überschusses von Benzylamin nicht verdrängt. Die Komplexkonstanten der Reak-



tionen von Ammoniak mit den Wirten **2a** ($K = 310$) und **3** ($K = 27$) bei Raumtemperatur beweisen, daß NH_3 tatsächlich fester gebunden ist als Benzylamin (**2a**: $K = 30$; **3**: $K = 5.8$) oder *n*-Propylamin (**2a**: $K = 132$; **3**: $K = 7.6$). Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichen Borverbindungen wie $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, die Ammoniak *schwächer* als primäre Amine binden^[6].

Die hier beschriebenen Selektivitäten sind präzedenzlos. Alle experimentellen Befunde stehen in Einklang mit dem in Schema 1 skizzierten Synergismus. Es bleibt abzuwarten, ob auch ein hohes Maß an enantioselektiver Erkennung im Falle von racemischen Aminen durch chiral-modifizierte Wirte mit Bor- und anderen σ -gebundenen Metallzentren möglich ist.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5182]

CAS-Registry-Nummern:

1, 139719-98-5; 1·4, 141928-11-2; **2a**, 139719-99-6; **2a**·4, 141902-94-5; **2b**, 136426-46-5; **2b**·5, 141902-90-1; **2b**·6, 141902-91-2; **2b**·7, 141902-92-3; **2b**·8, 141902-93-4; **3**, 139720-00-6; **3**·4, 141902-95-6; **4**, 100-46-9; **5**, 98-84-0; **6**, 107-10-8; **7**, 64-04-0; **8**, 103-49-1; **9**, 141902-87-6; **9**·0.5C₆H₅, 141902-88-7; **10**, 141902-89-8; Phenylboronsäureglycolester·4, 97376-88-0.

- [1] Siehe beispielsweise: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, England, 1991; H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1419–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1417; J.-M. Lehn, *ibid.* 1988, 100, 92–116 bzw. 1988, 27, 90; D. J. Cram, *ibid.* 1988, 100, 1041–1052 bzw. 1988, 27, 1009; J. Rebek, Jr., *ibid.* 1990, 102, 261–272 bzw. 1990, 29, 245.
- [2] a) Die Komplexbildung von aminosubstituierten Heterocyclen wurde schon oft beschrieben [1]; siehe auch: J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 678–680; J. D. Kilburn, A. R. MacKenzie, W. C. Still, *ibid.* 1988, 110, 1307–1308; K. S. Jeong, T. Tjivikua, A. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Famulok, J. Rebek, Jr., *ibid.* 1991, 113, 201–209; b) Verbindungen mit zwei Zink-besetzten Porphyrinringen komplexieren Diamine: H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meak, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 5780–5789; S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 432–434.
- [3] J. Goldberg in *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, England, 1989, S. 359.
- [4] Borhaltige Wirtmoleküle des Typs 1–3 komplexieren Amine und Alkohole gleichzeitig unter Bildung von supramolekularen Komplexen: M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* 1991, 103, 1517–1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 1474.
- [5] *Comprehensive Coordination Chemistry*, Band 1–7 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987.
- [6] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, USA, 1972, S. 58–64; siehe auch K. Maruoka, S. Nagahara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 6115–6117.
- [7] Andere metallhaltige Makrocyclen als Wirtmoleküle [1,5]: A. R. van Doorn, M. Bos, S. Harkema, J. van Eerden, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 2371–2380; C. E. Osterberg, A. M. Arif, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6903–6904; M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 4626–4636.
- [8] a) Das Syntheseprinzip wurde schon beschrieben [4]; vgl. M. Skowronska-Ptasinska, V. M. L. J. Aarts, R. J. M. Egberink, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 5484–5491; b) Alternative Synthese: S. M. Tuladhar, C. D'Silva, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 265–268.
- [9] Das ¹¹B-NMR-Signal (CD₂Cl₂, BF₃-Ether als externer Standard) des Wirtes **2b** ($\delta = 30$) wird durch Zugabe von Benzylamin hochfeldverschoben ($\delta = 9$). Im ¹³C-NMR-Spektrum des Addukts **9** erscheinen z.B. die Signale der benzyllischen C-Atome tieffeldverschoben; vgl. [4].
- [10] Kristallographische Daten für **9**·0.5 Toluol (C₂₅H₃₆BN₂O₇·0.5 C₇H₈, *M*, 567.5): triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ [Nr. 2], *a* = 10.648(1), *b* = 11.760(1), *c* = 13.755(2) Å, α = 67.66(1), β = 73.60(1), γ = 87.29(1)°, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ =

1.24 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.80 \text{ cm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer (MoK α -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ Å}$, Graphitmonochromator, *T* = 293 K); 9275 gemessene Reflexe, davon 8858 unabhängig, 5907 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHELX-76, *R* = 0.074, *R*_w = 0.094 ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, N- und O-gebundene H-Atome lokalisiert und verfeinert (isotrop), die anderen berechnet und festgehalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldsdorfer 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Zur Erstellung der raumfüllenden Darstellung in Abbildung 1 wurden die kristallographischen Daten mit dem SYBYL-Programm auf einem Silicon-Graphics-Computer verarbeitet.
- [12] Die Gleichgewichtskonstanten wurden mathematisch ermittelt durch eine nichtlineare Zwei-Parameter-Anpassung von chemischer Verschiebung (δ) und dem Logarithmus der Komplexbildungskonstanten (lg *K*) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wir danken Dr. H.-J. Buschmann, Textilforschungsinstitut Krefeld, für die Überlassung eines Computerprogramms zur Auswertung der Titrationsergebnisse.
- [13] In einem typischen Titrationsexperiment werden 500 µL einer 0.15 M Lösung des Wirts in CCl₄ (mit 5 Vol.-% C₆D₆) vorgelegt und schrittweise verschiedene Äquivalente Benzylamin als Stammlösung im gleichen Lösungsmittelgemisch zugegeben. Hierbei werden acht Meßpunkte über den Bereich Gast:Wirt = 0.2–6 verteilt. Die Dauer des Experiments übersteigt nicht 2 h, da bei hohen Aminüberschüssen nach ca. 6 h in manchen Fällen langsame Deborylierung der Wirtmoleküle beobachtet wird. Die angegebenen *K*-Werte resultieren aus den Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale der am Bor gebundenen Glycolineinheit. Ungenauigkeiten ergeben sich vor allem aus der Konzentrationsbestimmung des Wirts. So führt eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ zu Abweichungen von maximal $\pm 10\%$ bei lg *K*.
- [14] Das Ammoniak-Boran-Addukt H₃N·BH₃ wird von diversen Kronenethern komplexiert: H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, M. K. Williams, B. L. Allwood, D. J. Williams, *J. Inclusion Phenom.* 1985, 3, 355–377.

Änderung von Kationengitterplätzen beim Austausch von Wasserstoff- gegen Lithium-Ionen: Kristallstruktur von LiMnPO₄(OH)

Von Miguel A. G. Aranda*, J. Paul Attfield und Sebastian Bruque

Bei der Suche nach neuen Materialien für Batterien, Molekularsiebe, Ionenleiter und Ionenaustauscher sind Reaktionen von großem Interesse, die mit der Einlagerung oder dem Austausch von Lithium in Kanälen oder interlamellaren Hohlräumen von Vorläuferverbindungen einhergehen^[1, 2]. Wir haben kürzlich Synthese und Struktur von Mangan(III)-arsenat-Hydrat MnAsO₄·H₂O^[3] beschrieben, das eine topotaktische Lithium-Austauschreaktion mit festem LiNO₃ eingeht, wobei LiMnAsO₄(OH)^[4] entsteht. Diese Reaktion ist von einer ungewöhnlichen Änderung der Geometrie des Kristallgitters begleitet. Die Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO₆-Oktaeder ändern sich, die Gerüsttopologie bleibt jedoch dieselbe. Wir berichten nun über eine analoge Lithium-Austauschreaktion mit MnPO₄·H₂O, die zu LiMnPO₄(OH) führt. Bei dieser Umsetzung erfolgt eine andere bemerkenswerte Änderung des Kristallgitters, bei der die Mn³⁺-Ionen innerhalb des PO₄(OH)-Teilgitters andere Oktaederlagen einnehmen.

LiMnPO₄(OH) wurde in Form eines mikrokristallinen Pulvers durch Festkörperreaktion von MnPO₄·H₂O mit LiNO₃ hergestellt. Niedrige Temperaturen und lange Reak-

[*] Dr. M. A. G. Aranda, Prof. Dr. S. Bruque
Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Málaga, Aptd. 59
E-29071 Málaga (Spanien)
Dr. J. P. Attfield
Department of Chemistry
University of Cambridge
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)