

Der Einbau von Titan- und Aluminiumatomen in MFI-Zeosit-Nanoblöcke ist ebenfalls möglich.^[18]

Eingegangen am 17. November 2000,
veränderte Fassung am 3. April 2001 [Z 16125]

- [1] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, 1982.
- [2] „Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity“: J.-P. Gilson, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1992**, 352, 511–529.
- [3] a) S. Ueda, N. Kageyama, H. Murata, M. Koizumi, S. Kobayashi, Y. Fujiwara, Y. Kyogoku, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2128–2131; b) „Zeolite Synthesis“: J. J. Keijsper, M. F. M. Post, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 398, 28–48; c) C. C. J. Den Ouden, R. W. Thompson, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 143, 77–84.
- [4] a) H. Gies, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 85, 295–325; b) E. M. Flanigen, J. M. Bennet, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature* **1978**, 271, 512–516.
- [5] a) A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1994**, 14, 557–567; b) P. P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 1639–1650; c) J. N. Watson, L. E. Iton, R. I. Keir, J. C. Thomas, T. L. Dowling, J. W. White, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10094–10104.
- [6] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4972–4978.
- [7] Molare Zusammensetzung, ausgedrückt in Oxidverhältnissen: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_{60}(\text{EtOH})_{20}$.
- [8] Verwendung eines defokussierten Elektronenstrahls, Vermeidung zu hoher Vergrößerungen und Beobachtungszeiten sowie Einsatz einer Videokamera in Verbindung mit dem optischen System des TEM, um zeitliche Veränderungen festzuhalten.
- [9] Der mathematische Ausdruck der Streufunktion einheitlicher isolierter Quader ist in Lit. [6] angegeben. Die Form der Streukurve spiegelt die Verteilung möglicher Trajektorien durch den Streukörper wider. Die charakteristische Länge d maximaler Streuintensität und die Raumdiagonale D des Quaders sind durch die Beziehung $d = 0.64 D^{[6]}$ miteinander verknüpft. Die beobachteten SAXS-Kurven lassen sich mit anderen Teilchengometrien, z. B. Kugeln, schlecht bis gar nicht in Einklang bringen.
- [10] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, P. P. Knops-Gerrits, E. J. P. Feijen, P. J. Grobet, P. Vanoppen, F. C. De Schryver, G. Miehe, H. Fuess, B. J. Schoeman, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4960–4964.
- [11] Molare Zusammensetzung dieser Mischung aus Kieselsäure, TPAOH und NaOH: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_4(\text{Na}_2\text{O})_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_{47}$.
- [12] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4965–4971.
- [13] Molare Zusammensetzung dieser Mischung aus Kieselsäure und TPAOH: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_{47}$; die Suspension wurde vorsichtig auf 50 °C erhitzt, um die Reaktion zu starten.
- [14] Molare Zusammensetzung des TEOS-Systems: $(\text{TPA}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_{3.75}(\text{H}_2\text{O})_{30}(\text{EtOH})_{15}$; im Kieselsäuresystem hatte die Probe die unter Lit. [11] angegebene Zusammensetzung.
- [15] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, P. A. Jacobs, J. A. Martens, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11021–11027.
- [16] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, B. J. Schoeman, P. Vanoppen, P. J. Grobet, S. Storck, W. F. Maier, J. A. Martens, F. C. De Schryver, P. A. Jacobs, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 4588–4597.
- [17] a) J. N. Watson, A. S. Brown, L. E. Iton, J. W. White, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2181–2186; b) S. L. Burkett, M. E. Davis, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4647–4653; c) P. P. E. A. De Moor, T. P. M. Beelen, R. A. van Santen, *Microporous Mater.* **1997**, 9, 117–130; d) T. A. M. Twomey, M. Mackay, H. P. C. E. Kuipers, R. W. Thompson, *Zeolites* **1994**, 14, 162–168; e) B. J. Schoeman, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 647–654.
- [18] R. Ravishankar, C. E. A. Kirschhock, B. J. Schoeman, D. De Vos, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, J. A. Martens in *Proc. 12th Int. Zeolite Conf., Vol. III* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher, J. B. Higgins), Materials Research Society, Warrendale, **1999**, S. 1825–1832.

Ein colorimetrischer ATP-Sensor auf 1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dion-Basis**

Félix Sancenón, Ana B. Descalzo, Ramón Martínez-Máñez,* Miguel A. Miranda und Juan Soto

Die Entwicklung von supramolekularen Systemen zur qualitativen und quantitativen Analyse stellt ein Gebiet von aktuellem Interesse dar.^[1] Einer der vielversprechendsten Ansätze befasst sich mit dem Aufbau von Chromoionophoren. Obwohl diese Systeme in der Analyse von Metallkationen eine breite Anwendung finden,^[2] sind sie als Farbindikatoren für visuell durchführbare Anionenanalysen nicht verbreitet;^[3] dies betrifft insbesondere wässrige Medien.^[4]

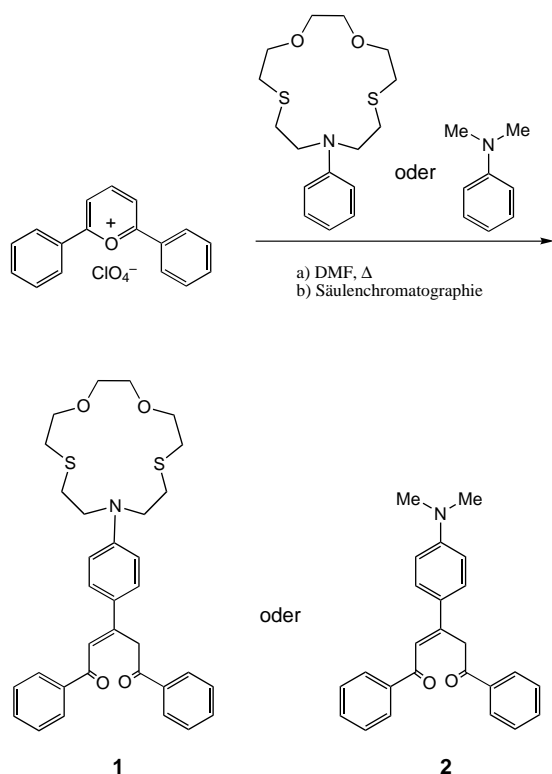
Hier beschreiben wir die Synthese von 1,3,5-Triarylpent-2-en-1,5-dionderivaten und ihre Verwendbarkeit für die colorimetrische Anionenbestimmung. Die neue Klasse von Farbindikatoren ist durch Kondensation eines 2,6-Diphenylpyryliumions mit N-funktionalisierten Anilinen zugänglich. So ergab z. B. die Reaktion von *N*-Phenyl-1-aza-7,10-dioxa-4,13-dithiacyclopentadecan mit 2,6-Diphenylpyrylium nach Reinigung durch Säulenchromatographie das 1,3,5-Triaryl-1,5-pentandionderivat **1** (Schema 1). Die ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektren von **1** bestätigten die vermutete Struktur. Das UV/Vis-Spektrum von **1** zeigte neben Banden im Bereich von 200 bis 300 nm auch eine Bande bei 380 nm, die die blassgelbe Farbe des Rezeptors bedingt.

Man kann das 1,5-Pentandionsystem von **1** ohne Schwierigkeiten in das entsprechende Pyryliumion überführen (Schema 2).^[5] Die Zugabe von Salpetersäure zu Lösungen von **1** in 1,4-Dioxan/Wasser (70:30) löst einen deutlichen Farbwechsel von Gelb zu Magentarot aus. Dieser Wechsel wird vom Auftreten einer neuen intensiven Absorptionsbande bei 550 nm im UV/Vis-Spektrum begleitet. Wir schreiben diese neue Bande dem durch Ringschluss gebildeten, stark delokalisierten Pyryliumion zu. Dieses Kation konnte in Form des Perchloratsalzes isoliert werden, und die spektroskopische Charakterisierung bestätigte wiederum die erwartete Struktur.

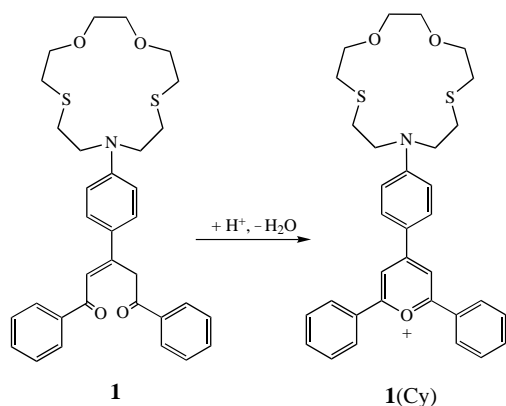
Ebenfalls untersucht wurden die Veränderungen im Absorptionsspektrum von **1** bei neutralen pH-Werten nach Zugabe von Anionen wie Chloriden, Bromiden, Sulfaten und Phosphaten (als Tetrabutylammoniumsalze) sowie nach Zugabe von ATP, ADP und GMP (als Natriumsalze). Die Fotografie in Abbildung 1 zeigt den Farbwechsel nach Zugabe äquimolarer Mengen dieser Anionen zu **1** in Dioxan/Wasser bei pH 6. Bei diesem pH-Wert bildet **1** entweder ohne Zugabe von Anionen oder bei Vorhandensein von Bromiden,

[*] Dr. R. Martínez-Máñez, F. Sancenón, A. B. Descalzo, Prof. M. A. Miranda, Dr. J. Soto
Departamento de Química
Universidad Politécnica de Valencia
Camino de Vera s/n, 46071 Valencia (Spanien)
Fax: (+34) 9-6-387-7349
E-mail: rmaez@qim.upv.es

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Ministerio de Ciencia y Tecnología (Projekte PB98-1430-C02-02, 1FD97-0508-C03-01 und AMB99-0504-C02-01). F.S. dankt dem Ministerio de Educación y Cultura für ein Promotionsstipendium.



Schema 1. Synthese der 1,3,5-Triaryl-1,5-pentandion-Derivate **1** und **2**. Die Reaktion wurde innerhalb von 3 h in Dimethylformamid (DMF) unter Rückfluss durchgeführt. Nach anschließender Säulenchromatographie an Al_2O_3 mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (50:1) als Lösungsmittel wurde **1** (35 % Ausbeute) bzw. **2** (50 % Ausbeute) erhalten.



Schema 2. Umsetzung des 1,5-Pentandions **1** zum Pyryliumion **1(Cy)**.



Abbildung 1. Farbwechsel von **1** ($1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) bei pH 6 in Anwesenheit der folgenden Anionen in Dioxan/Wasser (70:30): von links nach rechts: kein Anion, Bromid, Chlorid, Phosphat, Sulfat, GMP, ADP und ATP.

Chloriden, Phosphaten, GMP oder ADP eine gelbe Lösung. Bei Zugabe von Sulfat wird die Lösung blassrot. Der deutlichste Effekt ist jedoch in Gegenwart von ATP durch einen Farbwechsel zu Hellmagenta zu beobachten.

Bei der analytischen Bestimmung von Anionen in Wasser oder in biologischen Systemen sind normalerweise auch Einflüsse von Alkali- und Erdalkalimetallkationen zu berücksichtigen. Aus diesem Grund haben wir die Wirkung von Metallionen wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} und Mg^{2+} (als Nitrat- oder Perchloratsalze) auf Lösungen von **1** bei pH 6 untersucht. Wir konnten feststellen, dass diese Kationen die Analyse nicht stören, da sie keinerlei signifikanten Farbwechsel hervorrufen.

Ausführlichere Untersuchungen wurden unter Verwendung von basischen Lösungen von **1** mit äquimolaren Mengen der entsprechenden Anionen in Dioxan/Wasser (70:30) durchgeführt. Diese Lösungen wurden angesäuert und die Absorption bei 550 nm bei verschiedenen pH-Werten gemessen; die Ergebnisse sind in Abbildung 2 a dargestellt. Im pH-Bereich von 2 bis 5 findet die Umsetzung der Diketonform (gelb) in die Pyryliumform (magentarot) statt. Der Ringschluss und damit die Farbveränderung hängen somit vom pH-Wert ab. Die Zunahme der Absorption bei 550 nm wird, wie oben angegeben, dem Ringschluss zugeschrieben. Grundsätzlich bewirkt die Anwesenheit von Anionen, abgesehen von ATP, keinen deutlichen Effekt. ATP hingegen ist in der

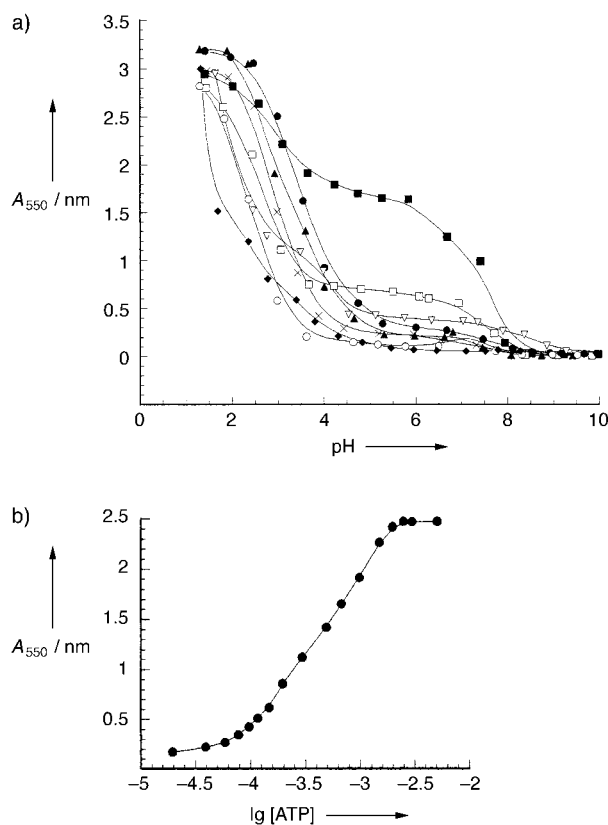


Abbildung 2. a) Absorption bei 550 nm (A_{550}) in Abhängigkeit vom pH-Wert für **1** (●) und **1** in Anwesenheit der Anionen Chlorid (x), Bromid (▲), Sulfat (□), Phosphat (○), ATP (■), ADP (▽) und GMP (◆) in Dioxan/Wasser (70:30). b) Absorption bei 550 nm von **1** ($1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$), aufgetragen gegen den Logarithmus der ATP-Konzentration bei pH 6 in Dioxan/Wasser (70:30).

Lage, selektiv den pH-Wert, bei dem die Magentafarbe beobachtet wird, zu höheren Werten zu verschieben. Bei niedrigen pH-Werten ist die Situation komplizierter, da hier alle untersuchten Anionen den pH-Wert, bei dem die Farbe der Lösung von Gelb nach Magentarot wechselt, verändern. Es lässt sich jedoch für den pH-Bereich 2 bis 4 keine allgemeine Systematik erkennen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein hochselektiver colorimetrischer ATP-Nachweis möglich ist und **1** einen selektiven Farbindikator für die Bestimmung von ATP darstellt.^[6] Der Farbwechsel von **1** von Gelb nach Magentarot bei Zugabe von ATP ist eine sehr einfache und bequeme visuell durchführbare Methode. Des Weiteren hat das für den Farbwechsel verantwortliche Pyryliumion ein molares Absorptionsvermögen von $30\,600\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$, was einen empfindlichen spektralphotometrischen Nachweis des Anions ATP gestattet.

Abbildung 2b zeigt die Farbreaktion in Abhängigkeit von der ATP-Konzentration bei pH 6 ($[1] = 9,5 \times 10^{-5}\text{ M}$). Unter diesen Bedingungen wurde ein linearer Zusammenhang im Konzentrationsbereich von 40 bis 1100 ppm ATP gefunden (höhere ATP-Konzentrationen führten zur Bildung eines Niederschlags).

Zum Zwecke der Vergleichbarkeit wurde auch das Diketon **2**, durch die Reaktion von *N,N*-Dimethylanilin und 2,6-Diphenylpyrylium, hergestellt (Schema 1). Abbildung 3 zeigt den Farbwechsel von **2** in Dioxan/Wasser (70:30) bei pH 6 in

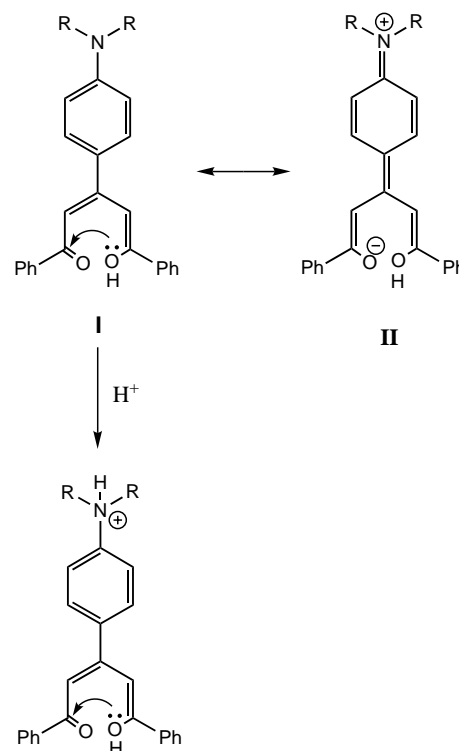


Abbildung 3. Farbwechsel von **2** ($1,0 \times 10^{-4}\text{ M}$) bei pH 6 in Anwesenheit der folgenden Anionen in Dioxan/Wasser (70:30): von links nach rechts: kein Anion, Bromid, Chlorid, Phosphat, Sulfat, GMP, ADP und ATP.

Anwesenheit bestimmter Anionen. Bei Zugabe von Sulfat, ADP und ATP gibt es einen deutlichen Wechsel von Gelb nach Magenta, wohingegen Bromid, Chlorid, Phosphat und GMP keinen Farbwechsel der Lösung hervorrufen. Die Zugabe von Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} oder Mg^{2+} zeigte ebenfalls keine Wirkung. Folglich kann **2** in Abwesenheit von ATP und ADP als selektiver Farbindikator für Sulfat angesehen werden.

Obwohl noch weitere Untersuchungen zum Zusammenhang von Selektivität und molekularem Aufbau durchgeführt werden müssen, können doch einige Überlegungen über die Ursache des Farbwechsels angestellt werden. Allem voran kann der Ringschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert auf die altbekannte Chemie des Pyryliumions zurückgeführt werden. Es wurde bereits beschrieben, dass der nucleophile Angriff von Hydroxidionen oder ähnlichen Nucleophilen auf das C2-

Kohlenstoffatom eine Ringöffnung unter Bildung von 1,5-Diketonen zur Folge hat (siehe **1** in Schema 2).^[7] In gleicher Weise ist **1** in der Lage, unter bestimmten Bedingungen einen intramolekularen Ringschluss unter Bildung von **1(Cy)** einzugehen. Wie oben ausgeführt, wird für die Verbindungen **1** und **2** im pH-Bereich von 2 bis 5 ein Farbwechsel beobachtet. In diesem pH-Bereich sollte eine Protonierung des Anilin-Stickstoffatoms stattfinden. Daraus folgt eine Übereinstimmung zwischen der Protonierung und der Umwandlung des Diketons zum Pyryliumion. Um diese Beobachtung zu erklären, muss man sich vergegenwärtigen, dass der Ringschluss aus dem nucleophilen Angriff der Hydroxygruppe des Enoltautomers an C1 der Carbonylgruppe resultiert (siehe Struktur **I** in Schema 3). Wird das Amin jedoch nicht protoniert, ist die Elektronendichte an C1 zu hoch. Die Resonanzstruktur **II** hat einen deutlichen Anteil, und ein nucleophiler Angriff ist nicht begünstigt. Durch die Protonierung wird das einsame Elektronenpaar des Stickstoffatoms gebunden, und Struktur **II** ist zu vernachlässigen. Dementsprechend ist zu erwarten, dass C1 elektrophiler wird und vom Enol angegriffen wird.



Schema 3. Zum Beitrag und der Bedeutung der Resonanzstrukturen **I** und **II** für den Ringschluss von **1** und **2**.

Um den Farbwechsel in Anwesenheit bestimmter Anionen zu erklären, sind die verschiedenen funktionellen Gruppen in Struktur **I**, wie die Amin-, Enol- und Carbonylfunktion, zu berücksichtigen. Diese ermöglichen die Koordination von Anionen über elektrostatische Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die Bildung koordinativer Bindungen könnte eine Veränderung sowohl des nucleophilen Charakters des Hydroxysauerstoffatoms des Enoltautomers als auch des elektrophilen Charakters des C1-Carbo-

nylkohlenstoffatoms bewirkt werden. Denkbar wäre, dass die Bindung von ATP an den Rezeptor **1** zur Erhöhung des pK_s -Wertes des Amins führt und folglich ein Ringschluss auch bei höheren pH-Werten bevorzugt wird.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass wir eine neue Klasse von einfach herzustellenden Farbindikatoren synthetisiert haben, die eine hochselektive Farbreaktion für ATP in wässrig-organischem Medium ermöglichen. Bemerkenswerterweise ist ATP fähig, das Absorptionsspektrum von **1** im pH-Bereich von 4 bis 8 zu verändern, wohingegen weder anorganische Anionen (mit Ausnahme von Sulfat) noch andere Anionen von biologischer Bedeutung noch Kationen einen Farbwechsel hervorrufen. Demnach ist **1** ein Farbindikator zur ATP-Bestimmung. Weiterhin ist **2** in Abwesenheit von biologischen Anionen ein selektiver Farbindikator für Sulfat.

Eingegangen am 26. Januar 2001 [Z16516]

Hochdrucksynthese von γ - P_3N_5 bei 11 GPa und 1500 °C in einer Multianvil-Apparatur: ein binäres Phosphor(v)-nitrid mit einer Raumnetzstruktur aus PN_4 -Tetraedern und tetragonalen PN_5 -Pyramiden**

Kai Landskron, Hubert Huppertz, Jürgen Senker und Wolfgang Schnick*

Phosphor(v)-nitrid, P_3N_5 , ähnelt hinsichtlich seiner Struktur den ebenfalls polymer aufgebauten Nichtmetallnitriden α - und β - Si_3N_4 sowie kubischem Bornitrid (c -BN). Die Verbindungen bestehen aus zu Netzen verknüpften TN_4 -Tetraedern ($T = B, Si, P$), wobei im kubischen Bornitrid sowie in α - und β -Siliciumnitrid ausschließlich eckenverknüpfte Tetraeder auftreten, während in α - P_3N_5 ecken- und kantenverknüpfte PN_4 -Einheiten zu finden sind.^[1, 2] Erst kürzlich wurde über die Synthese von kubischem γ - Si_3N_4 berichtet. Die im Spinell-Typ kristallisierende Hochdruckmodifikation besteht aus SiN_4 -Tetraedern und SiN_6 -Oktaedern.^[3]

Hinsichtlich der Materialeigenschaften unterscheidet sich Phosphor(v)-nitrid deutlich von BN und Si_3N_4 : So ist P_3N_5 thermisch nur bis etwa 850 °C stabil, während Bornitrid und Siliciumnitrid ohne Zersetzung deutlich höher erhitzt werden können.^[1] Die thermische Labilität der Phosphor(v)-nitride ist einer der Gründe dafür, dass die Synthese hochkondensierter Nitridophosphate (molares Verhältnis P:N > 1:2) in kristalliner Form schwierig ist. Unter Hochdruckbedingungen jedoch kann die thermische Zersetzung unter Abspaltung von N_2 zurückgedrängt werden. So gelang uns kürzlich die Synthese hochkondensierter Nitridophosphate durch Umsetzung der entsprechenden Metallazide mit P_3N_5 bei etwa 4 GPa und 1300 °C. Wir erhielten die Alkali- und Erdalkalinitridophosphate (z. B. $M^I P_2 N_2$, $M^I P_4 N_7$, $M^I_3 P_6 N_{11}$, $M^I P_2 N_4$),^[4] ohne eine thermische Zersetzung von P_3N_5 oder der Reaktionsprodukte zu beobachten.

Durch weitere Drucksteigerung konnten wir nun die Hochdruckphase γ - P_3N_5 synthetisieren. Die Reaktion wurde ausgehend von teilkristallinem P_3N_5 in Bornitrid-Kapseln mit einer Multianvil-Apparatur bei 1500 °C und 11 GPa durchgeführt. Mit der von uns benutzten Versuchsanordnung können pro Ansatz bis zu 50 mg γ - P_3N_5 synthetisiert werden (siehe Experimentelles).

Die Kristallstruktur von γ - P_3N_5 (Tabelle 1) wurde mit Direkten Methoden aus Pulver-Röntgenbeugungsdaten aufgeklärt und nach dem Rietveld-Verfahren verfeinert

- [1] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, J. M. A. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515–1566; F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609–1646; M. M. G. Antonisse, D. N. Reinholdt, *Chem. Commun.* **1998**, 443–448; N. E. Izatt, R. L. Bruening, K. E. Krakowiak, S. R. Izatt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 3405–3411; P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516.
- [2] Siehe zum Beispiel T. Hayashita, K. Kunogi, H. Yamamoto, S. Shinkai, *Anal. Sci.* **1997**, *13*, 161–166; T. Hayashita, N. Teramae, T. Kuboyama, S. Nakamura, H. Yamamoto, H. Nakamura, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1998**, *32*, 251–265; S. Kolusheva, T. Shahal, R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 776–780; M. Micheloni, M. Formica, V. Fusi, P. Romani, R. Pontellini, P. Dapporto, P. Paoli, P. Rossi, B. Valtancoli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 51–57.
- [3] J. L. Sessler, A. Andrievsky, V. Král, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9385–9392; A. Metzger, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 682–684; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 649–652; S. Watanabe, O. Onogawa, Y. Komatsu, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 229–230; K. Niikura, A. Metzger, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8533–8534; J. J. Lavigne, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3903–3906; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3666–3669; C. B. Black, B. Andrioletti, A. C. Try, C. Ruiperez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10438–10439; P. A. Gale, L. J. Twyman, C. I. Handlin, J. L. Sessler, *Chem. Commun.* **1999**, 1851–1852; H. Miyaji, W. Sato, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1777–1780; P. Anzenbacher, Jr., A. C. Try, H. Miyaji, K. Jursikova, V. M. Lynch, M. Marquez, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10268–10272; H. Miyaji, J. L. Sessler, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 158–161; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 154–157.
- [4] V. Král, H. Furuta, K. Shreder, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1595–1607; H. Hisamoto, H. Tohma, T. Yamada, K. Yamauchi, D. Siswanta, N. Yoshioka, K. Suzuki, *Anal. Chim. Acta* **1998**, *373*, 271–289; V. Amendola, E. Bastianello, L. Fabbri, C. Mangano, P. Pallavicini, A. Perotti, A. Manotti-Lanfredi, F. Ugozzoli, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3039–3042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2917–2920.
- [5] Für eine vergleichbare Umsetzung siehe: F. Pina, M. J. Melo, M. Maestri, P. Passaniti, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4496–4498.
- [6] Neuere ATP-Fluoreszenzsensoren: M. T. Albelda, M. A. Bernardo, E. García-España, M. L. Godino-Salido, S. V. Luis, M. J. Melo, F. Pina, C. Soriano, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1999**, 2545–2549; S. E. Schneider, S. N. O’Neil, E. V. Anslyn, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 542–543; M. E. Padilla-Tosta, J. M. Lloris, R. Martínez-Máñez, T. Pardo, F. Sancenón, J. Soto, M. D. Marcos, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1221–1226.
- [7] G. Schwarzenbach, K. Lutz, *Helv. Chim. Acta* **1940**, *23*, 1147; E. N. Marvell, G. Caple, T. A. Gosink, G. Zimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 619–620.

[*] Prof. Dr. W. Schnick, Dipl.-Chem. K. Landskron, Dr. H. Huppertz, Dr. J. Senker
Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität
81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7440
E-mail: wsc@cup.uni-muenchen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Programm) gefördert. Die Autoren danken Dr. D. Frost und Prof. Dr. D. C. Rubie, Bayerisches Geoinstitut Universität Bayreuth, sowie Dr. P. Ulmer, ETH Zürich, für die Hilfe beim Adaptieren der Multianvil-Hochdrucktechnik und Herrn W. Wünschheim, Department Chemie der LMU München, für die Entwicklung und Programmierung der Hochdruckpressensteuerung.