

2: Auf die gleiche Weise wurde 2 hergestellt, aber es wurden *meta*-Carboran und Diodbenzol im Molverhältnis 2:1 eingesetzt. Das Rohprodukt wurde mit heißem Butanol extrahiert und aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 240–244 °C. Korrekte C,H-Analyse. MS:  $m/z$  344–366 ( $M^+$ , korrektes Isotopenmuster für  $C_{10}B_{20}H_{26}$ ). IR (KBr):  $\nu_{max}$  [cm<sup>-1</sup>] = 3065 (Carboran-CH); 2600 (BH), 1608, 1592s, 1488 (Arengerüst), 1090, 1008, 996, 909, 832, 812, 684 ( $m$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 728 (Carborangerüst). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125.8 MHz):  $\delta$  = 55.1 (C7), 77.5 (C1), 127.7 (C2), 128.0 (C4',6), 128.4 (C5'), 135.2 (C1',3'); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz):  $\delta$  = 3.07 (Carboran-CH), 7.14 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H, H5'), 7.35 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 2H, H4',6), 7.48 (s, 1H, H2'); <sup>1</sup>H(<sup>1</sup>B)-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.18, 2.25, 2.44, 2.59 (BH) und Carboran-CH- und Aryl-CH-Signale wie zuvor; <sup>11</sup>B-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 160.5 MHz, relative Intensitäten in Klammern):  $\delta$  = -4.15(1), -8.63(1), -10.49(4), -13.41(2), -15.27(2). UV/VIS (THF):  $\lambda_{max}$  [nm] (lg<sub>e</sub>) = 274 (3.27).

Eingegangen am 16. April 1993 [Z 6010]

- [1] J. Plesek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 269; M. F. Hawthorne, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 327.
- [2] H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, I. R. Stephenson, K. Wade, *Polym. Commun.* **1991**, *32*, 272; D. A. Brown, H. M. Colquhoun, J. A. Daniels, J. A. H. MacBrice, I. R. Stephenson, K. Wade, *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 793.
- [3] L. G. Sneddon, M. G. L. Mirabelli, A. T. Lynch, P. J. Fazen, K. Su, J. S. Beck, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 407.
- [4] D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. M. Forward, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 67; D. M. Murphy, D. M. P. Mingos, J. L. Hagitt, H. R. Powell, S. A. Westcott, T. B. Marder, N. J. Taylor, D. R. Kanis, *ibid.* **1993**, *3*, 139.
- [5] F. Diederich, *Cyclophanes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [6] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1989**.
- [7] G. Gokel, *Crown Ethers and Cryptands*, Royal Soc. Chem., Cambridge, **1991**.
- [8] R. Coul, M. A. Fox, W. R. Gill, P. L. Herbertson, J. A. H. MacBrice, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **1993**, im Druck.
- [9] 1:  $M_r$  = 654.88, monoklin.  $P2_1/n$ ,  $a$  = 12.147(4),  $b$  = 14.596(7),  $c$  = 21.263(7) Å,  $\beta$  = 91.73(4)°,  $V$  = 3768(3) Å<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{ber.}$  = 1.154 g cm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 1344, Cu<sub>K<sub>α</sub></sub>-Strahlung,  $\lambda$  = 1.54184 Å,  $\mu$  = 0.36 mm<sup>-1</sup>. Mit einem Stoe-Siemens-Diffraktometer wurden bei 170 K 6260 unabhängige Reflexe gemessen ( $\theta_{max}$  = 130°). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit  $F^2$  für alle 6260 unabhängigen Reflexe verfeinert (Schweratome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren).  $wR_2$  =  $[\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{1/2}$  = 0.1927,  $R$  [für  $F$ -Werte der 4789 beobachteten Reflexe mit  $F_0^2 > 2\sigma(F_0^2)$ ] = 0.0565. GoOF mit  $F^2$  = 1.051 für 656 Parameter. Programme: SHELXS-86 und SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). 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.
- [10] M. A. Fox, Dissertation, University of Durham, **1991**.
- [11] R. N. Grimes, *Metal Interaction with Boron Clusters*, Plenum, New York, **1982**.
- [12] J. A. H. MacBrice, K. Wade, unveröffentlichte Ergebnisse.

## Molekulare Erkennung im Innern einer starren Wirtverbindung: Strukturänderungen in carboxylatoverbrückten Dimetall(II)-Komplexen beim Wechsel von sterischer Hinderung zu Wasserstoffbrückenbindungen\*\*

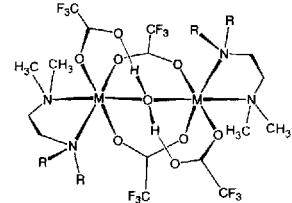
Von Karl S. Hagen\*, Rene Lachicotte, Alex Kitaygorodskiy und Abdelaziz Elbouadili

Professor Richard H. Holm zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Vielfalt an Reaktionen, die molekulare Sauerstoff ( $O_2$ ) mit den Dieisen(II)-Nicht-Häm-Proteinen<sup>[1]</sup> Hämerythrin (Hr, reversible Bindung), Ribonucleotid-Reductase (R2, Erzeugung des Tyrosinradikals)<sup>[2]</sup> und Methan-Mo-

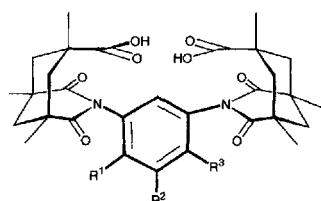
noxygenase (MMO, Hydroxylierung von  $CH_4$  zu  $CH_3OH$ ) eingehen kann, hat vermutlich zwei Gründe: Die Liganden des Dieisenzentrums sind identisch, und die Stereochemie dieses Komplexes ist variabel, was auf die Struktur der Proteinumgebung zurückgeführt werden kann, im Falle von Hr und R2 ein aus vier Helices gebildetes  $\alpha$ -Faß. Die beiden Fe<sup>II</sup>-Zentren in Hr werden von zwei Carboxylato- und einem Hydroxoliganden verbrückt, fünf endständige Histidinreste vervollständigen die Koordinationssphäre; in R2 dagegen findet man nur zwei verbrückende Carboxylatoliganden, dafür jedoch jeweils zwei terminale Histidinreste und Carboxylatoliganden. Die Ligandensphäre des reaktiven Zentrums von MMO ist weit weniger gut untersucht; man nimmt an, daß sich die Eisenatome in einer sauerstoffreichen Umgebung befinden. Die Strukturanalyse von apo-R2<sup>[2d]</sup> zeigte eine Gruppe von vier Carboxylatoliganden, von denen bei zweien die O-Atome 290 pm voneinander entfernt sind, sowie zwei Histidinreste.

Unsere ursprünglichen Modellkomplexe der reduzierten Form der Proteine basierten auf der Wechselwirkung von zwei Fe<sup>II</sup>-Zentren mit vier Carboxylatoliganden und hatten die allgemeine Formel  $[M_2(OH_2)(O_2CR)_4(tmen)_2]$  **1** ( $M$  = Fe<sup>II</sup>,  $R$  = CH<sub>3</sub>, Ph<sup>[3]</sup>, CF<sub>3</sub> (= **1**-Fe), CMe<sub>3</sub>;  $M$  = Co<sup>II</sup>,  $R$  = CF<sub>3</sub> (= **1**-Co); tmen = *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-diaminoethan). All diesen Komplexen fehlt die Asymmetrie des Metalloproteins; wir haben daher nach Liganden gesucht, die mehrere in definierter Weise angeordnete funktionelle Gruppen tragen und die folglich der Proteinumgebung und den damit verbundenen geometrischen Beschränkungen näherkommen.



**1-Fe**  $R = CH_3$ ;  $M = Fe^{II}$   
**1-Co**  $R = CH_3$ ;  $M = Co^{II}$   
**4**  $R = H$ ;  $M = Co^{II}$

Rebek et al. haben eine Reihe starrer Nischenmoleküle wie **2a**<sup>[5]</sup> hergestellt, die aufgrund ihrer Konfiguration als Wirtverbindungen für Modelle von Metalloproteinen in Frage kommen, besonders für solche von Nicht-Häm-Proteinen, deren Dieisen(II)-Zentren von Carboxylatoliganden koordiniert sind. Neben dem bekannten Liganden **2a** haben wir auch die Dicarbonsäure **2b** und **2c** hergestellt mit dem Ziel, unseren Modellkomplexen möglicherweise eine größere Flexibilität zu verleihen, die Symmetrie zu verändern sowie <sup>19</sup>F-Markierungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen anzubringen. Ligandenaustauschreaktionen zwi-



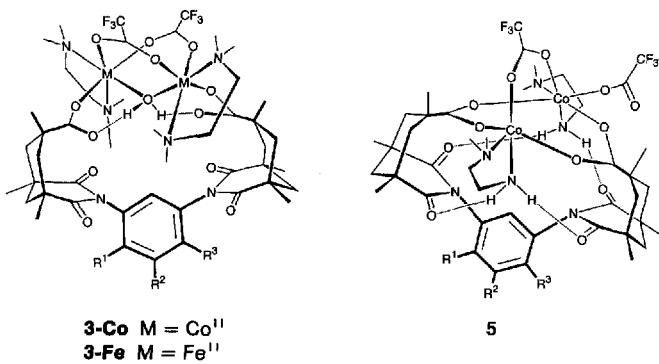
**2a**  $R^1 = R^3 = CH_3$ ;  $R^2 = H$   
**2b**  $R^1 = CH_3$ ;  $R^2 = R^3 = H$   
**2c**  $R^2 = CF_3$ ;  $R^1 = R^3 = H$

schen den Dicarbonsäuren **2a–c** und **1-Co/1-Fe** führten zu aquaverbrückten zweikernigen Komplexen des Typs **3**; aus den Dicarbonsäuren und dem zweikernigen Cobaltkomplex **4** (= **1-Co** mit  $R = H$  statt  $R = CH_3$ ) entstanden Komplexe des Typs **5**.

[\*] Prof. K. S. Hagen, R. Lachicotte, Dr. A. Kitaygorodskiy, Dr. A. Elbouadili

Department of Chemistry, Emory University  
 1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)  
 Telefax: Int. + 404/727-6586

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil vom University Research Committee der Emory University und von den National Institutes of Health (GM 46506) gefördert.



Die am besten geeignete Methode, diese Ligandenaustauschreaktionen zu verfolgen, ist nicht die UV/VIS-, sondern die <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie, da der Paramagnetismus der Co<sup>II</sup>- und Fe<sup>II</sup>-Ionen zu großen isotropen Verschiebungen der Resonanzsignale der koordinierten Trifluoracetatoliganden und denen der Dicarbonsäure **2c** führt (Abb. 1). Zu diesen Untersuchungen wurden die Co<sup>II</sup>-Komplexe eingesetzt, da ihre Spektren im Vergleich zu denen der Fe<sup>II</sup>-Komplexe besser aufgelöst sind, was auf die größeren dipolaren Anteile der isotropen Verschiebungen der erstgenannten zurückzuführen ist, die ihre Ursache in der verglichen mit dem High-spin-Fe<sup>II</sup>-Ion größeren magnetischen Anisotropie des High-spin-Co<sup>II</sup>-Ions haben<sup>[6]</sup>.

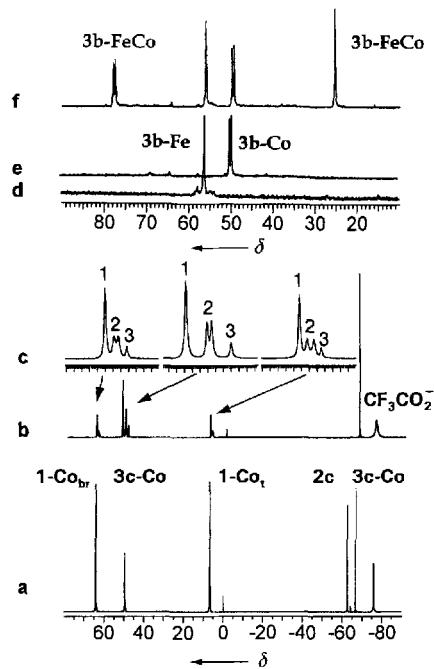


Abb. 1. 470 MHz-<sup>19</sup>F-NMR-Spektren (Abkürzungen siehe Lit. [4], Zahlenangaben sind  $\delta$ -Werte) ausgewählter Dimetallkomplexe und Reaktionsmischungen. a) 1-Co (F<sub>b</sub> 64, F<sub>c</sub> 7.5; Standard CFCl<sub>3</sub> in CDCl<sub>3</sub>, 24 °C) mit **2c** (–62.8) im Überschuß ergibt 3c-Co (F<sub>b</sub> 49.5, –66.8); freies CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup> (–76.0); 1-Co<sub>br</sub> und 1-Co<sub>c</sub>; Signal des verbrückenden bzw. terminalen Trifluoracetatoliganden in 1-Cr; b) Isotopomermischung mit 1-Co im Überschuß; c) gespreiztes Spektrum der Isotopomermischung: D<sub>2</sub>O als Brückenligand (1) (1-Co F<sub>b</sub> 65.5, F<sub>ID</sub> 8.1, 3c-Co 52.4), DOH als Brückenligand (2) (1-Co F<sub>b</sub> 64.9, F<sub>b</sub> 64.7, F<sub>ID</sub> 7.6, F<sub>rHD</sub> 7.2, 3c-Co 51.1, 50.8) und H<sub>2</sub>O als Brückenligand (3) (3-Co F<sub>b</sub> 64.1, F<sub>b</sub> 6.7, 3c-Co 49.5); d) 3b-Fe (56); e) 3b-Co (49.9, 49.4); f) 3b-FeCo (F<sub>b</sub> 78.0, 77.6, F<sub>b</sub> 25.5).

Vier Experimente zeigen, daß der Ligandenaustausch quantitativ ist, und das Produkt die gleiche Stereochemie aufweist wie die Ausgangskomplexe 1-Fe und 1-Co: 1) Wird 1-Fe (oder 1-Co) mit der Dicarbonsäure **2c** versetzt, so tritt

die Reaktion erst nach Basenzugabe ein; die beiden <sup>19</sup>F-NMR-Signale der CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Gruppen von 1-Fe (oder 1-Co) verschwinden und werden von intensitätsgleichen Signalen ersetzt, die vom diamagnetischen freien CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Ion und vom paramagnetischen koordinierten CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Ion in 3c-Fe stammen (oder 3c-Co, Abb. 1a). Werden 1-Co und **2c** (Molverhältnis 1:1) mit einem Überschuß an Base umgesetzt (nicht gezeigt), so verschwindet das <sup>19</sup>F-NMR-Signal der Dicarbonsäure **2c** bei  $\delta$  = –62.6, und ein neues Signal taucht bei  $\delta$  = –66.8 auf, das zu 3c-Co gehört und das anzeigt, daß die Reaktion quantitativ verläuft. 2) Die Anwesenheit von zwei CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Gruppen im Produkt ergibt sich aus der Umsetzung von **2b** mit 1-Co zu 3b-Co, dem jede Symmetrie fehlt (Punktgruppe C<sub>1</sub>), was in zwei dicht beieinander liegenden, isotrop verschobenen CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Resonanzsignalen zum Ausdruck kommt (Abb. 1e), die im Falle von 3b-Fe nicht aufgelöst sind (Abb. 1d). 3) Das Vorliegen eines Zweikernkomplexes kann durch Mischen von Lösungen von 3b-Fe mit 3b-Co erkannt werden, wobei sich sofort durch Metallaustausch der Dimetallkomplex **3b-FeCo**<sup>[7]</sup> bildet. Das Spektrum der Reaktionsmischung (Abb. 1f) zeigt eine statistische Verteilung der Resonanzsignale von 3b-Fe und 3b-Co sowie die zwei neuen Resonanzsignale von 3b-FeCo. 4) Die Anwesenheit eines verbrückenden Aqualiganden kann durch Verwendung einer Mischung von H/D-Isotopomeren bewiesen werden<sup>[8]</sup>. Vier <sup>19</sup>F-NMR-Signale von drei Isotopomeren (H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O (jeweils ein Signal, Punktgruppe C<sub>2</sub>) und HOD (zwei Signale für jeden CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>–</sup>-Liganden, Punktgruppe C<sub>1</sub>)) werden in den Spektren von 1-Co und 3c-Co beobachtet (Abb. 1b, c).

Die <sup>19</sup>F-NMR-chemischen Verschiebungen von 3-Co und 3-Fe legen nahe, daß eher die terminalen als die verbrückenden Carboxylatoliganden von 1-Co und 1-Fe durch die Dicarbonsäure ersetzt werden. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalysen von 3a-Co (Abb. 2) und 3a-Fe<sup>[9]</sup> bestätigt. Die [Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)(O<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(tmen)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>-Einheit von 1-Co hat

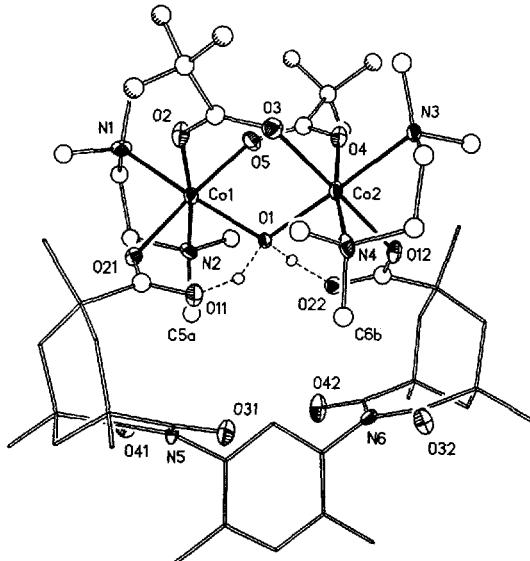


Abb. 2. Struktur von 3a-Co im Kristall (thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit für Co, N und O; schattierte und unschattierte Kugeln mit willkürlichen Radien für F bzw. C). Die Wirtverbindung **2a** ist bis auf ihre Heteroatome als Stabmodell dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [°]: Co1 ··· Co2 370.1; H-Brücken-O-Atome: O1 ··· O11 249.3, O1 ··· O22 253.4; sterische Wechselwirkungen: C5a ··· O41 331, C5a ··· O42 382, C6b ··· O31 341, C6b ··· O32 341; Bindungen: Co1-O1 211.5(5), Co2-O1 211.7(4), Co1-O2 210.6(5), Co1-O5 210.7(6), Co2-O3 210.0(6), Co2-O4 211.4(6), Co1-O21 208.7(5), Co2-O12 206.2(5), Co1-N1 217.7(7), Co1-N2 219.8(7), Co2-N3 217.7(6), Co2-N4 220.8(7), Co1-O1-Co2 122.0(2).

an die molekulare Nische von **2a** angedockt, wobei koordinative Bindungen zwischen der Dicarbonsäure und den Co-Zentren sowie zwei Wasserstoffbrücken zu dem  $\mu$ -Aqualiganden ausgebildet werden; dabei ändern die C- und H-Atome in **1-Co**<sup>[9, 10]</sup> und die entsprechenden Atome in **3a-Co** ihre Lagen nur wenig. Der Abstand der beiden konvergent angeordneten Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure ist nun beträchtlich vergrößert, wenn man mit dem über starke Wasserstoffbrücken verbundenen Carbonsäurepaar in **2b** vergleicht<sup>[11]</sup>. Die Carboxylat-Kohlenstoffatome in **3a-Co** sind 581 pm voneinander entfernt; in **2b** beträgt dieser Abstand lediglich 385 pm. Die O  $\cdots$  O-Kontakte in **3a-Co** sind enger als in **1-Co** (um 11 und um 5 pm), was darauf hinweist, daß die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Dicarbonsäure und dem verbrückenden Aqualiganden stärker sind als zwischen dem Aqualiganden und den geometrisch nicht eingeschränkten endständigen Carboxylatliganden in **1-Co**.

Der Dicarbonsäureligand und die Dimalleineinheit sind jeweils U-förmig, mit hydrophobem Äußeren und hydrophilem Inneren. Beide Teilstrukturen fügen sich nahtlos ineinander; lediglich abstoßende sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen der Aminoeinheiten und der Diimid-Sauerstoffatome von **2a** verhindern eine stärkere Wechselwirkung, bei der die Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure zu Brückenliganden würden. Setzt man dagegen **4**, den zu **1-Co** analogen Komplex, dem lediglich die hinderlichen Methylgruppen fehlen, mit **2a** um, so werden die abstoßenden sterischen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrückenbindungen ersetzt, und es bildet sich **5a** (Abb. 3).

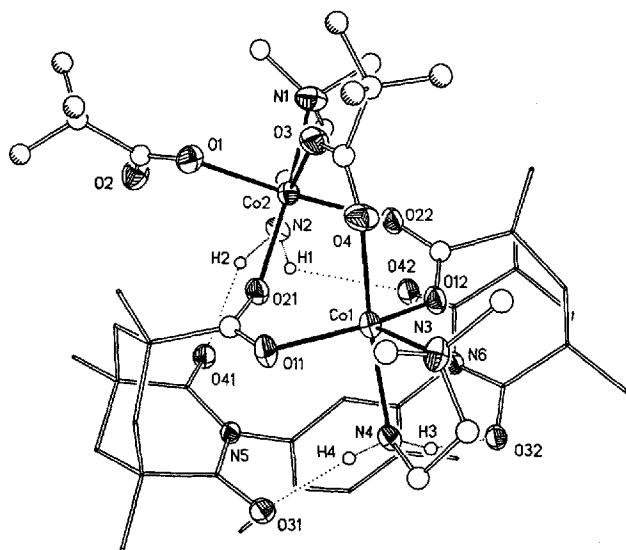


Abb. 3. Struktur von **5a** im Kristall (gezeigt ist eines der beiden kristallographisch unabhängigen Dimere; thermische Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit; schattierte und unschattierte Kugeln mit willkürlichen Radien für F bzw. C. Die Wirtverbindung **2a** ist bis auf ihre Heteroatome als Stabmodell dargestellt. Ausgewählte Abstände und Bindungslängen [pm] sowie Bindungswinkel [ $^\circ$ ]: Co1  $\cdots$  Co2 389.5; H-Brücken-Aminogruppen: N2  $\cdots$  O41 307, N2  $\cdots$  O42 332, N4  $\cdots$  O31 304, N4  $\cdots$  O32 311; Bindungen: Co1-O4 208.2(6), Co1-O11 198.5(6), Co1-O12 195.3(6), Co2-O1 201.7(6), Co2-O3 208.0(6), Co2-O21 214.9(6), Co2-O22 215.6(5), Co1-N3 212.3(7), Co1-N4 218.2(6), Co2-N1 225.4(8), Co2-N2 209.6(6).

Aufgrund der erhöhten Paßgenauigkeit und der neu gebildeten Wasserstoffbrückenliganden sind die Metall-Ionen um 140 pm weiter in die Nische hinein versetzt; die Carboxylatgruppen der Dicarbonsäure verbrücken nun beide Co-Zentren. Der verbrückende Aqualigand wurde verdrängt und durch einen Trifluoracetatliganden ersetzt; insgesamt resul-

tiert also ein dreifach carboxylatoverbrückter Komplex<sup>[12]</sup>. Eines der Metallzentren ist nur noch zusätzlich von einem endständigen *N,N*-Dimethyl-1,2-diaminoethan(dmen)-Liganden koordiniert, also insgesamt fünffach, und weist eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre auf. Das andere Cobaltatom ist sechsfach koordiniert, mit einem zusätzlichen terminalen dmen- und einem Trifluoracetatliganden. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **5a** zeigt zwei breite Resonanzsignale bei  $\delta$  = 42 und  $-4$ , was in Einklang mit der Struktur im Kristall ist (verbrückende und endständige Trifluoracetatliganden).

Durch molekulare Erkennung (schwache nichtkovalente Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast in der zweiten Koordinationssphäre von Metallen) konnten wir die Geometrie von Metallkomplexen variiieren. Auf diese Weise gelang es uns, einen asymmetrischen Komplex herzustellen, der zwei Arten von Carboxylatliganden enthält sowie ein sechsfach und ein fünffach koordiniertes Metallatom, das weniger stark koordinativ gesättigt ist. Diese Asymmetrie ist auch für Dieisen(II)-Zentren von Proteinen relevant, da diese freie Koordinationsstellen für die Reaktion mit molekularem Sauerstoff aufweisen müssen. Mit diesem Ligandsystem ist es also möglich, unterschiedliche terminale Liganden einzuführen und so die Stereochemie und die Reaktivität analog gebauter Dieisen(II)-Modellkomplexe abzustimmen.

### Experimentelles

Die Dicarbonsäuren **2b** und **2c** wurden nach der in Lit. [5a] angegebenen Vorschrift für **2a** hergestellt [13]. Die Komplexe **3a-Fe**, **3a-Co** und **3c-Co** konnten in hohen Ausbeuten isoliert werden, wenn man heiße Lösungen von jeweils einem Äquivalent **1-Fe**, **1-Co** und **2a** bzw. **2c** in Gegenwart von Triethylamin im Überschuß unter trockenem Stickstoff abkühlen ließ. Die Komplexe **4** und **5a** wurden analog den Komplexen **1-Co** bzw. **3a-Co** hergestellt; anstelle von tnen wurden dmen verwendet.

Eingegangen am 23. Dezember 1992,  
veränderte Fassung am 27. Mai 1993 [Z 5771]

- [1] a) S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 353–371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 344–361; b) J. B. Vincent, G. L. Olivier-Lilley, B. A. Averill, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1447–1467; c) L. Que, Jr., A. Truc, *Prog. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 97–200; d) E. I. Solomon, Y. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 343–352; e) R. G. Wilkins, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *171*–178.
- [2] a) B.-M. Sjöberg, A. Gräslund, *Adv. Inorg. Biochem.* **1983**, *5*, 87–110; b) P. Nordlund, B.-M. Sjöberg, H. Eklund, *Nature* **1990**, *345*, 593–598; c) R2 mit Mn<sup>II</sup> anstelle von Fe<sup>II</sup>: M. Atta, P. Nordlund, A. Åberg, H. Eklund, M. Fontecave, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 20682–20688; d) Struktur von apo-R2: A. Åberg, P. Nordlund, H. Eklund, *Nature* **1990**, *361*, 276–278.
- [3] K. S. Hagen, R. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8741–8742.
- [4] Abkürzungen: F<sub>v</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> verbrückend; F<sub>t</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> terminal; F<sub>b</sub> und F<sub>nv</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> nichtäquivalent, verbrückend; F<sub>bD</sub>, F<sub>nvD</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, mit verbrückendem D<sub>2</sub>O; F<sub>bHD</sub>, F<sub>nvHD</sub>, F<sub>bD</sub> und F<sub>nvHD</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> nichtäquivalent, mit verbrückendem HOD; F<sub>bH</sub>, F<sub>nvH</sub>: CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, mit verbrückendem H<sub>2</sub>O.
- [5] a) J. Rebek, Jr., L. Marshall, R. Wolak, K. Parrish, M. Killoran, B. Askew, D. Nemeth, N. Islam, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7476–7481; b) J. Rebek, Jr., B. Askew, M. Killoran, D. Nemeth, F.-T. Lin, *ibid.* **1987**, *109*, 2426–2431; c) J. Rebek, Jr., *Science* **1987**, *235*, 1478–1484; d) J. Rebek, Jr., *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 245–255.
- [6] a) *NMR of Paramagnetic Molecules* (Hrsg.: G. N. LaMar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm), Academic Press, New York, **1973**; b) I. Bertini, C. Luchinat, *NMR of Paramagnetic Molecules in Biological Systems*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, USA, **1986**.
- [7] Ni-Co-Dimere wurden UV/VIS- und ESR-spektroskopisch sowie durch Röntgenbeugung charakterisiert: U. Turpeinen, R. Hämäläinen, J. Reedijk, *Polyhedron* **1987**, *7*, 1603–1610.
- [8] R. Lachicotte, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, unveröffentlicht.
- [9] Kristalldaten: **3a-Co** · MeCN: monoklin Raumgruppe C2/c;  $a$  = 35.245(7),  $b$  = 15.116(3),  $c$  = 23.408(5) Å,  $\beta$  = 101.07(3) $^\circ$ ,  $V$  = 12239(4) Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{er}}$  = 1.318 g cm<sup>-3</sup>,  $Z$  = 8. Im Falle von **3a-Co** und **3a-Fe** wurden die Reflexe bei 173 K gesammelt, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda$  = 0.71073 Å),  $2\theta_{\text{max}}$  = 45°, Einkristall-Röntgendiffraktometer. Strukturlösung mit Patterson-Methoden und sukzessiven Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXS-86); Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten

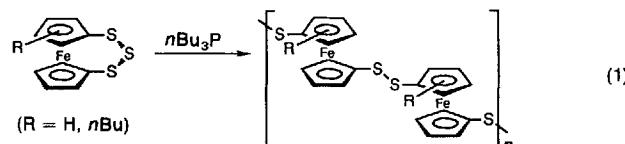
Fehlerquadrate (SHELXTL). 5483 Reflexe zur Verfeinerung benutzt,  $R(wR) = 0.074$  (0.1009). – **3a**·Fe·MeCN ist isostrukturell mit **3a**·Co: monokline Raumgruppe  $C2/c$ ;  $a = 35.475(17)$ ,  $b = 15.139(7)$ ,  $c = 23.360(12)$  Å,  $\beta = 101.03(3)$ °,  $V = 12311(12)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.303$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ . 5343 Reflexe zur Verfeinerung benutzt,  $R(wR) = 0.0675$  (0.0956). – **1**·Co: monokline Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 15.377(4)$ ,  $b = 13.729(3)$ ,  $c = 16.921(5)$  Å,  $\beta = 113.98(2)$ °,  $V = 3264(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.670$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ . 4398 Reflexe zur Verfeinerung benutzt,  $2\theta_{\text{max.}} = 50$ °,  $R(wR) = 0.0562$  (0.0756). – **5**: monokline Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $a = 20.807(4)$ ,  $b = 12.872(3)$ ,  $c = 40.099(8)$  Å,  $\beta = 93.73(2)$ °,  $V = 10717(4)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.407$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ . 8230 Reflexe zur Verfeinerung benutzt,  $R(wR) = 0.0615$  (0.0724). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] Isostruktureller Ni-Komplex: M. Ahlgren, U. Turpainen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *32*, 276–279.  
 [11] Struktur von **2b**: R. Lachicotte, A. Elbouadili, A. Kitaygorodskiy, K. S. Hagen, unveröffentlicht.  
 [12]  $[\text{Mn}_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_3(\text{Me}_3\text{tacn})_2]$  BPh<sub>4</sub>(Me<sub>3</sub>tacn = *N,N,N'*'-Trimethyl-1,4,7-triazaacyclonan) ist das einzige andere bekannte dreifach carboxylatoverbrückte Dimer: K. Wiegardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitzols, J. J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7398–7411.  
 [13] Korrekte C,H,N-Analysen für **2b**·H<sub>2</sub>O, **2c**·H<sub>2</sub>O, **3a**·Co·MeCN, **4** und **5a**·MeCN. – **2b**: Flüssig-Sekundärionen-MS (LSI-MS):  $m/z$  573 [ $M + \text{Li}^+$ ], 579 [ $M - \text{H} + 2\text{Li}^+$ ], 585 [ $M - 2\text{H} + 3\text{Li}^+$ ]. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$  (sh) cm<sup>-1</sup>. Schmp. > 300 °C. – **2c**: MS (LSI-MS):  $m/z$  627 [ $M + \text{Li}^+$ ], 633 [ $M - \text{H} + 2\text{Li}^+$ ], 639 [ $M - 2\text{H} + 3\text{Li}^+$ ]. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1738, 1706, 1690$  (sh) cm<sup>-1</sup>. Schmp. > 300 °C. – **3a**·Co: IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 1731, 1714, 1690$  cm<sup>-1</sup>.

## Von Ferrocenopolysulfiden abgeleitete metallorganische Riesennetzwerke \*\*

Von Collin P. Galloway und Thomas B. Rauchfuss\*

Wir berichteten kürzlich über einen neuen Typ metallorganischer Polymere, der auf disulfidoverknüpften Metallocenen beruht und nach Gleichung (1) hergestellt wird<sup>[1]</sup>.



Wir beschreiben nun Wege zur Synthese verwandter dreidimensionaler Netzwerke; diese beinhalten auch die Herstellung stereochemisch neuartiger Vernetzungsmittel sowie deren Umsetzung zu metallorganischen Aggregaten mit sehr hoher Molmasse. Auf einem ähnlichen Konzept beruhen zwei weitere Netzwerkstrukturen: Polysiline, die durch Dehalogenierung von Trichlorsilanen hergestellt werden<sup>[2]</sup>, sowie (Bipyridin)ruthenium-Arborole<sup>[3]</sup>.

Vernetzende Einheiten für polymere Metallocene mit Disulfidobrücksen können im Prinzip aus den höheren Ferrocenopolysulfiden  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{5-x})_2(\text{S}_x)_2]$  ( $x > 1$ ) gewonnen werden<sup>[4]</sup>. Das Hexasulfid ( $x = 2$ ) ist durch Tetralithierung von 1,1'-Ferrocendithiol und nachfolgender Sulfurierung mit S<sub>8</sub> zugänglich; dieses Verfahren haben auch Long et al. be-

[\*] Prof. Dr. T. B. Rauchfuss, C. P. Galloway  
 School of Chemical Sciences and the Materials Research Laboratory  
 University of Illinois  
 505 S. Mathews Street, Urbana, IL 61801 (USA)  
 Telefax: Int. + 217/333-2685

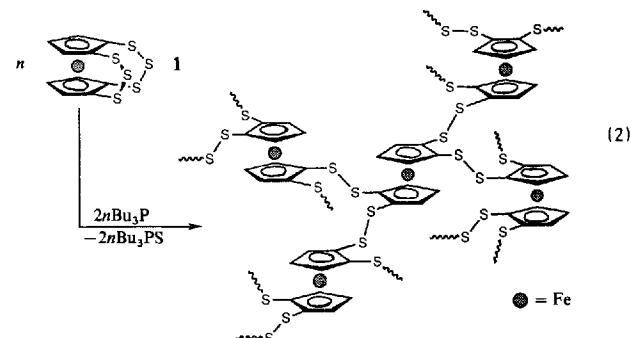
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom US Department of Energy (DE-FG02-91ER45439) gefördert. Wir danken David Compton für die experimentelle Unterstützung.

schrieben<sup>[5]</sup>. Bei dieser Methode werden wie bei der Metallierung von Thiophenolen<sup>[6]</sup> die Thioleinheiten deprotoniert und beide Ringe anschließend *ortho*-metalliert. Durch extractive Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhält man **1** in etwa 20% Ausbeute. Die spektroskopischen Eigenschaften von **1** stimmen mit den veröffentlichten Daten überein.

### $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{S}_3)_2]$ **1**

Darüber hinaus lassen sich Lösungen von **1** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 1.02 V, (vs. Ag/AgCl) reversibel oxidieren. Unter denselben Bedingungen beträgt  $E_{1/2}$  für  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  540 und für  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{S}_3]$  857 mV<sup>[7]</sup>.

**1** reagiert in Lösung rasch mit dem Desulfurierungsmittel  $n\text{Bu}_3\text{P}$  [Gl. (2)]; dabei setzt sich ein helloranger Feststoff mit einem Fe:S-Verhältnis von ca. 1:4 ab. Die Molmassenverteil-



lung in diesem Niederschlag konnte wegen seiner völligen Unlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln nicht ermittelt werden. Ein <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum (CP = Cross Polarization, MAS = Magic Angle Spinning) zeigte zwei Signale, eines für die CH-Zentren bei  $\delta = 80$  sowie ein weiteres für die CS-Zentren bei  $\delta = 91$ . Diese chemischen Verschiebungen entsprechen denen des verwandten eindimensionalen Polymers  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{S})_2]$ <sup>[1]</sup>.

Um lösliche Ferrocen-Netzwerke zu erhalten, stellten wir zunächst ein alkylsubstituiertes Analogon von **1** her. Die Ringlithierung von  $[\text{Fe}(\text{tBuC}_5\text{H}_3\text{SH})(\text{C}_5\text{H}_4\text{SH})]$ <sup>[8]</sup> erfolgt völlig regiospezifisch, d. h. einheitlich neben den Thiolatgruppen und entfernt von der *tert*-Butylgruppe, und man erhält nach der Sulfurierung **2**. <sup>1</sup>H-NMR-Messungen

### $[\text{Fe}(\text{tBuC}_5\text{H}_2)(\text{C}_5\text{H}_3)(\text{S}_3)_2]$ **2**

(Abb. 1) bestätigen die Regioselektivität dieser Reaktion: Man beobachtet ein einzelnes CH<sub>3</sub>-Resonanzsignal sowie ein Singulett und ein A<sub>2</sub>B-Kopplungsmuster für die Protonen der drei- bzw. zweifach substituierten Cyclopentadienyleinheiten. Dies steht in Einklang mit einem  $C_s$ -symmetrischen Konformer<sup>[4]</sup>. Wie wir im Verlaufe dieser Analyse entdeckten, zeigt **2** in Lösung Konformationsisomerie. Die Intensität der Signale, die dem  $C_s$ -symmetrischen Konformer zugeordnet werden, nimmt im Laufe weniger Minuten ab; gleichzeitig erscheinen ein zweites CH<sub>3</sub>-Resonanzsignal und ein neues Signalmuster für die Ringprotonen der zweifach substituierten Cyclopentadienylliganden. Diese neuen Signale ordnen wir dem Konformer mit  $C_1$ -Symmetrie zu. Derselbe dynamische Vorgang tritt auch bei **1** auf, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen frisch hergestellter Lösungen zeigen. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit der Beobachtung<sup>[5]</sup>, daß in Lösung zwei Isomere von **1** vorliegen, während man im Kristall nur ein einziges Konformer findet<sup>[9]</sup>. Durch Umkristallisieren der Gleichgewichtsgemis-