

- [5] P. L. Corio, *Structure of High-Resolution NMR Spectra*, Academic Press, New York, 1966.
 [6] U. Haebleren, *High Resolution NMR in Solids. Selective Averaging. Supplement I* (Adv. Magn. Reson. 1976).
 [7] M. M. Maricq, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 3300.
 [8] T. Nakai, C. A. McDowell, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6373.
 [9] a) G. Wu, R. E. Wasylshen, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4828, 5546.
 [10] R. Challoner, C. A. McDowell, *J. Magn. Reson.* **1992**, 98, 123.

Ein Co₃-Komplex mit gewinkelter Trimetall-Kette und andere 1,1'-Ferrocendithiolato-Komplexe**

Max Herberhold*, Guo-Xin Jin und
 Arnold L. Rheingold

Tricobalt-Komplexe mit Sulfido- oder Organothiolato-Liganden enthalten im allgemeinen ein geschlossenes Co₃-Dreieck^[1]; wohlbekannte Beispiele sind [{Co(CO)₃}(μ₃-S)]^[2], [(CpCo)₃(μ₃-S)(μ₃-L)] (μ₃-L = S^[3,4], CO^[3,4], CS^[5], CNR (R = C₆H₁₁, C₆H₄Me-4)^[6]), [{Co(μ₂-(SCH₂)₂C₆H₄)₃(μ₃-S)]²⁻^[7] und [{Co(CO)₃}(μ₂-SEt)₃(μ₂-CO)]^[8]. Wir berichten nun über den ersten Komplex dieser Art, in dem ein offenes Tricobalt-Gerüst vorliegt.

Der zweikernige chloroverbrückte Komplex [(Cp*CoCl₂)₂]^[9] reagiert mit dem Dilithium-Derivat von 1,1'-Ferrocendithiol, [fc(SLi)₂], in Tetrahydrofuran unter Bildung der violetten, paramagnetischen Tricobalt-Verbindung **1**.

Die Molekülstruktur von **1** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[10] bestimmt (Abb. 1). Nur die beiden endständigen Cobaltatome des Co₃-Gerüsts in **1** haben ihren Cp*-Ring behalten. Die beiden Co-Co-Bindungen (2.584(1) Å) werden jeweils durch einen 1,1'-Ferrocendithiolato-Liganden symmetrisch überbrückt. Die vier Schwefelatome umgeben das zentrale Cobaltatom Co(1) in verzerrt tetraedrischer Anordnung; diese Koordinationsgeometrie wird auch in Komplexen wie [Co₂(SiPr)₂(μ₂-SiPr)₃] beobachtet^[11]. Die Co-S-Bindungslängen in **1** sind im Normalbereich: 2.275(2) Å (Mittelwert) am zentralen Co(1)-Atom, 2.220(2) Å (Mittelwert) an den endständigen Co(2)-Atomen. Offensichtlich bestehen keine Wechselwirkungen zwischen den Cobalt- und Eisenatomen (Fe...Co(1) 3.893 Å, Fe...Co(2) 4.062 Å). Die Cyclopentadienylringe der 1,1'-Ferrocendithiolato-Liganden sind jeweils parallel und

ekliptisch angeordnet; der Abstand zwischen den Ringen beträgt 3.29 Å. Die Co-Co-Abstände in **1** liegen im dem Bereich, der für Einfachbindungen erwartet wird. Vergleichbare Co-Co-Bindungen wurden beispielsweise für [(CpCo(μ-SiBu))₂] (2.467(1) Å)^[12], [Co₂(CO)₆(μ-S)₂]²⁺ (2.498(9) Å)^[13], [(Cp'Co)₃(μ₃-S)₂]ⁿ⁺ (n = 0: zwei Abstände 2.48 Å (Mittelwert), einer 3.17 Å; n = 1: zwei Abstände 2.49 Å (Mittelwert), einer 2.87 Å; n = 2: drei Abstände 2.52 Å (Mittelwert))^[14], [(Co(CO))₂(μ₂-SEt)₃(μ₂-CO)] (2.552 Å (Mittelwert))^[8] und [(Co(CO)₃)(μ₃-S)] (2.637 Å (Mittelwert))^[12] ermittelt.

Überraschenderweise führt die entsprechende Umsetzung von [(Cp*RhCl₂)₂]^[15] mit [fc(SLi)₂] in THF bevorzugt zum Dirhodium-Komplex **2** [Gl. (a)], der den bekannten Verbindungen Hexacarbonyl(1,1'-ferrocendithiolato)diseisen und -diruthenium, **3**^[16] bzw. **4**^[17], ähnelt.

[*] Prof. M. Herberhold, Dr. G.-X. Jin
 Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth
 Telefax: Int. + 921/55-2157

Prof. A. L. Rheingold
 Department of Chemistry, University of Delaware (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. W. Bronger, Aachen, für die magnetischen Messungen. Abkürzungen: Cp = η⁵-C₅H₅; Cp' = η⁵-C₅H₄Me; Cp* = η⁵-C₅Me₅; fc = 1,1'-Ferrocendiyl, [Fe(C₅H₅)₂]; fcS₂ = 1,1'-Ferrocendithiolato, [Fe(C₅H₄S₂)].

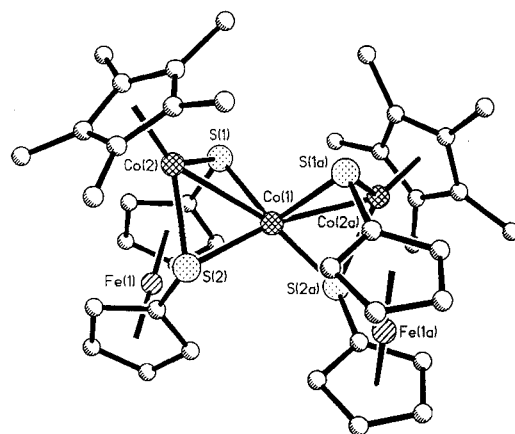
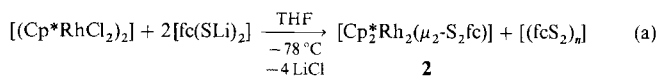


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Co(1)-Co(2) 2.584(1), Co(2)-Cp*(Zentrum) 1.689, Co(1)-S(1) 2.278(2), Co(1)-S(2) 2.272(2), Co(2)-S(1) 2.213(2), Co(2)-S(2) 2.227(2), S(1)-S(1a) 3.780, S(2)-S(2a) 3.868, S(1)-S(2) 3.346; Co(2)-Co(1)-Co(2a) 137.9(1), Co(1)-Co(2)-Cp*(Zentrum) 149, S(1)-Co(1)-S(2) 94.7(1), S(1)-Co(2)-S(2) 97.8(1), S(1)-Co(1)-S(1a) 112.1(1), S(1)-Co(1)-S(2a) 120.2(1).

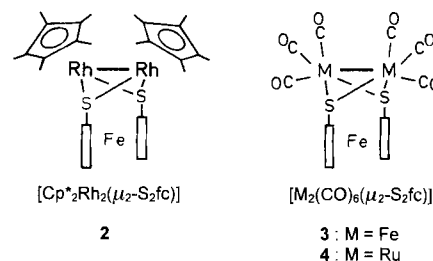
ekliptisch angeordnet; der Abstand zwischen den Ringen beträgt 3.29 Å.

Die Co-Co-Abstände in **1** liegen im dem Bereich, der für Einfachbindungen erwartet wird. Vergleichbare Co-Co-Bindungen wurden beispielsweise für [(CpCo(μ-SiBu))₂] (2.467(1) Å)^[12], [Co₂(CO)₆(μ-S)₂]²⁺ (2.498(9) Å)^[13], [(Cp'Co)₃(μ₃-S)₂]ⁿ⁺ (n = 0: zwei Abstände 2.48 Å (Mittelwert), einer 3.17 Å; n = 1: zwei Abstände 2.49 Å (Mittelwert), einer 2.87 Å; n = 2: drei Abstände 2.52 Å (Mittelwert))^[14], [(Co(CO))₂(μ₂-SEt)₃(μ₂-CO)] (2.552 Å (Mittelwert))^[8] und [(Co(CO)₃)(μ₃-S)] (2.637 Å (Mittelwert))^[12] ermittelt.

Überraschenderweise führt die entsprechende Umsetzung von [(Cp*RhCl₂)₂]^[15] mit [fc(SLi)₂] in THF bevorzugt zum Dirhodium-Komplex **2** [Gl. (a)], der den bekannten Verbindungen Hexacarbonyl(1,1'-ferrocendithiolato)diseisen und -diruthenium, **3**^[16] bzw. **4**^[17], ähnelt.



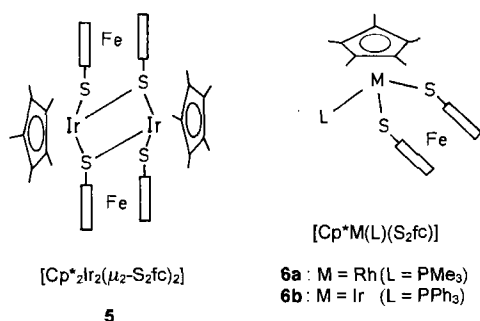
Die Bildung von **1** und **2** aus [(Cp*MCl₂)₂] (M = Co, Rh) erfolgt über Redoxprozesse, während derer die Metallzentren teilweise durch [fc(SLi)₂] reduziert werden. Die 14-Elektronen-



Komplexfragmente [Fe(CO)₃]/[Ru(CO)₃] und [Cp*Co]/[Cp*Rh] von **1**–**4** sind isolobal^[18]. Die Komplexe **2**–**4** enthalten ein M₂S₂-Tetraeder-Gerüst und entsprechen der 18-Elektronenregel.

Wenn den Metallatomen formal die Oxidationsstufe ± 0 zugeordnet wird und die Liganden als Neutralbausteine betrachtet

werden (z.B. Cp* als Fünfelektronen-Ligand), so wäre die 1,1'-Ferrocendithiolato-Gruppe [S₂fc] in **1–4** ein Sechselektronen-Ligand. In der Iridiumverbindung **5**, die keine Metall-Metall-Bindung aufweist, stellen die beiden [S₂fc]-Liganden jeweils vier Elektronen zur Verfügung^[19]. Komplex **5** entsteht in geringer Ausbeute (2–5%) bei der Reaktion von [(Cp*IrCl₂)₂]^[15] mit [fc(SLi)₂]; viel günstiger (70–80%) ist die Schwefel-induzierte Triphenylphosphan-Eliminierung aus der einkernigen Vorstufe [Cp*Ir(PPh₃)(S₂fc)] **6b**^[19]. In den sehr beständigen 18-Elektronen-Komplexen **6a** und **6b** fungiert [S₂fc] als Zweielektronen-Ligand. Die dimere Struktur von **5** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse des Selen-Analogons, [Cp*₂Ir₂(Se₂fc)₂], bestätigt^[19].



Zusammenfassend ergibt sich, daß die 1,1'-Ferrocendithiolato-Einheit [S₂fc] ein vielseitiges Ligandensystem ist, das als Zweielektronen- (in **6a** und **6b**), Vierelektronen- (in **5**) und Sechselektronen-Donor (in **1–4**) sowie als Chelat- oder Brückenligand fungieren kann.

Experimentelles

1: Eine grüne Lösung von [(Cp*CoCl₂)₂] **9** (0.42 g, 0.80 mmol) in 20 mL THF und eine orange Lösung von [fc(SLi)₂] (0.45 g, 1.1 mmol) in 100 mL THF wurden bei –78 °C zusammengegeben; dabei veränderte sich die Farbe der homogenen Mischung nach violett. Die Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Solvens wurde der Rückstand durch Säulenchromatographie an Silicagel (Merck, Kieselgel 60) getrennt. Elution mit Pentan/CH₂Cl₂ (1:2) ergab **1**. Umkristallisieren aus CHCl₃/Toluol/Hexan-Gemischen bei –25 °C lieferte violette Mikrokristalle von **1** (0.15 g, 30.1%, Schmp. 248 °C). EI-MS (70 eV): auffällige Peaks bei *m/z* (%): 943 (100) [M⁺], 808 (10) [M⁺ – Cp*], 636 (48) [Cp*₂Co₂(S₂fc)⁺], 501 (22) [Cp*Co₂(S₂fc)⁺], 442 (42) [Cp*Co(S₂fc)⁺]; außerdem werden starke Peaks der Ferrocen-Oligomeren (*m/z* 370 [Fc₂⁺], 554 [Fc(fc)Fc⁺], 738 [Fc(fc)₂Fc⁺]) beobachtet. Das effektive magnetische Moment wurde bei Raumtemperatur zu 5.6 μ_B bestimmt, es nahm mit sinkender Temperatur bis auf 3.4 μ_B bei 6 K ab [20].

2: Die Reaktion von [(Cp*RhCl₂)₂] **15** (0.24 g, 0.38 mmol) mit [fc(SLi)₂] (0.31 g, 0.76 mmol) in 130 mL THF wurde bei –78 °C begonnen und dann 4 h bei Raumtemperatur weitergeführt. Chromatographieren an Silicagel (mit CH₂Cl₂/Hexan-Mischungen zur Elution) ergab mehrere Banden; aus der ersten (violettten) Zone nach der Ferrocen-Bande [FcH] wurden violette Kristalle von **2** erhalten, die aus Hexan oder Pentan umkristallisiert wurden (0.12 g, 41%, Schmp. 168 °C). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.99 (s, C₃Me₃, 30H), 3.74, 4.39 (vt, fc, 4 + 4H). EI-MS (70 eV): *m/z* 723 (100%) [M⁺ – H].

Eingegangen am 29. Dezember 1993,
veränderte Fassung am 13. Dezember 1994 [Z 6592]

Stichworte: Cobaltverbindungen · Iridiumverbindungen · Komplexe mit Schwefelliganden · Rhodiumverbindungen · Sandwichkomplexe

- [1] Übersichten: a) D. A. Buckingham, C. R. Clark in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, 1987, S. 635–900; b) R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, 1982, S. 1–276.

- [2] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 1229–1236.
[3] P. D. Frisch, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5082–5084.
[4] S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 54–60.
[5] a) H. Werner, K. Leonhard, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 663–664; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 663; b) H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 1654–1662.
[6] a) J. Fortune, A. R. Manning, F. S. Stephens, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1071–1072; b) A. R. Manning, L. O'Dwyer, P. A. McArdle, D. Cunningham, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 173–176.
[7] G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 318; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 307–322.
[8] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3960–3969, 3977–3983.
[9] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 743–752.
[10] Daten zur Kristallstrukturanalyse von C₄₀H₄₆Co₃Fe₂S₄ **1**: Diffraktometer: Siemens P4 (MoKα, λ = 0.71073 Å, Graphitmonochromator); monoklin, P2₁/n, a = 12.558(3), b = 10.151(2), c = 15.792(3) Å, β = 107.54(2)°, Z = 2, violett-schwarzes Plättchen, 0.04 × 0.38 × 0.40 mm. Vermessener Bereich: 4.0° ≤ 2θ ≤ 45.0°; vermessener Oktant hkl, T = 298 K; gemessene Reflexe: 5235; unabhängige Reflexe: 2516 (R_{int} = 0.049); davon beobachtete Reflexe: 1746 (F > 4.0σ(F)); Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)); Zahl der verfeinerten Parameter: 222; R = 0.0493; wR = 0.0599 (w^{–1} = σ²(F) + 0.0020F²); maximale/minimale Restelektronendichte: 0.54/–0.49 e Å^{–3}. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58076 angefordert werden.
[11] G. Henkel, S. Weißgräber, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1382–1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1368–1369.
[12] A. Shaver, S. Morris, R. Turrin, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3622–3623.
[13] R. Minkwitz, H. Borrmann, J. Nowicki, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 915–918.
[14] C. R. Pulliam, J. B. Thoden, A. M. Stacy, B. Spencer, M. H. Englert, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7398–7410.
[15] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5970–5977.
[16] D. Seyferth, B. W. Hames, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 77, L1–L2.
[17] W. R. Cullen, A. Talaba, S. J. Rettig, *Organometallics* **1992**, 11, 3152–3156.
[18] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 711–724; b) F. G. A. Stone, *ibid.* **1984**, 23, 85–96 bzw. **1984**, 23, 89–99.
[19] M. Herberhold, G.-X. Jin, A. L. Rheingold, G. F. Sheats, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 1091–1098.
[20] W. Bronger, Technische Hochschule Aachen, persönliche Mitteilung, 1994.

Ein nichtpeptidischer Ionenkanal mit K⁺-Selektivität

Yasutaka Tanaka, Yoshiaki Kobuke* und Masahiro Sokabe

Durch Sequenzanalysen von Kanalproteinen wurde die molekulare Basis von Ionenkanälen aufgeklärt; diese werden durch mehrere assoziierte Untereinheiten und eine zentrale, ionenleitende Pore in der biologischen Membran gebildet^[1]. Punktmutationen halfen, den Porenmechanismus zu klären^[2]. Zur gleichen Zeit haben stabile und einfache synthetische Moleküle, die Ionen über einen Kanalmechanismus durch die Membran transportieren können, große Beachtung gefunden, und einige nichtpeptidische Kanalimitica wurden beschrieben^[3]. Trotzdem fehlt eine detaillierte Charakterisierung dieser Moleküle auf der Ebene einzelner Ionenkanäle, wie sie bei den natürlichen Ionenkanälen gelungen ist. Im Prinzip ist die Messung eines einzelnen Ionenkanalstroms erforderlich, um den Kanalmechanismus nachzuweisen^[4]. Wir fanden^[5], daß eine chimäre Pore, bestehend aus molekularen Aggregaten mit einem Oligoether-Ionenpaar, einen Einzelionen-

[*] Prof. Dr. Y. Kobuke, Dr. Y. Tanaka
Department of Materials Science, Faculty of Engineering
Shizuoka University
Hamamatsu, Shizuoka 432 (Japan)
Telefax: Int. + 53/473-4170
Prof. Dr. M. Sokabe
Nagoya University (Japan)