

Bildung des Tetrahydrocorannulens als Protonierungsprodukt deutet auf eine vierfach negativ geladene Vorstufe hin.

Weitere Hinweise auf das Tetraanion als Reduktionsendprodukt liefert sein ^{13}C -NMR-Spektrum ($[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 86.8$ (d, $^1J_{\text{CH}} = 151$ Hz, randständige CH), 95.1 (tt \approx Heptett, $^3J_{\text{CH}} = 7.0$ Hz, $^2J_{\text{CH}} = 3.6$ Hz, randständige quartäre C)^[6], 112.4 (Multipllett, $^3J_{\text{CH}}$ und $2 \times ^4J_{\text{CH}}$, innere C). Alle drei ^{13}C -NMR-Signale des Reduktionsproduktes sind im Vergleich zu denen des neutralen Kohlenwasserstoffs (1: $\delta = 127.9$, 132.3 und 136.9, in $[\text{D}_8]\text{THF}$) beträchtlich hochfeldverschoben. Das Zentrum der ^{13}C -NMR-Banden verschiebt sich um $\Delta\delta = -36.1$. Die zuerst von Fraenkel et al.^[7a] entwickelte Korrelation von Ladung und chemischer Verschiebung läßt eine Gesamtverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale von $\Delta\delta \approx 160$ pro negative Ladung erwarten. Eine von Eliasson, Edlund und Müllen^[7b] vorgeschlagene Modifikation dieser Korrelation, welche Anisotropien des π -Elektronensystems berücksichtigt, läßt eine Verschiebung von $\Delta\delta \approx 150$ pro Ladungseinheit erwarten. Experimentell fanden wir einen Wert $\Sigma\Delta\delta = 722$ (!) oder 180.5 pro Ladungseinheit; dieser Befund ist ein überzeugender Beweis dafür, daß die beobachtete Spezies tatsächlich ein vierfach geladenes System ist.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Corannulen-Tetraanions **2** in $[\text{D}_8]\text{THF}$ zeigt nur ein einziges Signal bei $\delta = 6.95$ (1: $\delta = 7.93$, in $[\text{D}_8]\text{THF}$). Diese chemische Verschiebung bei noch immer relativ tiefem Feld überrascht, wenn man die hohe Elektronendichte an den randständigen Methinkohlenstoffatomen bedenkt (siehe ^{13}C -NMR-Ergebnisse und Ladungsdichteberechnungen). In der Regel sind Protonen an anionischen Kohlenwasserstoff-C-Atomen stark abgeschirmt und absorbieren bei hohem Feld, z.B. beim Penta-dienyl-Anion bei durchschnittlich $\delta = 4$ ^[8]. Offenbar induziert das π -System des Corannulen-Tetraanions **2** einen (oder zwei) diamagnetischen Ringstrom, welcher die abschirmende Wirkung der vier negativen Ladungen wieder ausgleicht.

Ob diese „Annulen-im-Annulen“-Struktur **2** die beste Beschreibung des Tetraanions ist, bleibt noch offen. MNDO-Rechnungen, welche die Lithium-Ionen berücksichtigen^[2], ergeben ein globales Minimum, bei dem sich alle vier Lithium-Ionen auf der konvexen Seite des schalenförmigen Moleküls befinden, wobei sich jedes Lithium-Ion über einem anderen Benzolring befindet. Diese Struktur hat 1.1 Einheiten negativer Ladung an den fünf inneren Kohlenstoffatomen, 2.2 Ladungseinheiten an den zehn Methin- und 0.7 Ladungseinheiten an den fünf randständigen quartären Kohlenstoffatomen. Die fünf radialen C-C-Bindungen sind laut Berechnung 0.1–0.6 Å länger als die fünf Bindungen des inneren Rings, wie das für **2** auch zu erwarten ist. Eine theoretische Behandlung der übrigen reduzierten (und oxidierten) Spezies – auf hohem Niveau – wäre sehr wünschenswert^[9]. Aber schon aus den hier beschriebenen vorläufigen Ergebnissen ist erstens ersichtlich, daß sich das Corannulen **1** ohne Schwierigkeiten zum stabilen Tetraanion **2** reduzieren läßt und zweitens daß dieses Tetraanion beträchtliche negative Ladung sowohl an den inneren als auch den äußeren Kohlenstoffatomen trägt. Das Tetraanion kann daher als Molekül mit konzentrischen anionischen Ringen betrachtet werden.

Eingegangen am 24. August 1992 [Z 5531]

CAS-Registry-Nummern:
1, 5821-51-2; 2 · 4 Li⁺, 144467-82-3.

- [1] a) K. Müllen, *Chem. Rev.* **1984**, *84*, 603; b) M. Rabinovitz, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *146*, 99; c) B. C. Becker, W. Huber, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7803; d) W. Huber, K. Müllen, O. Wennerström, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 636; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 624.

- [2] Eine komplette Liste der berechneten Molekülorbitale des Corannulens wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Hückel-MO-Rechnungen ergeben ein doppelt degeneriertes LUMO mit $E = \alpha - 0.589 \beta$. MNDO-Rechnungen wurden nach der Methode von M. J. S. Dewar und W. Thiel (*J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899, 4907) durchgeführt. Thiels Parameter für Lithium (W. Thiel, *QCPE No. 38*, **1982**, 2, 63), die in der MOPAC-Version 6.0 enthalten sind (J. J. P. Steward, *QCPE No. 455*, **1990**), wurden angewendet.
- [3] F. Diederich, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 372; C. Krieger, F. Diederich, D. Schweitzer, H. A. Staab, *ibid.* **1979**, *91*, 733 bzw. **1979**, *18*, 699.
- [4] a) W. E. Barth, R. G. Lawton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 380; b) R. G. Lawton, W. E. Barth, *ibid.* **1971**, *93*, 1730; c) L. T. Scott, M. M. Hashemi, D. T. Meyer, H. B. Warren, *ibid.* **1991**, *113*, 7082; d) A. Borchardt, A. Fuchicello, K. V. Kilway, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *ibid.* **1992**, *114*, 1921.
- [5] Für das Corannulen-Radikalanion haben wir das gleiche ESR-Spektrum gemessen wie J. Janata, J. Gendell, C.-Y. Ling, W. E. Barth, L. Backes, H. B. Mark, Jr. und R. G. Lawton (*J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3056). Die stärker reduzierten paramagnetischen Spezies werden wir demnächst untersuchen.
- [6] Die Werte für $^3J_{\text{CH}}$ in benzenoiden Systemen sind typischerweise größer als für $^2J_{\text{CH}}$ und $^4J_{\text{CH}}$: P. E. Hanson, *Org. Magn. Reson.* **1978**, *215*; J. B. Stothers, *Carbon NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1972**, S. 358; G. C. Levy, G. N. Nelson, *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Wiley-Interscience, New York, **1972**, S. 103.
- [7] a) G. Fraenkel, R. E. Carter, A. MacLean, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5846; b) B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 937.
- [8] R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 205.
- [9] Ergebnisse von ab-initio-3-21G-Berechnungen, welche die Lithium-Ionen nicht berücksichtigen, lassen vermuten, daß auch das Tetraanion schalenförmig ist und daß sich über 75% seiner negativen Ladung an den fünfzehn randständigen Kohlenstoffatomen befinden. P. W. Rabideau, Louisiana State University, persönliche Mitteilung.

Wechselseitige Katalyse bei den CO-Austauschreaktionen neutraler und anionischer Cobaltcarbonyle**

Von Giuseppe Fachinetti* und Tiziana Funaioli

Carbonylsubstitutionen gelten als wichtiger Schritt bei vielen stöchiometrischen und katalytischen Prozessen mit Metallcarbonylen, und es besteht beträchtliches Interesse an Methoden, die die thermische Substitution von CO-Liganden erleichtern^[1]. So ist bekannt, daß $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, wie viele einkernige 18-Elektronen-Carbonylmetallate, z.B. $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$, $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$, $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, nicht mit markiertem CO oder mit Phosphanen reagiert^[2]. Vor wenigen Jahren wurde jedoch gezeigt, daß Alkalimetall-Gegenionen in Tetrahydrofuran (THF) die Substitution von CO-Liganden in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ beschleunigen^[3]; man erkannte daran die wichtige Rolle von Ionenpaarbildung und postulierte das Auftreten der 16-Elektronen-Spezies $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$. Die nun von uns vorgestellten Untersuchungen über die Faktoren, die die Labilität der CO-Liganden in $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bestimmen, zeigen jedoch, daß Ionenpaarbildung mit Alkalimetall-Gegenionen die thermische Dissoziation von CO-Liganden aus dem Carbonylmetallat bei Raumtemperatur nicht beschleunigt.

Liefe eine solche Dissoziation ab, so müßte bei $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in THF, wo sicher Ionenpaare vorliegen^[4], ein Austausch mit ^{13}CO zu beobachten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, wenn die Lösung vorher mit einem Reduktionsmittel behandelt wurde, um Fremdoxidantien zu zerstören. So wird durch Zugabe von 0.1 Äquivalenten des homogenen Reduktionsmittels $[\text{CoCp}_2]$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$) zu einer 0.02 M Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ die Austauschreak-

[*] Prof. Dr. G. Fachinetti, Dr. T. Funaioli
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale Università di Pisa
Via Risorgimento, 35, I-56106 Pisa (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) gefördert. Wir danken Dr. G. Fochi für hilfreiche Diskussionen.

tion zwischen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und gasförmigem ^{13}CO vollständig unterdrückt und durch Oxidation der Lösung mit so viel Sauerstoff, daß das zugegebene $[\text{CoCp}_2]$ zerstört wird, der CO-Austausch wieder ausgelöst: Bei Äquilibrierung der CO-Liganden von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ mit einer äquimolaren Menge ^{13}CO in THF bei Raumtemperatur erhält man nach 30 bis 90 min das in Abbildung 1 gezeigte IR-Spektrum. Daher

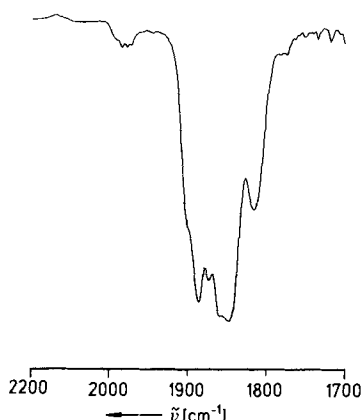
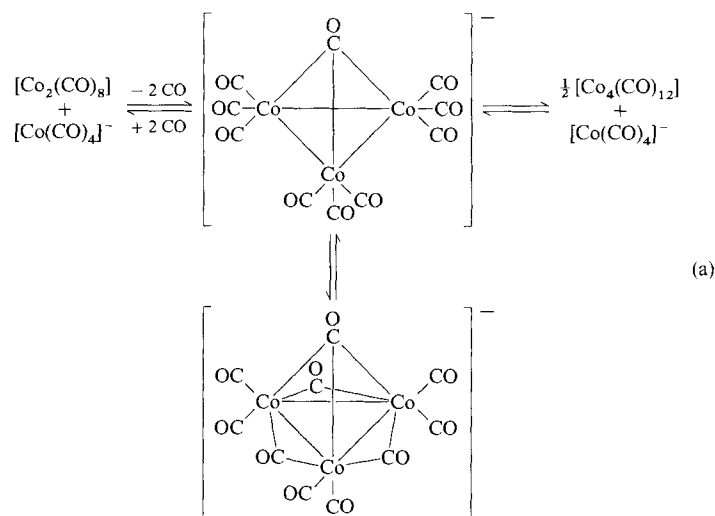


Abb. 1. IR-Spektrum einer Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (0.02 M) in THF unter ^{13}CO äquilibriert (Verhältnis $^{13}\text{CO}/\text{CO} = 1/1$).

könnte es sein, daß die früher beschriebenen schnellen Austauschreaktionen an $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit aciden Gegenionen in THF^[3a] auf eine von Sauerstoffspuren ausgelöste Reaktionsfolge zurückzuführen sind. Ionenpaarbildungen könnten in diesem Fall nur insofern eine Rolle spielen, daß die Luftempfindlichkeit von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ durch die Störung durch das polarisierende Kation erhöht wird^[4b]. Dies ist in Einklang damit, daß symmetrisches $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit PPN^+ ($\text{PPN}^+ = \text{Bis}(\text{triphenylphosphoranylid})\text{ammonium}$) als Gegenion nur langsam mit Luft reagiert und bei Substitutionsreaktionen inert ist.

Unsere Ergebnisse deuten darauf hin, daß CO-Austauschreaktionen an $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ die Folge einer chemischen Oxidation und damit ein Beispiel für Elektronentransferkatalyse (ETC) sind^[5]. Ein Radikalkettenmechanismus würde diese ETC erklären: Sauerstoffspuren reagieren mit durch Ionenpaarbildung aktiviertem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$; dabei entsteht möglicherweise das Intermediat $[\text{Co}(\text{CO})_4]^{\cdot}$, das wie andere 17-Elektronen-Metallcarbonyl-Radikale substitutionslabil sein sollte^[6]. Elektronische Stabilisierung des hypervalenten 19-Elektronen-Übergangszustands, der aus der Assoziation zwischen dem 17-Elektronen-Radikal und dem eintretenden Liganden entsteht, führt zu einem Reaktionsweg für die Substitution mit niedriger Aktivierungsenergie.

Ein alternativer Mechanismus für den elektronentransferkatalysierten CO-Austausch an $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bot sich an, als wir das Cluster-Anion $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ als Produkt der Reaktion zwischen ionenpaaraktiviertem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und Spuren von Sauerstoff fanden. Nach kurzem Kontakt einer 0.015 M Lösung von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Diethylether mit Luft zeigte sich die Bildung von $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ durch eine intensive Rotfärbung der Lösung ($\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$); darüber hinaus wies das IR-Spektrum der Lösung im Bereich der CO-Valenzschwingungen eine für $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ typische Bande bei 2006 cm^{-1} auf^[7]. Weiterhin wurde festgestellt, daß $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ an der schnellen Gleichgewichtsreaktion (a) beteiligt ist^[7, 8], und man beobachtete an diesem anionischen Cluster einen leichten Austausch der CO-Gruppen untereinander, der über ein schnelles Gleichgewicht zwischen terminalen und verbrückenden CO-Gruppen verläuft [siehe Gl.



(a))^[9]. Wir zogen daher in Betracht, daß $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ das Intermediat ist, das in einer Lösung, in der $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ oder $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ gemeinsam vorliegen, die CO-Liganden sowohl der neutralen als auch der anionischen Cobaltcarbonyle labilisiert.

Diese Hypothese verlangt, daß auch die CO-Liganden des bekanntermaßen inerten $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^[3a] durch katalytische Mengen $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ oder $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ aktiviert werden und umgekehrt katalytische Mengen von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Salzen die CO-Liganden neutraler Cobaltcarbonyle labilisieren. In der Tat fanden wir, daß katalytische Mengen $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in einer CO-Atmosphäre CO-Austauschreaktionen an $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ auslösen (Fall a), katalytische Mengen $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ unter Inertgas zum CO-Austausch zwischen $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{PPN}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ führen (Fall b) sowie umgekehrt katalytische Mengen $[\text{NaCo}(\text{CO})_4]$ den CO-Austausch zwischen $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und gasförmigem ^{13}CO (Fall c) sowie zwischen $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$ unter Inertgas (Fall d) beschleunigen.

Fall a: Bei $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, welches bekanntlich bei Raumtemperatur kein ^{13}CO einbaut^[3a], tritt nach Zugabe von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ zu einer 0.016 M Lösung in THF (Molverhältnis 1:0.05) ein schneller CO-Austausch ein: Wenn man die Cobalt-gebundenen CO-Liganden mit einer äquimolaren Menge gasförmigem ^{13}CO äquilibriert, erhält man nach 15 min ein IR-Spektrum wie das in Abbildung 2 als durchgezogene Linie gezeigte.

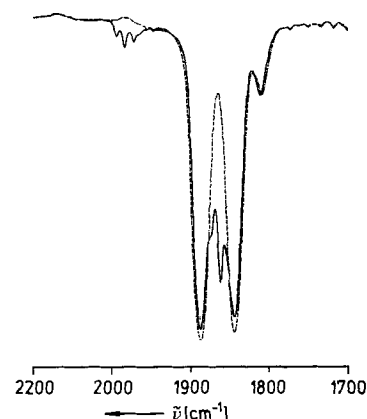


Abb. 2. IR-Spektren einer Lösung von $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{PPN}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ in THF (jeweils 0.08 M) vor (gestrichelt) und nach Zugabe einer katalytischen Menge $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (durchgezogen).

Fall b: Unter Argon ist bei einer je 0.08 M Lösung von $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{PPN}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ in THF kein CO-Austausch zu beobachten; das IR-Spektrum bleibt im Bereich der CO-Valenzschwingungen über Stunden unverändert (Abb. 2, gestrichelt) und zeigt zwei starke Banden bei 1887 und 1842 cm^{-1} , die durch das Kation nicht gestörtem $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ bzw. $[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]^-$ entsprechen. Eine schwache Absorption bei 1808 cm^{-1} tritt zusammen mit der Bande bei 1842 cm^{-1} auf und ist wahrscheinlich auf als Verunreinigung vorliegendes $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ zurückzuführen. Gibt man jedoch 0.01 Äquivalente $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ zu dieser Lösung aus $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{PPN}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$, erhält man sofort das in Abbildung 2 als durchgezogene Linie dargestellte IR-Spektrum, das einen vollständigen CO-Austausch zeigt.

Fall c: Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Brown et al.^[10] fanden wir, daß der CO-Austausch bei $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/^{13}\text{CO}$ sogar in Abwesenheit von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ eintritt; Zugabe von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ in Et_2O bei 0°C beschleunigt diese Reaktion jedoch: IR-spektroskopisch (Abb. 3) läßt sich verfolgen, daß die Gleichgewichtseinstellung bei einer 0.013 M Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ in Et_2O mit ^{13}CO bei Atmosphärendruck 50 min dauert, während nach Zugabe von 0.1 Äquivalenten $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ zu dieser Lösung innerhalb von 10 min kompletter Austausch eintritt.

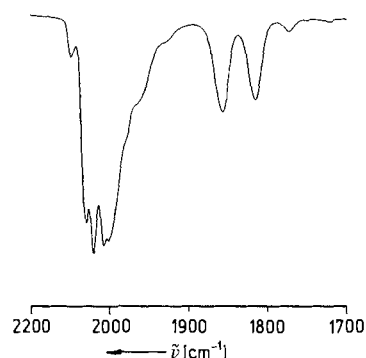


Abb. 3. IR-Spektrum einer Lösung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (0.013 M) in Et_2O unter ^{13}CO äquilibriert (Verhältnis $^{13}\text{CO}/\text{CO} = 1/1$).

Fall d: Unter Argon beobachtet man bei einer je 0.008 M Lösung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$ in Et_2O keinen CO-Austausch in dem durch das nachfolgende Experiment zur Katalyse mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ festgelegten Zeitrahmen. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur ist das IR-Spektrum im Bereich der CO-Valenzschwingungen immer noch eine Überlagerung der Spektren von jeweils isotenreinem $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$ (Abb. 4a). Das unmittelbar nach Zugabe von $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ (Molverhältnis 1:20) aufgenommene IR-Spektrum zeigt jedoch, daß die durch $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ katalysierte Austauschreaktion außerordentlich schnell abgelaufen ist (Abb. 4b).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sprechen dafür, daß CO-Austauschreaktionen an $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ elektronentransferkatalysierte Reaktionen sind, die durch Sauerstoffspuren eingeleitet werden können. Während bei anderen oxidativ induzierten CO-Substitutionen an Metallocarbonylen gezeigt wurde, daß ein Radikalkettenmechanismus vorliegt^[5], wird hier ein Redox-Kondensations-Mechanismus vorgeschlagen. Tatsächlich wurde eine Redox-Kondensation zwischen neutralen, durch Oxidation von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ entstandenen Cobaltcarbonylen und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ beobachtet^[7] [Gl. (a)]; diese erklärt die wechselseitige Katalyse bei der jeweiligen CO-Austauschreaktion. Darüber hinaus kann ein auf $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ basierender Radikalkettenmechanismus den äußerst schnellen CO-Austausch unter Inertgas (Fälle b und

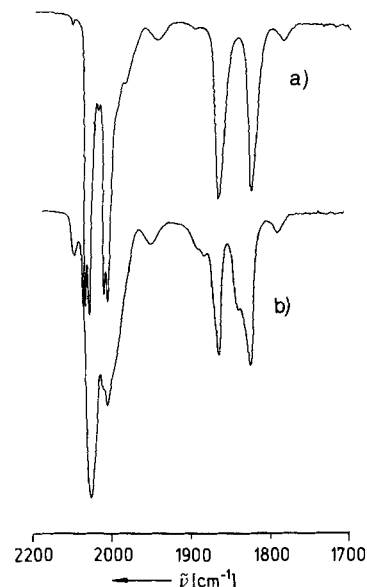


Abb. 4. a) IR-Spektren einer Lösung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$ (jeweils 0.008 M) in Et_2O a) vor, b) nach Zugabe einer katalytischen Menge $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$.

d) im Vergleich zum relativ geringen katalytischen Effekt unter CO (Fälle a und c) nicht erklären. Vielmehr kann man die durch den freien eintretenden CO-Liganden verursachte Verlangsamung des wechselseitig katalysierten CO-Austausches sowohl bei neutralen als auch bei anionischen Cobaltcarbonylen verstehen, wenn man $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$ als Intermediat annimmt. Seine Konzentration im stationären Zustand in einer $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Lösung hängt in der Tat vom CO-Partialdruck ab^[7]. Abgesehen von den Überlegungen zum Reaktionsmechanismus, die noch weiter vertieft werden müssen, zeigt diese Arbeit, daß die fundamentale Eigenschaft sowohl von neutralen als auch von anionischen Cobaltcarbonylen, nämlich die Labilität der CO-Liganden, in enormen Maße durch die Anwesenheit von Komplexen der jeweils anderen Klasse beeinflusst wird.

Diese Beobachtungen sind von allgemeiner Bedeutung, da erstens $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, das bei Disproportionierungen gebildet wird, immer zusammen mit neutralen Carbonylen auftritt, es sei denn, man arbeitet in Kohlenwasserstoffen und unter genau kontrollierten Bedingungen, und zweitens neutrale Cobaltcarbonyle durch Oxidation von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ entstehen können.

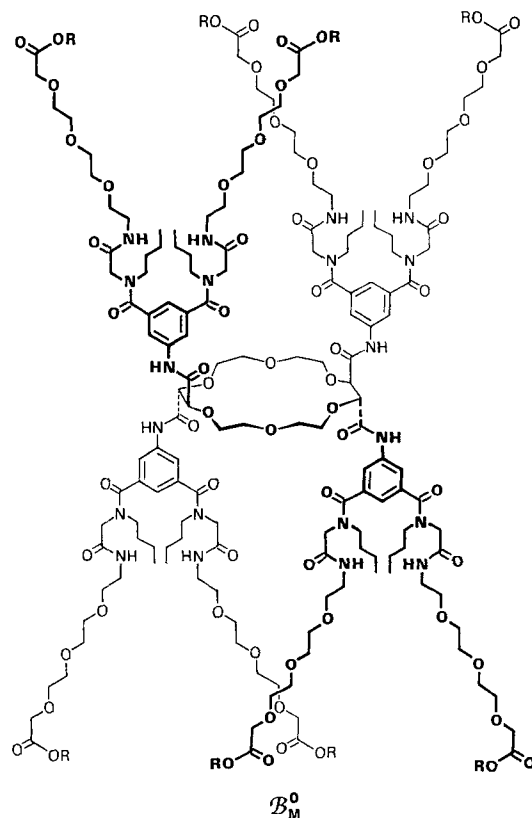
Experimentelles

78 mg (0.40 mmol) festes $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ wurden unter Argon in einem geschlossenen 150 mL-Gefäß zu 20 mL einer blaßroten Lösung von $[\text{CoCp}_2]$ (0.002 M) in THF gegeben. Durch ein Gummiseptum wurden 38 mL (1.6 mmol) ^{13}CO (Isotopenreinheit 99%, MSD Isotopes) in den Raum über der Lösung gegeben. Die Lösung wurde dann gerührt, und nach 24 h wurde eine Probe für die IR-spektroskopische Untersuchung entnommen. Danach wurden 3 mL Luft zugegeben und weitere Proben nach 15, 30, 60 und 90 min entnommen. Der CO-Austausch bei $\text{PPN}[\text{Co}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ wurde in ähnlicher Weise untersucht. $\text{Na}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ wurde nach der Hieberischen Cyanid-Methode^[11] hergestellt. Das Produkt wurde nach Sättigung der wäßrigen Lösung mit NaCl und Extraktion mit Et_2O als analytisch reiner Feststoff isoliert. Der Extrakt wurde dazu mit Na_2SO_4 von Wasser befreit und schließlich zur Trockene eingengt. Die Ausbeuten lagen in der Regel bei 60% bezogen auf das eingesetzte ^{13}CO . $\text{PPN}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ wurde durch eine Metathesereaktion zwischen PPNCl und $\text{Na}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

$[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$: Zu einer Suspension von 480 mg (2.42 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(^{13}\text{CO})_4]$ in 100 mL *n*-Hexan wurden 60 mL (2.50 mmol) HCl durch ein Gummiseptum gegeben. Die Suspension wurde 24 h bei 50°C gerührt und dann 3 h unter Rückfluß erhitzt. Feste Verunreinigungen wurden abfiltriert und $[\text{Co}_4(^{13}\text{CO})_{12}]$ wurde in Form schwarzer Kristalle nach Abkühlen der Mutterlauge auf -20°C isoliert (210 mg; Ausbeute: 60%).

Eingegangen am 19. Juni 1992 [Z 5419]

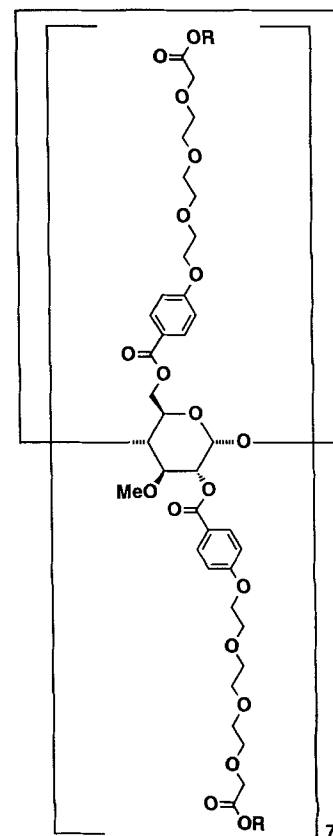
- [1] J. P. Collmann, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Book, Mill Valley, CA, USA, 1987, Kap. 4, zit. Lit.
- [2] a) R. D. W. Kemmitt, D. R. Russel in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abels), Pergamon Press, Oxford, 1982; b) A. Davison, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* 1971, 31, 239; c) W. Hieber, K. Wollmann, *Chem. Ber.* 1962, 95, 1552; d) P. A. Bellus, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6020.
- [3] a) F. Ungvary, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6848; b) F. Ungvary, J. Gallucci, A. Wojcicki, *Organometallics* 1991, 10, 3053.
- [4] a) D. P. Schussler, W. R. Robinson, W. F. Edgell, *Inorg. Chem.* 1974, 13, 153; b) M. Y. Darensbourg, *Prog. Inorg. Chem.* 1985, 33, 221.
- [5] T. Graaf, R. M. J. Hofstra, P. G. M. Schilder, M. Rijkhoff, D. J. Stufkens, J. G. M. Linden, *Organometallics* 1991, 10, 3668, zit. Lit.
- [6] M. J. Therien, W. C. Troglor, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 4942.
- [7] G. Fachinetti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 396.
- [8] G. Fachinetti, T. Funaioli, M. Marcucci, *J. Organomet. Chem.* 1988, 353, 393.
- [9] H.-N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* 1980, 92, 411; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 404.
- [10] M. Absi-Halabi, J. D. Atwood, N. P. Forbus, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 6248.
- [11] W. Hieber, C. Bartenstein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1954, 276, 1.



Auf dem Weg zu künstlichen Ionenkanälen: Transport von Alkalimetall-Ionen durch Liposomenmembranen über Bukettmoleküle**

Von Marko J. Pregel, Ludovic Jullien und Jean-Marie Lehn*

Der Transport von Ionen durch Membranen ist für lebende Systeme von essentieller Bedeutung und spielt z.B. beim Energiestoffwechsel und bei der Erregung von Nerven und Muskeln eine entscheidende Rolle^[1]. Dieser Transport kann entweder über diffundierende Trägermoleküle (Shuttlemechanismus) oder durch membrandurchdringende Kanäle erfolgen (Kanalmechanismus)^[2]. In der supramolekularen Chemie werden Prozesse mit freien Trägermolekülen bereits seit einigen Jahren intensiv untersucht^[3]. In jüngerer Zeit richtete sich das Augenmerk verstärkt auf Design, Synthese und Wirkungsweise von molekularen Anordnungen, die Ionen über einen Kanalmechanismus durch Membranen hindurch transportieren können^[4]. Im wesentlichen wurden dabei bisher zwei Strategien verfolgt: 1) Bildung einer Pore durch Aggregation monomerer Transmembranspezies, d.h. Nachahmung der Wirkungsweise des natürlich vorkommenden Kanalproteins Alamethicin^[5]; 2) Verwendung von Molekülen mit kanalartiger Struktur wie beim natürlichen Gramicidin-Kanal. Der hier vorgestellte „Bukett-Weg“ zu künstlichen Ionenkanälen gehört zur zweiten Kategorie und geht von makrocyclischen Verbindungen aus, auf die Poly(oxyethylen)- oder Polymethylenketten mit geladenen Endgruppen aufgepfropft sind. In früheren Arbeiten haben wir bereits über Entwurf und Synthese zweier Klassen solcher Bukettmoleküle^[6] berichtet, wobei die eine sich von einem makrocyclischen Kern (B_M), die andere von einem β -Cyclodextrin (B_{CD}) ableitet (Schema 1). Wir berichten jetzt über vorläufige Untersuchungen, die zeigen, daß diese Bukettmo-



Schema 1. Strukturen von Bukettmolekülen mit einer zentralen makrocyclischen Polyether- (oben; B_M^O , R = Na) bzw. Cyclodextrineinheit (unten; B_{CD}^O , R = H) und Poly(oxyethylen)seitenketten. Analogverbindungen mit Polymethylenseitenketten (B_M^C und B_{CD}^C) wurden ebenfalls synthetisiert und untersucht.

[*] Prof. Dr. J.-M. Lehn, Dr. M. J. Pregel, Dr. L. Jullien
Laboratoire de Chimie des Interactions Moléculaires (UPR 285)
Collège de France
11, place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris (Frankreich)

[**] Wir danken Dr. Josette Canceill für die Synthese einiger der hier verwendeten Verbindungen. M. J. P. dankt dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für ein Nato-Science-Stipendium.

leküle in Doppelschichtmembranen als Ionentransportvermittler wirken.