

- [5] S. Fang, M.-S. Lee, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6727–6731.
- [6] Singulett-*m*-Phenylenbis(10-phenothiazinyl)-Kation: K. Okada, T. Imakura, M. Oda, H. Murai, M. Baumgarten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3047–3048.
- [7] Singulett-2,6-Pyridindiylibis(trimethylenemethan): A. P. West, Jr., S. K. Silverman, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1452–1463.
- [8] Eine Verkürzung der C-N-Bindung im  $\alpha$ -Nitrodiphenylmethan, das mit dem *aci*-Nitrotautomer im Gleichgewicht steht, fanden: H. Bock, R. Dienelt, H. Schödel, Z. Havlas, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1826–1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1758–1760.
- [9] B. Bleaney, D. K. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, *214*, 451–465.
- [10] Ein ähnliches *p*-Phenylenbis(aminoxyl)-Diradikal, mit zwei sperrigen *tert*-Butylgruppen in den 2,5-Positionen und einem Torsionswinkel zwischen der Aminoxylgruppe und dem Benzolring von  $107.9^\circ$ , wurde kürzlich beschrieben, und es konnte gezeigt werden, daß im Festkörper der Singulett-Grundzustand im Vergleich mit dem Triplett-Zustand um  $316 \text{ cal mol}^{-1}$  stabiler ist: R. Chiarelli, S. Gambarelli, A. Rassat, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, *108*, 455–478.
- [11] Die Herstellung analoger *p*-Benzochinondiimin-*N,N'*-dioxid-Derivate durch Oxidation der entsprechenden Amine und Imine mit Perbenzoësäure wurde bereits beschrieben: a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2295–2299; c) A. R. Forrester, R. H. Thomson, G. R. Luckhurst, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 1311–1315.
- [12] a) E. Müller, E. Hertel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1944**, 555, 157–186; b) E. Müller, H. Neuhoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1939**, *72*, 2063–2075. Kürzlich wurde von Rebmann et al. beschrieben, daß in Bisaryloxy-Verbindungen, die in den *para*-Positionen verlängert sind, die Triplett-Zustände thermisch populiert werden können, wenn der dazwischenliegende *p*-Phenylenring sterisch verzerrt ist und sich nicht in  $\pi$ -Konjugation mit den beiden entständigen Aryloxygruppen befindet: A. Rebmann, J. Zhou, P. Schuler, A. Rieker, H. R. Stegmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 1615–1617.
- [13] S. Nakazono, N. Koga, H. Iwamura, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] H. Bock, C. Arad, C. Näther, I. Göbel, A. John, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1391–1399.
- [15] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101233“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Rhodium- und Iridium-Pyrazolatblau\*\*

Cristina Tejel, Miguel A. Ciriano,\* José A. López, Fernando J. Lahoz und Luis A. Oro\*

Seit ihrer ersten Beschreibung im Jahr 1908 wurden große Fortschritte<sup>[1]</sup> bei der Erforschung der faszinierenden Platinblau-Verbindungen gemacht. Diese kationischen Komplexe enthalten im allgemeinen eine Kette aus vier Platinatomen

[\*] Dr. M. A. Ciriano, Prof. L. A. Oro, Dr. C. Tejel, Dr. J. A. López, Dr. F. J. Lahoz  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza-C.S.I.C., Facultad de Ciencias  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+34) 76-761143  
E-mail: oro@posta.unizar.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT) gefördert (Projekte PB95-221-C1 und PB94-1186).

unterschiedlicher Wertigkeiten, innerhalb derer Metall-Metall-Wechselwirkungen auftreten; weiterhin weisen sie Antitumoraktivität auf.<sup>[2]</sup> Die vierkernige Kette wird durch eine nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung zwischen zwei zweikernigen Komplexen zusammengehalten. Diese sind immer in einer Fläche-auf-Fläche-Anordnung über zwei Liganden mit einer N-C-O-Gruppe (z.B. 2-Pyridonat und verwandte Liganden; N ist hierbei ein endocyclisches Stickstoffatom) verknüpft, die sich in Kopf-an-Kopf-Anordnung zueinander befinden. Diese Konfiguration führt zu zwei unterschiedlichen Platinzentren: Die einen sind O,O-, die anderen N,N-koordiniert. Bemerkenswert ist, daß die nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung immer zwischen den beiden O,O-koordinierten Pt-Atomen, also den sterisch weniger gehinderten Zentren, gebildet wird. Eine Bindung zwischen den beiden zweikernigen Einheiten über die N,N-koordinierten Platinatome ist nie gefunden worden. Matsumoto und Mitarbeiter haben berichtet,<sup>[2]</sup> daß die Synthesevorschriften für einige Blau-Verbindungen mit Antitumoraktivität nicht reproduzierbar sind.

Im Unterschied dazu sind die entsprechenden kationischen Verbindungen der benachbarten Metalle Gold und Iridium selten<sup>[3]</sup> bzw. unbekannt. Dagegen wurde über mehrere oligomere gemischvalente Rhodiumkomplexe<sup>[4a]</sup> auf der Basis elektronenspektroskopischer Untersuchungen von Lösungen berichtet, aber nur in wenigen Fällen erfolgte eine vollständige Charakterisierung.<sup>[5]</sup> In einem engen Zusammenhang damit steht eine schon früher von Gray und Mitarbeitern<sup>[4b]</sup> vorhergesagte und von Mann et al.<sup>[5b]</sup> als gemischvalente Verbindung bestätigte, intensiv gefärbte  $[\text{Rh}_4]^{6+}$ -Spezies. In allen Fällen sind die Koordinationsebenen in der Metallatomkette nahezu parallel, was der sterisch günstigsten Anordnung für die Bildung von Oligomeren entspricht, und auch hier sind die Ausgangsspezies zweikernige Komplexe mit Fläche-auf-Fläche-Anordnung oder auch einkernige Verbindungen. Hier beschreiben wir eine einfache und reproduzierbare Reaktion, die zur Bildung von neuartigen vierkernigen Iridium- und Rhodiumblau-Verbindungen aus offenen zweikernigen Pyrazolat(pz)-Komplexen führt.

Durch Mischen äquimolarer Mengen der kürzlich beschriebenen<sup>[6]</sup> gelben Komplexe  $[(\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CN}t\text{Bu})_2)_2]$  **1** und  $[(\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CN}t\text{Bu})_2)(\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)_2$  **2** wird eine blaue, EPR-inaktive Lösung erhalten, aus der Kristalle des neuen vierkernigen Rhodiumblau-Komplexes  $[(\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CN}t\text{Bu})_2)_2](\text{PF}_6)_2$  **3** isoliert wurden (Abb. 1). Alternativ kann der Komplex **3** durch Oxidieren von **1** mit  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$  (Molverhältnis 1:1) in Acetonitril und Umkristallisieren aus Aceton/Diethylether erhalten werden.

Die durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelte Kristallstruktur von **3** wird von vierkernigen Kationen zusammen mit  $\text{PF}_6^-$ -Anionen und Lösungsmittelmolekülen gebildet.<sup>[7]</sup> Jeder vierkernige Komplex besteht aus zwei Pyrazolat-verbrückten zweikernigen  $[(\text{CN}t\text{Bu})_2\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}(\text{CN}t\text{Bu})_2]$ -Einheiten, die durch eine nichtverbrückte Metall-Metall-Bindung (2.713(4) Å) verbunden sind. Die zweikernigen Einheiten weisen die übliche Boot-Konformation für die  $\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2\text{Rh}$ -Gruppe auf,<sup>[6]</sup> mit Torsionswinkeln von 49.4(9) und 48.2(8)° zwischen den beiden Rhodium-Koordinationsebenen und

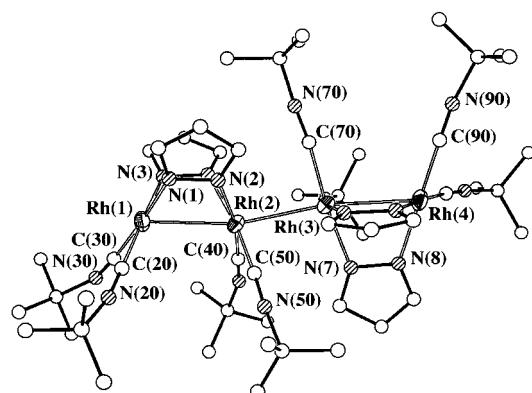
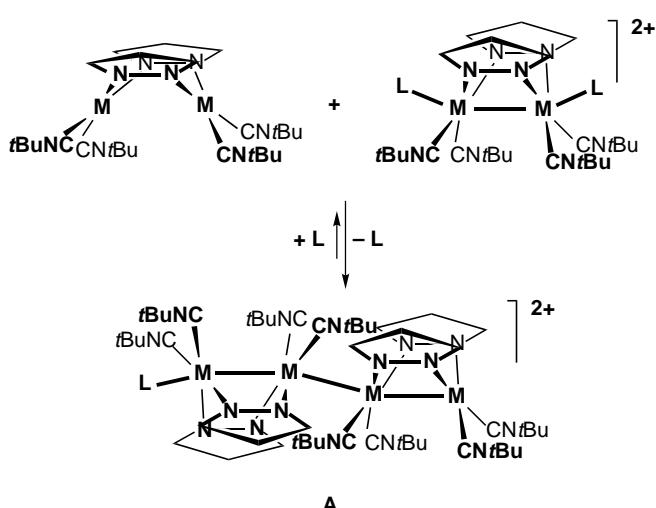


Abb. 1. Molekülstruktur des Kations des vierkernigen Komplexes  $[[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2]_4](\text{PF}_6)_2$  **3**. Für fehlgeordnete Liganden wurde nur eine mögliche Besetzung dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [ $^\circ$ ]: Rh(1)-Rh(2) 2.721(4), Rh(2)-Rh(3) 2.713(4), Rh(3)-Rh(4) 2.723(4), Rh-N 1.99(3)–2.13(3), Rh-C 1.84(3)–1.97(4); Rh(1)-Rh(2)-Rh(3) 165.51(14), Rh(2)-Rh(3)-Rh(4) 167.17(15), Rh-C-N 172(3)–179(3), C-N-C 159(4)–176(4).

Rh-Rh-Bindungslängen von 2.721 und 2.723(4) Å. Interessant ist, daß die beiden zweikernigen Einheiten zueinander in einer gestaffelten Konformation angeordnet sind (N(4)-Rh(2)-Rh(3)-N(5)-Torsionswinkel 137(1) $^\circ$ ), wodurch die Annäherung der beiden Metallatome und damit die Bildung der Rh(2)-Rh(3)-Bindung ohne Verbrückung möglich wird. In dieser Struktur liegen die drei Metall-Metall-Bindungen in einer nahezu linearen Anordnung mit Intermetall-Bindungswinkeln von 165.5(2) und 167.2(2) $^\circ$  vor, ähnlich jenen, die für die tetrameren Platinblau-Verbindungen  $[(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]^{5+}$  (164.81 und 165.02(5) $^\circ$ ) und  $[(\text{en})\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_2\text{Pt}(\text{en})]^{5+}$  (164.33(3) $^\circ$ ) gefunden wurden<sup>[8]</sup> (en = Ethylendiamin). Zudem liegt im verwandten gemischtvalenten Kation  $[\text{Rh}^{\text{II}}_2\text{Rh}^{\text{I}}(\text{s-pqdi})_4(\text{pqdi})_2]^{+[\text{sc}]}$  (s-pqdi = 9,10-Phenanthrosemichinondiimin, pqdi = 9,10-Phenanthrochinnondiimin) eine nichtverbrückte dreikernige Metallatomkette mit sehr ähnlichen Intermetall-Abständen vor (durchschnittlich 2.754(2) Å), obwohl in diesem Fall die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den chelatisierenden Hilfsliganden zu einer ekliptischen Konformation der quadratisch-planaren Umgebung der Metallatome führen.

Interessanterweise ergeben NMR-Studien, daß sich beim Mischen der Rhodium(I)- und Rhodium(II)-Komplexe **1** bzw. **2** ein (auf der NMR-Zeitskala) rasches Gleichgewicht zwischen ihnen und der kationischen vierkernigen Spezies **A** bildet, bei der ein zusätzlicher Acetonitril-Ligand an einer axialen Position koordiniert ist (Schema 1). So liefert eine konzentrierte und gekühlte, blaue Lösung in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  im  $^{13}\text{C}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum vier Signale für die C3- und C5-Atome und zwei Signale für die C4-Atome der Pyrazolat-Liganden, was mit Verbindung **A** in Einklang ist. Jedoch weist das NOESY-NMR-Spektrum auf einen Austausch aller Isocyanid- und Pyrazolat-Liganden hin, und erwartungsgemäß sind diese in einer verdünnten blauen Lösung äquivalent. Dementsprechend treten bei Raumtemperatur im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum drei gemittelte Signale auf, zwei für die Pyrazolat- und eins für die Isocyanid-Liganden. Der sehr große Einfluß der Konzentration auf die Austauschgeschwindigkeit unterstützt



Schema 1. Postulierte chemische Reaktion für die Bildung der vierkernigen Addukte **A**. L = Acetonitril, M = Rh, Ir.

die Annahme eines intermolekularen Prozesses, und der Austausch ist mit dem vorgeschlagenen chemischen Gleichgewicht im Einklang (Schema 1). Im Unterschied zum beschriebenen Zerfall von  $[[\text{Rh}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_{1.5}]_\infty$  in Spezies mit definierter Valenz beim Auflösen<sup>[5a]</sup> ist es bemerkenswert, daß in unserem Beispiel die Tetrarhodium-Kette in den blauen Lösungen erhalten bleibt. Die Bildung des ungewöhnlichen Addukts **A** sollte aus der Labilität der Nitrit-Liganden in **2** sowie aus dem nucleophilen Charakter der Rh-Zentren in **1** herrühren. Zudem entsteht die Tetrarhodium-Kette in einer Redox-Kondensations-Reaktion, so daß jedes der vier Metallatome eine formale Oxidationszahl von 1.5 besitzt. Die Delokalisierung der Metall-Metall-Bindung durch die viergliedrige Metallatomkette würde eine Erklärung für die intensiven Farben liefern. Das Einbringen eines Liganden (Acetonitril oder ein Lösungsmittelmolekül) an der freien axialen Position würde die nichtverbrückte Rh-Rh-Bindung spalten, was den zweikernigen Ausgangskomplex wiederherstellt. Allerdings sollte ein interner Elektronentransfer in der Tetrametallatom-Kette, der durch die Metall-Metall-Bindung delokalisiert ist, bei der Spaltung dazu führen, daß  $[[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2]_2]$  und  $[[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2](\text{NCMe})_2](\text{PF}_6)_2$  sich ineinander umwandeln, so wie es für den fluktuierenden Vorgang beobachtet wird.

Die Zugabe von Iodid zu den blauen Lösungen führt zu einer gelben, äquimolaren Mischung von **1** und  $[[\text{Rh}(\mu\text{-pz})(\text{I})(\text{CNtBu})_2]_2]$ , aus der die Tetrametallatom-Kette nicht wieder entsteht. Somit wird mindestens ein labiler, zur Metall-Metall-Bindung im Rh(II)-Komplex *trans*-ständiger Ligand benötigt, um die beschriebene Kondensation zu bewirken.

In gleicher Weise können schöne purpurfarbene, EPR-inaktive Lösungen durch Mischen der Iridiumkomplexe  $[[\text{Ir}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2]_2]$  **4** und  $[[\text{Ir}(\mu\text{-pz})(\text{CNtBu})_2(\text{NCMe})]_2](\text{PF}_6)_2$  **5** erhalten werden. Die spektroskopischen Eigenschaften der blauen Rh- und der purpurfarbenen Ir-Komplexe in Lösung sind ähnlich. So treten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der letztgenannten sogar bei niedriger Temperatur drei gemittelte Signale für die Pyrazolat- und Isocyanid-Liganden auf, was für eine höhere Austauschgeschwindigkeit spricht als bei den

ersten. Zudem sind die purpurfarbenen Lösungen extrem luft- und lichtempfindlich. In Analogie zu den Rh-Spezies können die purpurfarbenen Ir-Komplexe auch durch Oxidation von **4** mit  $[\text{FeCp}_2]\text{PF}_6$  (Molverhältnis 1:1) in Acetonitril erhalten werden. Die Oxidation von **4** mit Iod (Molverhältnis 1:0.5) ergab einen roten Neutralkomplex  $\{(\text{CN}t\text{Bu})_2(\text{I})\text{-Ir}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}_2$  **6**, der eine Tetrairidium-Kette aufweist, ähnlich der in  $\{(\text{Rh}(\mu\text{-pz})_2(\text{CN}t\text{Bu})_2)_4\}^{2+}$ . In der Tat ist die Molekülstruktur von **6** (Abb. 2)<sup>[9]</sup> analog zu der des

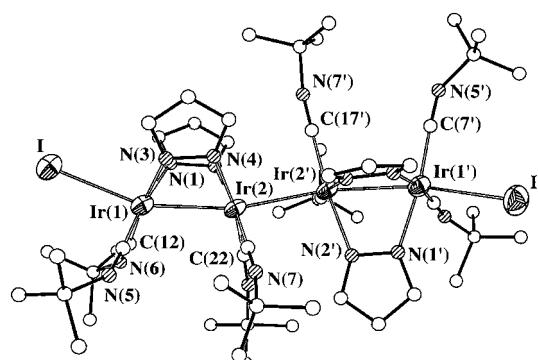


Abb. 2. Molekülstruktur des vierkernigen Iridiumkomplexes  $\{(\text{CN}t\text{Bu})_2(\text{I})\text{-Ir}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CN}t\text{Bu})_2\}_2$  **6**. Für die fehlgeordneten  $\text{CN}t\text{Bu}$ -Liganden wurde nur eine mögliche Besetzung dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]:  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(2)$  2.7268(8),  $\text{Ir}(2)\text{-Ir}(2')$  2.8037(10),  $\text{Ir}(1)\text{-I}$  2.8907(10),  $\text{Ir}(1)\text{-N}(1)$  2.081(8),  $\text{Ir}(1)\text{-N}(3)$  2.058(8),  $\text{Ir}(2)\text{-N}(2)$  2.109(7),  $\text{Ir}(2)\text{-N}(4)$  2.099(7),  $\text{Ir}\text{-C}$  1.870(9)–1.896(8);  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(2)\text{-Ir}(2')$  166.57(2),  $\text{I-Ir}(1)\text{-Ir}(2)$  159.04(3),  $\text{Ir-C-N}$  172.1(12)–178.8(9),  $\text{C-N-C}$  147.3(11)–170.2(12). Die mit einem Strich versehenen Atome sind über die Symmetrieeoperation  $2-x, y, 1/2-z$  verwandt.

kationischen Rh-Komplexes **3**, enthält aber zwei zusätzliche Iodatome, die an die terminalen Metallzentren gebunden sind. Die meisten geometrischen Daten sind für beide Strukturen ähnlich: gestaffelte Konformation der zweikernigen  $(\text{CN}t\text{Bu})_2\text{Ir}(\mu\text{-pz})_2\text{Ir}(\text{CN}t\text{Bu})_2$ -Einheiten ( $131.0(3)^\circ$ ), parallele Anordnung der internen Metall-Koordinationsebenen ( $6.8(3)^\circ$ ) und nahezu lineare Anordnung der Metallatomkette ( $166.56(2)^\circ$ ). Die terminalen Iodid-Liganden beeinflussen jedoch stark den Metall-Metall-Abstand. Während der Pyrazolat-verbrückte  $\text{Ir}(1)\text{-Ir}(2)$ -Bindungsabstand von 2.7268(7) Å mit dem für **3** gefundenen Wert (2.722(4) Å) übereinstimmt, ist der interne Ir-Ir-Abstand ohne Verbrückung auf 2.8038(8) Å verlängert. Diese Situation wurde auch für den verwandten Komplex  $\{(\text{CO})_2(\text{I})\text{Ir}(\mu\text{-btzt})_2\text{Ir}(\text{CO})_2\}_2$  (btzt = Benzothiazol-2-thiolat) berichtet,<sup>[10]</sup> der eine Fläche-auf-Fläche-Anordnung der Koordinationsebenen in einer Kopf-Kopf-Konfiguration aufweist und bei dem die Intermetall-Abstände 2.731(2) (ligandenverbrückt) und 2.828(2) Å (nichtverbrückt) betragen.

Eine Extended-Hückel-molecular-orbital(EHMO)-Rechnung<sup>[11]</sup> stützt die angenommene Stabilisierung der nichtverbrückten Metall-Metall-Bindungen und damit die Bildung der vierkernigen blauen Komplexe. Abbildung 3 zeigt ein qualitatives MO-Diagramm der Metall-Metall-Bindung, das aus der Wechselwirkung von zwei zweikernigen  $d^7-d^7$ - und  $d^8-d^8$ -Fragmenten unter der Annahme der für **3** bestimmten Geometrie berechnet wurde. Die gemischtsvalente Konden-

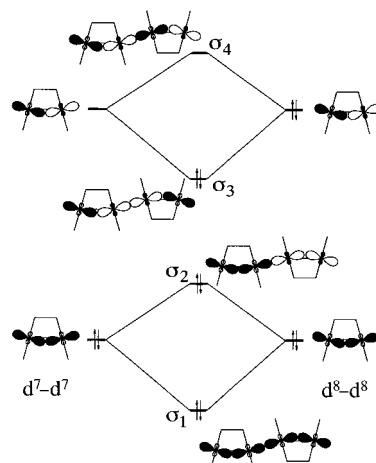


Abb. 3. Qualitatives Fragment-MO-Diagramm für die Metall-Metall-Bindung.

sation führt zu nichtganzzahligen Oxidationszahlen für alle Metallzentren. Das teilweise Füllen der Grenzorbitale  $\sigma_3$  und  $\sigma_4$  erscheint für die Stabilisierung dieser vierkernigen Komplexe unverzichtbar, wie für die Platinblau-Verbindungen bewiesen werden konnte, bei denen die Molekülorbitale vollständig ( $\sigma_3$ ) oder teilweise ( $\sigma_4$ ) besetzt sind.<sup>[12]</sup>

Tetrametallatom-Ketten von Rhodium und Iridium mit nichtverbrückten Metall-Metall-Bindungen und Oxidationsstufen mit nichtganzzahligen Werten wurden hier analog zu den Platinblau-Verbindungen erhalten. Diese Ketten sind stabil genug, um als solche in Lösung beständig zu sein, und werden gebildet, obwohl die zweikernigen Ausgangskomplexe nicht die günstigsten sterischen Voraussetzungen für die Bildung nichtverbrückter Metall-Metall-Bindungen bieten. Um die vierkernige Kette zu erhalten, findet eine bemerkenswerte Verzerrung der Koordinationssphären der inneren Metallatome statt. Dieser Befund spricht für die große Bedeutung der elektronischen im Vergleich zu den sterischen Effekten bei der Bildung dieser Rhodiumblau- und Iridiumblau-Verbindungen.

Eingegangen am 7. Januar 1998 [Z11333]

**Stichwörter:** C-Liganden • Iridium • Metall-Metall-Bindungen • N-Liganden • Rhodium

- [1] a) K. A. Hofmann, G. Bugge, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1908**, *41*, 312; b) K. Matsumoto, K. Dakai, K. Nishio, Y. Tokisue, R. Ito, T. Nishide, Y. Shichi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8110, zit. Lit.
- [2] J. Matsunami, U. Hiroshi, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 202.
- [3] a) M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, *Organometallics* **1994**, *13*, 2508; b) R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, J. Jiménez, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 190; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 198.
- [4] a) Übersichtsartikel: M. O. Albers, D. J. Robinson, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *69*, 127; b) I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7252.
- [5] a) G. M. Finniss, E. Canadell, C. Campana, K. R. Dunbar, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2946; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2772; b) K. R. Mann, M. J. DiPietro, T. P. Gill, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3965; c) S.-S. Chern, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1645.
- [6] a) C. Tejel, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Organometallics* **1997**, *16*, 4178; b) C. Tejel, J. M. Villoro, M. A.

- Ciriano, J. A. López, E. Eguízabal, F. J. Lahoz, V. I. Bakhmutov, L. A. Oro, *ibid.* **1996**, *15*, 2967.
- [7] a) Kristallstrukturdaten für **3**:  $C_{52}H_{84}F_{12}N_{16}P_2Rh_4 \cdot C_4H_{10}O \cdot 0.5C_3H_6O$ ,  $M_r = 1738.09$ , monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 31.741(6)$ ,  $b = 12.345(2)$ ,  $c = 21.435(5)$  Å,  $\beta = 96.706(16)^\circ$ ,  $V = 8342(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.384$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 3536$ ,  $T = 150.0(2)$  K, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 0.886$  mm<sup>-1</sup>). Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer an einem ölbedeckten, schnell abgekühlten Kristall ( $0.64 \times 0.22 \times 0.14$  mm) gesammelt, der direkt aus der Lösung montiert wurde. Durch  $\omega$ -Scans ( $4 \leq 2\theta \leq 35^\circ$ ) wurden 5404 Reflexe gemessen, davon 5186 unabhängige (2311 von diesen mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ). Eine  $\Psi$ -Scan-Absorptionskorrektur ergab als min./max. Transmissionsfaktoren 0.79/1.00. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SIR92; A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435) und mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode gegen  $F^2$  (SHELXL-97; G. M. Sheldrick, Göttingen, 1997) verfeinert. Es wurde eine statistische Fehlordnung für die beiden PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anionen und die Methylgruppen von zwei CNtBu-Liganden gefunden. Die Molekülfehlordnung wurde in kleinen Schritten modelliert. Zwei Positionen wurden für jede fehlgeordnete Einheit berücksichtigt, die mit komplementären Besetzungs faktoren, freien Verschiebungsparametern und einigen geometrischen Restraints verfeinert wurden. Metall-, Phosphor- und vier Fluoratome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden im Modell nicht berücksichtigt. Folgende  $R$ -Werte wurden erhalten:  $R_1 = 0.0887$  (beob. Reflexe),  $wR_2 = 0.2476$  (5186 Reflexe) für 484 Parameter und 125 Restraints; GOF = 0.998. Maximum und Minimum in der endgültigen Differenzkarte 0.776 bzw. -0.621 e Å<sup>-3</sup>. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100951“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) B. Lippert, D. Neugebauer, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *46*, L11; b) T. V. O'Halloran, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 957.
- [9] Kristallstrukturdaten für **6**:  $C_{52}H_{84}I_2Ir_4N_{16} \cdot 0.5C_6H_6$ ,  $M_r = 1995.0$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 17.692(3)$ ,  $b = 11.1225(13)$ ,  $c = 20.959(3)$  Å,  $\beta = 111.128(11)^\circ$ ,  $V = 3847.1(10)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.722$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1886$ ,  $T = 200.0(2)$  K, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 7.739$  mm<sup>-1</sup>). Die Daten eines orangefarbenen Kristalls ( $0.30 \times 0.23 \times 0.10$  mm) wurden wie die von **3** im Bereich  $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$  gesammelt. 8285 Reflexe, 6752 unabhängige. Absorptionskorrektur nach der Gauß-Flächenindizierungs-Methode, (SHELXTL 5.0.3., Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, WI, 1994); min./max. Transmissionsfaktoren 0.201/0.483. Strukturlösung und Verfeinerung wie für **3** beschrieben. Die isotrope Verfeinerung ergab, daß drei *tert*-Butylisocyanid-Gruppen sowie die Lösungsmittelmoleküle eine große statistische Fehlordnung aufweisen. Zwei Positionen wurden für jede fehlgeordnete Einheit berücksichtigt, und die Verfeinerung wurde wie für **3** beschrieben durchgeführt. Wasserstoffatome wurden nur in berechneten Positionen für die nicht fehlgeordneten Pyrazolat-Liganden berücksichtigt.  $R_1 = 0.0414$  (4270 Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.0964$  (6752 Reflexe) für 341 Parameter und 68 Restraints; GOF = 0.910. Maximum in der endgültigen Differenzkarte 1.21 e Å<sup>-3</sup> (nahe Ir).<sup>[7b]</sup>
- [10] M. A. Ciriano, S. Sebastian, L. A. Oro, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, F. J. Lahoz, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 402.
- [11] Rechnungen vom erweiterten Hückel-Typ (R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397) wurden unter Verwendung einer abgewandelten Wolfsberg-Helmholtz-Formel (J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686) mit dem Programm CACAO durchgeführt (C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Edu.* **1990**, *67*, 399).
- [12] T. V. O'Halloran, P. K. Mascharak, I. D. Williams, M. M. Roberts, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1261.

## Ein synthetisches, in Phospholipid-Doppelschichten aktives, kationentransportierendes Calix[4]aren\*\*

Javier de Mendoza,\* Félix Cuevas, Pilar Prados, Eric S. Meadows und George W. Gokel\*

Der Kationentransport durch Doppelschichtmembranen ist ein allgegenwärtiger biologischer Vorgang, aber auch ein sehr kritischer in bezug auf die Erhaltung von Leben. In vivo wird der Kationentransport üblicherweise durch Proteine vermittelt, die über mindestens eine Transmembranhelix verfügen und die sich in Form einer Pore anordnen können. Es verdichten sich die Hinweise darauf, daß auch andere Verbindungen wie das beachtenswerte C-Peptid eine solche Kanalfunktion übernehmen können.<sup>[1]</sup> Über die Biophysik des Membrantransportvorganges ist überaus viel bekannt. Viele der Informationen sind allerdings eher deskriptiver Natur und beschäftigen sich weniger mit den mechanistischen Einzelheiten,<sup>[2, 3]</sup> wie der Ionentransport auf molekularer Ebene abläuft ist noch unklar. Es wurden mehrere, ionentransportierende Modellverbindungen vorgeschlagen, darunter kurzkettige Peptide („minimalist peptides“),<sup>[4]</sup> aber auch die unterschiedlichsten synthetischen, organischen Verbindungen, wie Verbindungen mit röhrenartigen Strukturen, Verbindungen mit „Half-channel“-Elementen, einsträngige Verbindungen<sup>[5, 6]</sup> oder das von uns entwickelte, drei Makrocyclen enthaltende Kanalmodell **4**.<sup>[7]</sup> Diese Verbindung ist ein wirksamer Na<sup>+</sup>-Leiter.<sup>[7]</sup> Die beiden distalen Diaza[18]krone-6-Makrocyclen dienen als amphiphile Kopfgruppen und für die durch die Doppelschicht durchtretenden Kationen als Anfangs- und Endpunkt.<sup>[8]</sup> Das wandernde Kation muß allerdings nicht durch den mittleren Makrocyclus hindurch.<sup>[7]</sup>

In folgenden beschreiben wir die beiden neuen Kanalverbindungen **1** und **2**. Beiden gemeinsam ist eine Calix[4]aren-Gruppierung im Zentrum, und zwar in der 1,3-alternate-Konformation. Kürzlich wurde ein Kationendurchtritt durch das Zentrum eines derart unbeweglichen Gerüstes nachgewiesen.<sup>[9]</sup> Bei einem Erfolg wäre die Strategie des Kationendurchtritts durch ein Calixaren bei der Planung von synthetischen Kanälen aussichtsreich.<sup>[10]</sup> Das Calix[4]aren in **2** ist mit voluminösen *tert*-Butylgruppen substituiert. Zum Vergleich wurde **3**, das in der cone-Konformation vorliegende Analogon von **1**, synthetisiert und untersucht. In allen Verbindungen wurde jeder der Calixaren-Phenolreste durch

[\*] Prof. Dr. J. de Mendoza, F. Cuevas, Prof. Dr. P. Prados  
Depto. Química Orgánica  
Universidad Autónoma de Madrid  
Cantoblanco, E-28049-Madrid (Spanien)  
Fax: (+34) 1-397-3966

Prof. Dr. G. W. Gokel, E. S. Meadows  
Bioorganic Chemistry Program and  
Department of Molecular Biology & Pharmacology  
Washington University School of Medicine  
660 South Euclid Avenue, Campus Box 8103  
St. Louis, MO 63110 (USA)  
Fax: (+1) 314-362-9298

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (DGICYT PB93 0283) und von den NIH (GM36262 an G.W.G.) gefördert.