

xes hell. Ein photochemisches Kupplungsexperiment unter gleichen Bedingungen, bei dem allerdings eine acetylierte Glasoberfläche ohne Benzophenon eingesetzt wurde, lieferte kein Schachbrettmuster, und die Fluoreszenzintensitäten entsprachen denen des nicht derivatisierten Substrates. Diese Experimente zeigen, daß die lichtgesteuerte Immobilisierung von Proteinen über eine photochemische Reaktion mit Benzophenon stattfindet.

Ein quantitativer Vergleich der Fluoreszenzintensität des schachbrettartigen Glassubstrates mit standardisierten Fluoreszenz-Perlen (Fluöcytometrie-Standards) ergibt eine ungefähre Dichte von einem gekuppelten Antikörper pro 5000 nm². Zum Vergleich: Der durchschnittliche Abstand der beiden Enden der Fab-Arme des Antikörpers beträgt ca. 200 Å^[9]. Der Kontrast des fluoreszierenden Schachbrettmusters ist hier 5:1 (nach Abzug der Restfluoreszenz des derivatisierten Substrates, welches nicht mit Ig-1 oder Ig-2 behandelt wurde) und entspricht dem Verhältnis von kovalent gebundenem Antikörper (Ig-1) zu nicht kovalent gebundenem Antikörper (Ig-1 und/oder Ig-2). In anderen Fällen wurde jedoch ein geringerer Kontrast erhalten, was vermutlich auf ein unspezifisches Binden des Antikörpers zurückzuführen ist^[10], welches wahrscheinlich mit der Art des Biomoleküls und der Detektionsmethode im jeweiligen Experiment variiert.

Wir haben gezeigt, daß Proteine durch Photoaffinitätsmarkierungen und Photolithographie auf Oberflächen räumlich definiert immobilisiert werden können. Diese Methode sollte generell auf eine große Zahl von Biopolymeren mit verschiedenartigen funktionellen Gruppen anwendbar sein. Ein wichtiger nächster Schritt ist die Entwicklung von verbesserten ortsspezifischen photoaktiven und photoaktivierbaren („caged“) Kupplungsreagentien^[11]. Darüber hinaus sollte es möglich sein, räumlich definierte Anordnungen von Biomolekülen zu erzeugen, die bei der Entwicklung neuartiger Biosensoren oder Ligandenbindungs-Assays eingesetzt werden können.

Eingegangen am 19. Dezember 1991 [Z 5083]

- [1] P. K. Hansma, V. B. Elings, O. Marti, C. E. Bracker, *Science* **1988**, *242*, 209.
- [2] C. R. Lowe, *Biosensors* **1985**, *1*, 3.
- [3] S. P. A. Fodor, J. L. Read, M. Pirrung, L. Stryer, A. T. Lu, D. Solas, *Science* **1991**, *251*, 768. Siehe auch G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 882.
- [4] a) J. T. Kauer, S. Erickson-Vitanen, H. R. Wolfe, W. F. De Grado, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 10695; b) W. T. Miller, E. T. Kaiser, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1988**, *85*, 5429; c) T. Tao, C. J. Scheiner, M. Lamkin, *Biochemistry* **1986**, *25*, 7633.
- [5] a) R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170; b) C. Helenc, *Photochem. Photobiol.* **1972**, *16*, 519.
- [6] G. W. Anderson, J. E. Zimmerman, F. M. Gallahan, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1839.
- [7] Ein Ausschnitt der mit Nitroveratryloxycarbonyl(NVOC)-geschützten Aminogruppen der Glasoberfläche wurde durch Belichtung deblockiert [3] und anschließend mit dem NHS-Ester der 3-Benzoylbenzoesäure derivatisiert. Eine zweite Region des Glassubstrates wurde in analoger Weise deblockiert und anschließend mit dem NHS-Ester von Biotin derivatisiert. Nicht umgesetzte NH₂-Gruppen der ersten Region (wegen unvollständiger Kupplung des Benzophenons) reagieren ebenfalls mit dem Biotin-NHS-Ester. Die gesamte Oberfläche wurde anschließend mit Fluorescein-Streptavidin (Molecular Probes Inc., Eugene, OR (USA)) behandelt. Die Kupplungseffizienz für Benzophenon wurde durch Vergleich der Fluoreszenzintensitäten der beiden Regionen bestimmt.
- [8] Zeiss-Axioskop 20, 488 nm-Anregung durch einen Argon-Ionen-Laser, Spectra-Physics Modell 2025. Die Fluoreszenzemission oberhalb 520 nm wurde über einen gekühlten Photomultiplier (Hamamatsu-943-02) detektiert.
- [9] I. Pilz, E. Schwarz, W. Palm, *Eur. J. Biochem.* **1977**, *75*, 195.
- [10] Ob ein acetylierter oder nicht-acetylierter Träger verwendet wurde, hatte keinen entscheidenden Einfluß auf die unspezifische Bindung von Antikörpern.
- [11] Ein photoaktivierbares („caged“) Biotin-Analogon wurde kürzlich beschrieben: S. Sundberg, R. Barrett, C. Holmes, *Biophys. J.* **1992**, *61*, A 171.

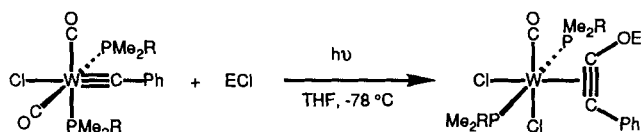
Photoinduzierte Alkylidin-Carbonyl-Kupplungsreaktionen unter Beteiligung eines Elektrophils**

Von Andreas Mayr*, Cecilia M. Bastos, Richard T. Chang, John X. Haberman, Katrina S. Robinson und Deirdre A. Belle-Oudry

Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Kupplung von Alkylidin- und Carbonylliganden kann auf unterschiedliche Weise induziert werden^[1]. In den meisten Fällen, einschließlich des ersten durch Kreissl et al. untersuchten Beispiels^[2], wird die Alkylidin-Carbonyl-Kupplung durch Angriff eines starken Nucleophils am Metallzentrum eingeleitet. Es gibt auch Hinweise, daß die Kupplung von Alkylidin- und Carbonylliganden durch Elektrophile induziert werden kann. So haben Schrock et al.^[3] berichtet, daß die Reaktion von [W(CH)₃Cl(PMe₃)₄] mit CO in Gegenwart von Aluminiumreagentien wie (AlCl₃)₂ zur Bildung von [W(η²-HCCOAlCl₃)Cl(CO)(PMe₃)₃] führt. Lippard et al.^[4] erhielten Disiloxyalkinliganden durch Reaktion des Siloxymethylidinkomplexes [Ta{COSi(iPr)₃}(CO)(dmpe)₂] [dmpe = Bis(dimethylphosphinoethan)] mit Silylierungsreagentien. Ähnliche Alkinliganden des Typs RCOE (E = Elektrophil) sind auch leicht durch Addition von Elektrophilen an η²-Ketenylliganden zugänglich, die durch Nucleophil-induzierte Alkylidin-Carbonyl-Kupplung erhalten wurden^[5]. Geoffroy et al.^[6] zeigten, daß Ketenylkomplexe auch durch Bestrahlen von Alkylidin-Carbonyl-Komplexen mit Licht in Gegenwart von Nucleophilen entstehen können. Es wurde vorgeschlagen, daß die Rolle des Nucleophils darin besteht, photochemisch erzeugte Ketenylmetallkomplexe abzufangen. Die Möglichkeit, daß Alkylidin-Carbonyl-Kupplungen von Elektrophilen induziert werden, und die nachgewiesene Reaktivität von η²-Ketenylliganden gegenüber Elektrophilen legen es nahe, daß Elektrophile auch an photoinduzierten Kupplungsprozessen beteiligt sein könnten. Diese Arbeit beschreibt das erfolgreiche Abfangen von photochemisch erzeugten Ketenylliganden durch elektrophile Reagentien.

Durch Bestrahlen der Alkylidinkomplexe *cis*-**1a,b** mit sichtbarem Licht in Gegenwart von Elektrophilen ECl erhält man die Alkin Komplexe *trans*-**2a-c**^[7,8]. Somit erfolgt bei den Umsetzungen eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der Komplexe **1**^[9]. Dieselben Ergebnisse werden erzielt, setzt man die *trans*-Isomere der Komplexe **1** als Ausgangsverbindungen ein. Ohne Bestrahlung, aber unter



1a: R = Me
1b: R = Ph

2a: R = Me, E = H
2b: R = Me, E = C(O)CMe₃
2c: R = Me, E = C(O)C₆H₄-4-OMe
2d: R = Ph, E = C(O)CMe₃
2e: R = Me, E = Si(CMe₃)₂Ph

[*] Prof. A. Mayr, Dr. C. M. Bastos, R. T. Chang, J. X. Haberman, K. S. Robinson, D. A. Belle-Oudry
Department of Chemistry
State University of New York at Stony Brook
Stony Brook, NY 11794-3400 (USA)

[**] Wir danken John D. Franolich, Raju Subramanian und Prof. Stephen A. Koch für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund, verwaltet durch die American Chemical Society, und von der National Science Foundation gefördert.

ansonsten ähnlichen Bedingungen werden keine oder andere Produkte isoliert. Über die Reaktion von *trans*-**1a** mit HCl, die zur Bildung des Alkyliidenkomplexes *trans*-[W(CHPh)Cl₂(CO)(PMe₃)₂] führt, wurde beispielsweise schon früher berichtet^[9].

Die Komplexe **2a–e** gehören zu einer gut bekannten Klasse von Metallkomplexen mit Vier-Elektronen-Donor-Alkinliganden^[10]; sie wurden mit spektroskopischen Methoden charakterisiert^[11]. Die virtuellen Triplets für die Methylgruppen der Phosphanliganden in den ¹H-NMR-Spektren weisen auf eine *trans*-Anordnung der Phosphanliganden hin^[12]. Die ¹³C-NMR-Signale der Alkinkohlenstoffatome werden im charakteristischen Bereich für Vier-Elektronen-Donor-Alkinliganden^[10] zwischen $\delta = 190$ und 230 beobachtet. In den IR-Spektren der Komplexe **2b–e** erscheint eine einzelne Absorption für den Carbonylliganden. Im IR-Spektrum von Komplex **2a** in Dichlormethan werden zwei Banden bei 1925 und 1940 cm⁻¹ detektiert, was auf das Vorliegen von zwei Isomeren hinweist. Im festen Zustand (KBr) wird für **2a** nur eine CO-Bande beobachtet.

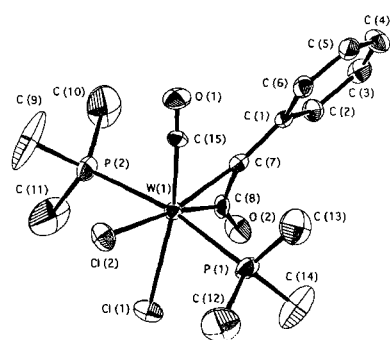


Abb. 1. Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C7 2.05(1), W1-C8 1.97(1), W1-C15 2.01(1), W1-P1 2.511(3), W1-P2 2.512(3), W1-Cl1 2.528(3), W1-Cl2 2.454(3), C7-C8 1.32(1); C1-C7-C8 135(1), C7-C8-O2 136(1).

Die Strukturen des Inolkomplexes **2a** (Abb. 1) und des Alkylesterkomplexes **2c** (Abb. 2) wurden durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt^[13]. Die Strukturparameter enthalten keine ungewöhnlichen Werte, jedoch orientiert sich der Inolligand in **2a** nicht wie erwartet. In Komplexen des

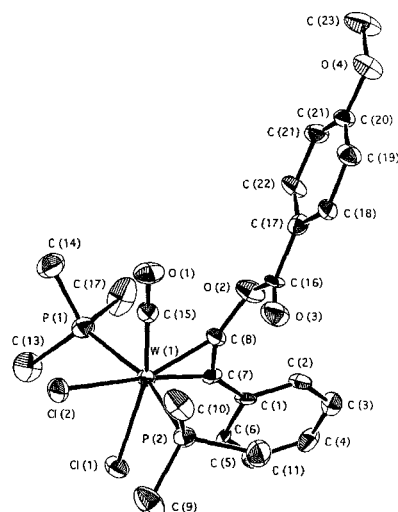
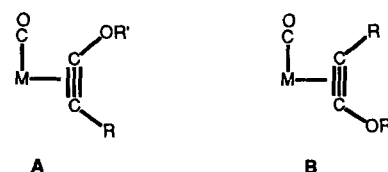
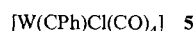
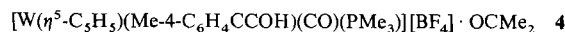


Abb. 2. Struktur von **2c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1-C7 2.03(1), W1-C8 1.99(1), W1-C15 1.96(1), W1-P1 2.507(4), W1-P2 2.522(4), W1-Cl1 2.518(3), W1-Cl2 2.479(3), C7-C8 1.28(1); C1-C7-C8 137(1), C7-C8-O2 135(1).

Typs [WX₂(Alkin)(CO)L₂] sind die Alkinliganden aus elektronischen Gründen parallel zur W-CO-Achse ausgerichtet^[10]. Alkinliganden des Typs RCCOR' sollten dabei so orientiert sein, daß das Sauerstoff-substituierte Kohlenstoffatom dem Carbonylliganden benachbart ist (A)^[14]. Diese Anordnung wird in der Struktur des Alkylesterkomplexes **2c** gefunden. Der Inolligand in **2a** aber nimmt die entgegengesetzte Orientierung ein (B). Diese elektronisch weniger stabile Anordnung ist vermutlich durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe des Inolliganden und dem Chloroliganden Cl1 stabilisiert. Obwohl das Wasserstoffatom der OH-Gruppe in der Röntgenstrukturanalyse nicht gefunden wurde, weist der O2-Cl1-Abstand von 3.022(9) Å auf die mögliche Existenz einer solchen Bindung hin^[15]. Die zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im Lösungsmittelspektrum von **2a** deuten darauf hin, daß in Lösung die Wasserstoffbrückenbindung zwischen der OH-Gruppe und dem Cl-Liganden die elektronisch weniger stabile Orientierung **B** so stabilisiert, daß beide Konformere **A** und **B** in vergleichbaren Mengen vorliegen.



Die OH-Gruppen in zwei anderen strukturell charakterisierten Inolwolfram-Komplexen **3**^[16] und **4**^[17] sind durch



Wasserstoffbrückenbindungen zu Kristall-Solvensmolekülen stabilisiert. Dabei nimmt der Inolligand in **4** ebenfalls die elektronisch weniger bevorzugte Orientierung ein. Die Synthese von **3** durch Bestrahlen von **5** in Gegenwart von Acetylaceton wurde von Fischer und Friedrich berichtet^[16]. Sie wurde jetzt als erstes Beispiel einer photoinduzierten Alkyliiden-Carbonyl-Kupplung erkannt^[16]. Aufgrund der hier mitgeteilten Ergebnisse erscheint es als wahrscheinlich, daß diese Reaktion auch die erste photoinduzierte Alkyliiden-Carbonyl-Kupplung unter Beteiligung eines Elektrophils ist^[11]. Die Bildung von **3** könnte durch Substitution des Chloroliganden und eines Carbonylliganden in **5** durch Acetylaceton, unter Eliminierung von HCl, eingeleitet werden. Der freigesetzte Chlorwasserstoff könnte dann durch Abfangen eines photochemisch erzeugten Ketenylkomplexes zum Entstehen von **3** führen.

Die Reaktion von photochemisch erzeugten Ketenylliganden mit Elektrophilen ist eine effiziente Methode zum Aufbau metallkoordinierter Inole und Inolderivate, wie etwa Alkylester oder Alkylsilylether, aus den drei Komponenten Alkyliidenligand, Carbonylligand und Elektrophil. Diese Methode könnte sich als durchaus nützlich für die Synthese solcher Verbindungen erweisen. So wurden Reaktionen von organischen Alkylestern erst vor wenigen Jahren untersucht^[18], und es ist immer noch sehr wenig über die Koordinationschemie dieser Verbindungen bekannt. Einige Alkylesterkomplexe wurden vor kurzem durch Acylierung von stabilen Ketenylmetallkomplexen synthetisiert^[19].

Arbeitsvorschrift

In einem typischen Experiment gibt man ein Äquivalent des Elektrophils zur Lösung von **1a**, **b** in THF bei -78°C . (Für die Synthese von **2a** wird leicht feuchtes AlCl_3 als HCl -Quelle verwendet.) Das Reaktionsgemisch wird aus einer Entfernung von 10–20 cm mit einer normalen Projektorlampe (300 W) für 2–3 h bestrahlt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von hellgelb nach blau. Die Verbindungen **2a–e** werden säulenchromatographisch (Silicagel, -30°C) gereinigt (10% THF/ CH_2Cl_2 für **2a**, CH_2Cl_2 für **2b** und 2% THF/ CH_2Cl_2 für **2c–e**) und aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert (Ausbeuten: 80% für **2a**, 68% für **2b**, 77% für **2c** und 51% für **2d**). Die Verbindung **2e** wurde nur mit 20% Ausbeute und etwa 80% Reinheit isoliert.

Eingegangen am 20. Dezember 1991 [Z 5086]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 107133-58-4; **1b**, 140903-07-7; **2a**, 140926-02-9; **2b**, 140903-08-8; **2c**, 140903-09-9; **2d**, 140903-10-2; **2e**, 140903-11-3; $\text{ClC}(\text{O})\text{CMe}_3$, 3282-30-2; $\text{ClC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-OMe}$, 100-07-2; $\text{ClSi}(\text{CMe}_3)_2\text{Ph}$, 140903-06-6.

- [1] A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.*, im Druck.
- [2] F. R. Kreissl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 632.
- [3] S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* **1984**, 3, 476.
- [4] R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, 10, 275.
- [5] a) F. R. Kreissl, W. Sieber, M. Wolfgruber, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 493; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 631; b) *Z. Naturforsch. B* **1983**, 38, 1419.
- [6] J. B. Sheridan, D. B. Poursreau, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, 7, 289.
- [7] G. A. McDermott, A. M. Dorries, A. Mayr, *Organometallics* **1987**, 6, 925.
- [8] **1b**: IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2002$ (s), 1930 (s) (CO).
- [9] A. Mayr, M. A. Kjelberg, K. S. Lee, M. F. Asaro, T. Hsieh, *Organometallics* **1987**, 6, 2610.
- [10] J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, 29, 1.
- [11] Charakteristische spektroskopische Daten der Verbindungen **2a–e**.
2a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.36$ (virt. t, $J = 4.2$ Hz, 18H; PMe_3), 7.3–7.8 (m, 5H; Ph), 10.30 (br, 1H; OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 194.3$ (PhCCO), 229.3 (PhCCO), 238.5 (CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3250$ (m, OH), 1941 (s, CO); (CH_2Cl_2 , 25°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1940$, 1925 (CO). – **2b**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.41$ (virt. t, $J = 4.4$ Hz, 18H; PMe_3), 1.45 (s, 9H; CMe_3), 7.40–8.14 (m, 5H; Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 173.0$ (C=O), 212.1 (PhCCO), 224.2 (PhCCO), 233.8 (t, $J(\text{P,C}) = 6.2$ Hz, CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1945$ (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2c**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.43$ (virt. t, $J = 4.3$ Hz, 18H; PMe_3), 3.91 (s, 3H; MeO), 7.0–8.3 (m, 9H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 165.6$ (C=O), 213.2 (PhCCO), 225.8 (t, $J(\text{P,C}) = 5$ Hz; PhCCO), 233.4 (t, $J(\text{P,C}) = 6$ Hz; CO); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1954$ (s, CO), 1742 (m, C=O). – **2d**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.18$ (s, 9H; CMe_3), 1.63 (virt. t, $J = 4.4$ Hz, 6H; PMe_2Ph), 1.85 (t, $J(\text{P,H}) = 4.4$ Hz, 6H; PMe_2Ph), 7.1–7.6 (m, 15H; Ph, C_6H_4); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 171.9$ (C=O), 213.3 (t, $J(\text{P,C}) = 4.5$ Hz; PhCCO), 223.3 (t, $J(\text{C,P}) = 4.5$ Hz; PhCCO), 233.2 (t, $J(\text{P,C}) = 6.0$ Hz; CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1945$ (s, CO), 1744 (m, C=O). – **2e**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C , TMS): $\delta = 1.22$ (s, 9H; CMe_3), 1.40 (virt. t, $J = 4.3$ Hz, 18H; PMe_3), 6.9–7.8 (m, 15H; Ph, SiPh_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 25°C): $\delta = 211.9$ (PhCCO), 225.3 (PhCCO), 233.3 (CO); IR (CH_2Cl_2): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1943$ (s, CO), 1649 (w, CCO).
- [12] J. M. Jenkins, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1407.
- [13] Kristallographische Daten für **2a** und **2c**. **2a**: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$, $M = 553.06$, $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 8.668(2)$, $b = 25.76(1)$, $c = 9.541(4)$ Å, $\beta = 102.79(4)^{\circ}$, $V = 2078(3)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.768$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 60.93$ cm⁻¹, 1533 unabhängige Reflexe beobachtet, $3^{\circ} < 2\theta < 47.9^{\circ}$, $R = 0.029$, $R_w = 0.037$. **2c**: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{W}$, $M = 687.19$, $Pca2_1$ (Nr. 29), $a = 15.584(1)$, $b = 12.599(1)$, $c = 13.962(1)$ Å, $\beta = 90.0^{\circ}$, $V = 2741.3(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.665$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 46.40$ cm⁻¹, 2206 unabhängige Reflexe beobachtet, $3^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$, $R = 0.035$, $R_w = 0.034$, alle Intensitätsmessungen bei Raumtemperatur, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ($\lambda = 0.71069$ Å), ω -2 θ -Scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung mit Standard-Schweratommethoden, Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, TEXRAY Programme. Für **2c** wurden beide Enantiomere untersucht. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56078, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] a) D. C. Brower, K. R. Birdwhistell, J. L. Templeton, *Organometallics* **1986**, 5, 94; b) W. J. Sieber, M. Wolfgruber, N. H. Tran-Huy, H. R.

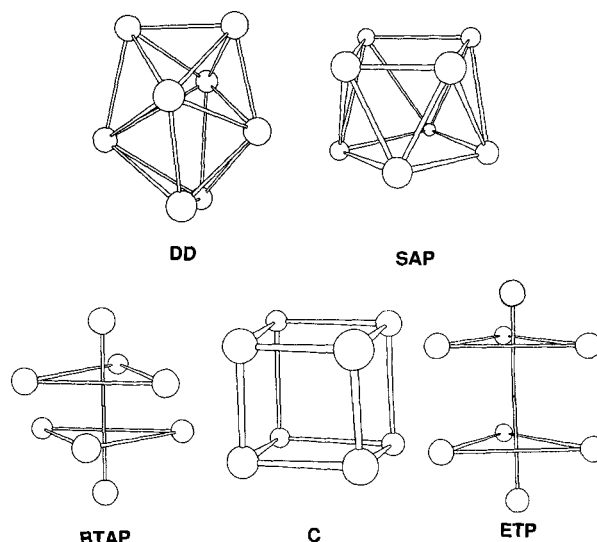
Schmidt, H. Heiss, P. Hofmann, F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 340, 341.

- [15] D. Mootz, J. Hocken, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1713; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1697.
- [16] E. O. Fischer, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 327.
- [17] J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, 100, 23.
- [18] P. J. Stang, M. Boehshar, H. Wingert, T. Kitamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3272.
- [19] K. A. Belsky, M. F. Asaro, S. Y. Chen, A. Mayr, *Organometallics*, im Druck.

Ein Übergangsmetall im Würfel: [$\text{Mn}^{2+} \subset [2.2.2]\text{Cryptand}$], ein Einschlußkomplex mit einem von sechs O- und zwei N-Donorzentren würfelförmig umgebenen Zentralatom**

Von Karl S. Hagen*

Diskrete Komplexe der Actinoiden, Lanthanoiden und der frühen Übergangsmetalle, in denen das Zentralatom achtfach koordiniert ist, sind weit verbreitet. In der Regel treten jedoch nur zwei Arten von Koordinationspolyedern auf: das Dodecaeder (DD, Punktgruppe D_{2d}) und das quadratische Antiprisma (SAP, D_{4d})^[1–3]. Rechnungen auf der Basis von abstoßenden Ligand-Ligand-Wechselwirkungen^[3–4] oder mit Hückel-Methoden^[5] ergaben energetisch höherliegende Hyperflächen für andere Koordinationsgeometrien wie die hexagonale Bipyramide (HB, D_{6h}), das zweifach überdachte trigonale Antiprisma (BTAP, D_{3d}), das zweifach endständig-überdachte trigonale Prisma (ETP, D_{3h}), das zweifach überdachte trigonale Prisma (BTP, C_{2v}), das quadratische Prisma (SP, D_{4h}) und den Würfel (C, O_h) (Schema 1). In den seltenen Fällen, in denen ein Metall-Ion der mittleren und späten Übergangsmetalle achtfach koordiniert vorliegt, sind die Liganden überwiegend zweizählig und ihr „Bißwinkel“ ist klein, wie beispielsweise bei NO_3^-



Schema 1.

[*] Prof. K. S. Hagen
Department of Chemistry, Emory University
1515 Pierce Drive, Atlanta, GA 30322 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Research Committee der Emory University gefördert.