

Abb. 5. Bindung eines spezifisch monobiotinylierten Fab-Fragments an eine Streptavidinmatrix (Bindungskurve); jeder Punkt entspricht dem Mittelwert aus drei unabhängigen Messungen.

Fragment) mit freien Bindungsstellen für Fluorescein hin (siehe Abb. 3). Wiederum ergab das Kontrollexperiment mit nicht biotinyliertem Fab-Fragment keine detektierbare Frequenzänderung (nicht gezeigt).

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß Messungen mit der Quarzmikrowaage es ermöglichen, zwischen spezifischer Bindung und unspezifischer Adsorption von Streptavidin an Biotinlipidmembranen zu unterscheiden. Mit der gebildeten Streptavidinschicht als Matrix wurde das Andocken von monoklonalen Fab-Fragmenten mit der Quarzmikrowaage verfolgt. Ganz allgemein kann mit dieser Methode der Aufbau von oberflächengebundenen, hochorganisierten Proteinmatrices, die eine breite Vielfalt von Bindungsspezifitäten aufweisen, untersucht werden.

### Experimentelles

Die Resonanzfrequenz des Piezokristalls einer Quarzmikrowaage reagiert empfindlich auf Massenänderungen an der Oberfläche der aufgedampften Gold-elektrode. In Flüssigkeiten kann die Beziehung zwischen adsorbierter Masse und Frequenzänderung allerdings sehr komplex sein [11]. In Luft wird die Frequenzänderung, die aus einer bestimmten adsorbierten Menge resultiert, durch die Sauerbrey-Gleichung beschrieben [9]. Daher kann mit der QCM-Technik im Prinzip der Prozeß der Bindung von Proteinen an Membranen quantifiziert werden. Darüber hinaus kann der zeitliche Verlauf der Wechselwirkung verfolgt werden. Der von uns verwendete experimentelle Aufbau, ist bereits früher beschrieben worden [6]. Die verwendeten Kristalle haben eine Resonanzfrequenz von 9 MHz.

Die LB-Übertragung der Lipidmembranen wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 cm min<sup>-1</sup> bei einem Oberflächendruck von 40 mN m<sup>-1</sup> (T = 22 °C) aus der festanalogen Phase der Lipidschicht heraus durchgeführt. Dies resultiert in einer dichten Packung und geringen lateralen Mobilität der Lipide auf den festen Trägern. Für die gemischten Membranen aus DPPE und Biotinlipid wurden Chloroformlösungen der Lipide vor dem Spreiten gemischt. Die Messungen wurden in Pufferlösung durchgeführt (50 mmol Phosphatpuffer, pH 7.5). Der Nullwert  $f_0$  und die Änderung in der Resonanzfrequenz des Quarzes  $\Delta f = f_0 - f(t)$  wurden als Funktion der Proteinkonzentration in der Pufferlösung aufgezeichnet.

Die unselektive Biotinylierung des Fab-Fragments wurde mit 6-[6-(β-Biotinoylamino)hexanoylamino]hexansäuresuccinimidester (B-1606 Molecular Probes, Inc., Eugene, Or 97402, USA) durchgeführt, die selektive Biotinylierung in der Hinge-Region mit N-[6-(β-Biotinoylamino)hexyl]-3-(2-pyridyldithio)propionamid (21341 Pierce, Rockfort, IL 61105, USA). 1 wurde wie schon beschrieben [12] synthetisiert, 2 folgendermaßen erhalten: 4 g (6.3 mmol) N, N-Dioctadecyldiglycolsäuremonoamid [13] wurde mit 1.1 g (6.8 mmol) Carbonyldiimidazol in 30 mL wasserfreiem THF 2 h unter Rückfluß erhitzt, um den entsprechenden Imidazolaktivester zu erhalten. Die resultierende Lösung wurde unter Rühren zu einer Lösung von 8 g (54 mmol) 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan in 50 mL wasserfreiem THF getropft. Nach Beendigung der dünn-schichtchromatographisch (Laufmittel: CHCl<sub>3</sub>/MeOH 5/1) verfolgten Reaktion (20 min) wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, mit Wasser extrahiert, um den Überschuß an Diamin zu entfernen, und durch Chromatographie gereinigt. Es wurden 2.8 g N, N-Dioctadecyl-14-amino-5-oxo-3,9, 12-trioxa-6-azatetradecaureamid (DODA-EO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) erhalten. 300 mg (0.39 mmol) DODA-EO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> und 133 mg (0.39 mmol) N-Hydroxysuccinimidobiotin wurden in 10 mL wasserfreiem Dimethylformamid gelöst und bei Raumtemperatur umgesetzt, bis dünn-schichtchromatographisch kein DODA-EO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> mehr nachgewiesen werden konnte (Laufmittel CHCl<sub>3</sub>/MeOH 10/1). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und der Rück-

stand mit Chloroform aufgenommen. Nach chromatographischer Reinigung konnten 220 mg des Biotinlipids 2 rein erhalten werden. Seine Struktur wurde durch Elementaranalyse und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (400 MHz) bestätigt.

Eingegangen am 27. Dezember 1991,  
gekürzte Fassung am 20. Februar 1992 [Z 5096]

- [1] *Methods in Enzymology*, Vol. 184 (Hrsg.: E. A. Bayer, M. Wilchek), Academic Press, San Diego, 1990, S. 5.
- [2] S. A. Darst, M. Ahlers, P. Meller, E. W. Kubalek, R. Blankenburg, H. O. Ribi, H. Ringsdorf, R. D. Kornberg, *Biophys. J.* 1990, 59, 387.
- [3] M. Ahlers, W. Müller, A. Reichert, H. Ringsdorf, J. Venzmer, *Angew. Chem.* 1990, 29, 1310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1269.
- [4] a) M. Ahlers, M. Hoffmann, H. Ringsdorf, A. M. Rourke, E. Rump, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* 1991, 46, 307; b) M. Ahlers, R. Blankenburg, H. Haas, D. Möbius, H. Möhwald, W. Müller, H. Ringsdorf, H.-U. Siegmund, *Adv. Mater.* 1991, 3, 39.
- [5] R. C. Ebersole, J. A. Miller, J. R. Moran, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 3239.
- [6] Y. Okahata, H. Ebato, *Anal. Chem.* 1991, 63, 203.
- [7] J. N. Herron, X.-M. He, L. Mason, E. W. Voss, Jr., A. B. Edmundson, *Proteins* 1989, 5, 271.
- [8] Da die LB-Übertragung der homogenen Lipidmischung im festanalogen Zustand der Monoschicht bei 40 mN m<sup>-1</sup> durchgeführt wurde, beträgt der Flächenbedarf für ein Lipidmolekül ungefähr 40 Å<sup>2</sup>. 5 Mol-% Biotinlipid entsprechen ungefähr sieben Biotinlipidmolekülen auf einer Fläche, die von zwei Streptavidinmolekülen bedeckt wird (5000 Å<sup>2</sup>).
- [9] G. Sauerbrey, *Z. Phys.* 1959, 155, 206. Entsprechend der Sauerbrey-Gleichung ist die Änderung der Resonanzfrequenz eines Piezoquarzkrystals proportional zur Massenänderung auf seiner Elektrodenoberfläche. Für die verwendeten Kristalle ergab die Kalibrierung, daß eine Frequenzänderung von 1 Hz einer Massenzunahme von 1.05 ± 0.01 ng entspricht. Die Goldelektrode bedeckt eine Fläche von 15.9 mm<sup>2</sup>. Die Bedeckung der Elektrode mit einer Monoschicht Streptavidin (2500 Å<sup>2</sup> pro Molekül) sollte demnach eine Frequenzabnahme von 63 Hz bewirken. Bedingt durch die raue Goldoberfläche der Elektrode kann das aber nur eine ungefähre Abschätzung sein.
- [10] J. N. Herron, W. Müller, M. Paudler, H. Riegler, H. Ringsdorf, P. Suci, *Langmuir* 1992, 8, 1413.
- [11] a) P. W. Walton, M. E. Butler, M. R. O'Flaherty, *Biochem. Soc. Trans.* 1990, 19, 44; b) M. Thompson, U. J. Krull, *Anal. Chem.* 1991, 63, 393 A; c) K. K. Kanazawa, J. G. Gordon II, *Anal. Chim. Acta* 1985, 175, 99; d) R. Schumacher, *Angew. Chem.* 1990, 102, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 329; e) R. C. Ebersole, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8623.
- [12] R. Blankenburg, P. Meller, H. Ringsdorf, C. Salesse, *Biochemistry* 1989, 28, 8214.
- [13] M. Ahlers, Dissertation, Universität, Mainz, 1990.

### Ein metallorganisches Analogon der Criss-cross-Cycloaddition\*\*

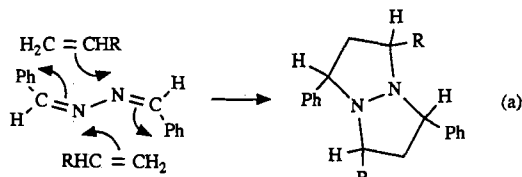
Von Colleen Kelley, Lisa A. Mercado, Michael R. Terry, Noël Lugan, Gregory L. Geoffroy\*, Zhengtian Xu und Arnold L. Rheingold

Der seit 1917<sup>[1]</sup> bekannte Aufbau von 1,5-Diazabicyclo[3.3.0]octan-Derivaten [Gl. (a)] durch aufeinanderfolgende [3 + 2]-Cycloadditionen von Azinen an 1,3-Dipolarophile wird allgemein als Criss-cross-Reaktion bezeichnet<sup>[2]</sup>. Elektronenreiche Azine reagieren normalerweise mit elektronenarmen Alkenen, häufig jedoch erst bei erhöhter Temperatur und verlängerter Reaktionszeit. Dagegen reagieren Azine

[\*] Prof. G. L. Geoffroy, Dr. C. Kelley, L. A. Mercado, M. R. Terry  
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University  
University Park, PA 16802 (USA)

Dr. N. Lugan  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS, Toulouse (Frankreich)  
Z. Xu, Prof. A. L. Rheingold  
Department of Chemistry, University of Delaware, Newark, DE (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Basic Energy Sciences des U.S. Department of Energy und durch ein NATO-Cooperative-Research-Stipendium gefördert.



mit elektronenziehenden  $\text{CF}_3$ -Substituenten mit einer Vielzahl von Substraten, einschließlich elektronreicher Olefine<sup>[2, 3]</sup>. Wir berichten hier über die ersten metallorganischen Criss-cross-Cycloadditionen zwischen Benzalazin und Vinyliden- oder Carbinkomplexen.

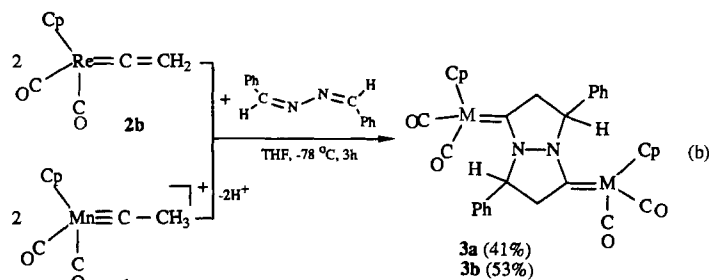
Deprotoniert man die Ethylidinkomplexe **1**, so bilden sich die neuen Vinylidenkomplexe **2**. Diese Deprotonierung kann



a, M = Mn; b, M = Re

durch Zugabe von  $\text{Et}_3\text{N}$  zu den Komplexen **1** erreicht werden; der Rheniumkomplex **1b** ist sogar ausreichend acide, um spontan beim Lösen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder THF das Proton abzuspalten. Im Gegensatz zu den am  $\beta$ -Kohlenstoffatom unsubstituierten Komplexen **2** sind die analogen, dort mit organischen Resten substituierten Vinylidenkomplexe bekannt<sup>[5]</sup>; **2a** wurde jedoch bereits als Zwischenstufe postuliert<sup>[6]</sup>. Die Komplexe **2** konnten spektroskopisch charakterisiert, aber aufgrund der schnellen Zersetzung beim Erwärmen auf  $22^\circ\text{C}$  unter Bildung der  $\mu$ -Vinylidenkomplexe  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\}_2(\mu\text{-C}=\text{CH}_2)]$ <sup>[6, 7]</sup> nicht isoliert werden. Deshalb müssen sie bei tiefer Temperatur synthetisiert und untersucht werden.

Das Produkt der Criss-cross-Cycloaddition **3b** wurde durch Addition von Benzalazin an den Vinylidenkomplex **2b** gebildet [Gl. (b)]. Wird die Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt, so kann die Bildung von Nebenprodukten nicht beobachtet werden, und **3b** läßt sich als spektroskopisch charakterisierbarer Feststoff isolieren. Die Umsetzung des Carbinkomplexes **1a** mit zwei Äquivalenten Benzalazin ergibt das analoge Produkt **3a**, wobei das zweite Äquivalent Benzalazin zum Deprotonieren des Intermediates, das **1a** mit dem Azin bildet, benötigt wird.



Die Struktur von **3a** im Kristall (Abb. 1)<sup>[8]</sup> zeigt, daß nicht nur beide kondensierten Fünfringe [maximale Abweichung =  $0.17 \text{ \AA}$  an C(20)], sondern auch der gesamte verbrückende Ligand (Diederwinkel  $[\text{C}(15)-\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(17)]-[\text{C}(20)-\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(18)] = 171.5^\circ$ ) nahezu planar ist. Die Mn-C(Carben)-Bindungslängen liegen mit  $1.945(3)$  und  $1.936(3) \text{ \AA}$  im typischen Bereich<sup>[9]</sup>. Die Ebenen, die von den Carben-Kohlenstoffatomen und den daran gebundenen Kohlenstoff- und Stickstoffsubstituenten aufgespannt werden, halbieren nicht

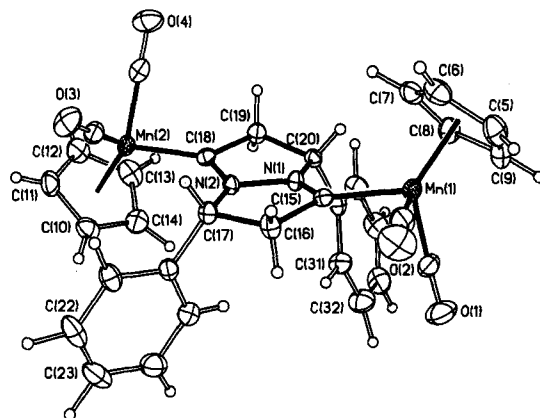
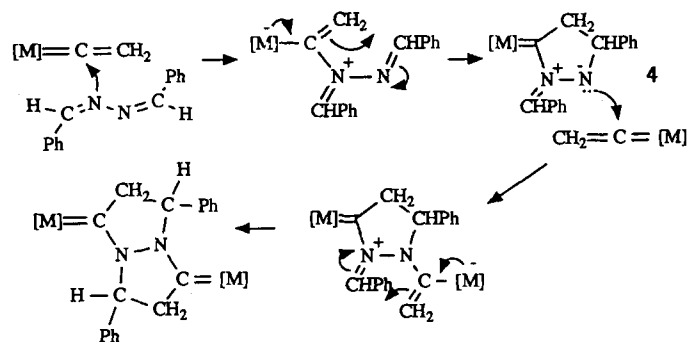


Abb. 1. Struktur von **3a** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ]: Mn(1)-Cp(1)  $1.791(4)$ , Mn(2)-Cp(2)  $1.782(4)$ , Mn(1)-C(15)  $1.945(3)$ , Mn(2)-C(18)  $1.936(3)$ , N(1)-N(2)  $1.438(3)$ , N(1)-C(20)  $1.472(4)$ , N(1)-C(15)  $1.312(4)$ , N(2)-C(17)  $1.473(4)$ , N(2)-C(18)  $1.306(4)$ .

wie üblicherweise bei  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CRR}']$ -Komplexen<sup>[9]</sup> den CO-Mn-CO-Winkel, sondern scheinen vielmehr so orientiert zu sein, daß die sterische Wechselwirkung minimal ist. Beide Kohlenstoffatome des verbrückenden organischen Liganden, an die die Phenylsubstituenten gebunden sind (C17 und C20), sind chiral; deshalb könnte **3a** als Enantiomerenpaar oder in der *meso*-Form vorliegen. NMR-spektroskopisch läßt sich aber nur ein Stereoisomer nachweisen, bei dem es sich gemäß der Kristallstrukturanalyse um das (*RR*/*SS*)-Paar mit den zwei Phenylgruppen auf derselben Seite der kondensierten Fünfringe handelt.

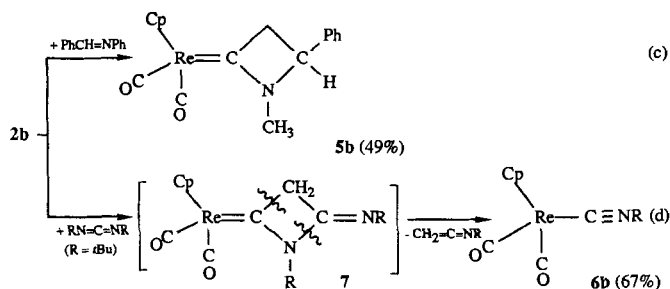
Der für die Bildung von **3b** vorgeschlagene Reaktionsmechanismus (Schema 1) ähnelt dem der Criss-cross-Reaktion



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von Komplex **3b**;  $[\text{M}] = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}$ .

von organischen Analoga. Da das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom von Vinylidenkomplexen elektrophil ist<sup>[5]</sup>, wird die Cycloaddition wahrscheinlich durch den Angriff eines Stickstoffatoms des Azins an diesem Kohlenstoffatom in **2b** eingeleitet. Die nachfolgende Cyclisierung ergibt **4**, von dem ein organisches Analogon bekannt ist<sup>[3a]</sup>. Die Addition des nucleophilen Stickstoffatoms von **4** an ein zweites Molekül des Komplexes **2b** und anschließende Cyclisierung führt zu **3b**. Wir nehmen an, daß der Carbinkomplex **1a** nach einem ähnlichen Reaktionsmechanismus abreagiert, wobei die Methylgruppe in **1a** erst *nachdem* das Azinstickstoffatom an das Carbinkohlenstoffatom addiert wurde, deprotoniert wird<sup>[10]</sup>.

Der Vinylidenkomplex **2b** geht mit  $\text{PhN}=\text{CHPh}$  eine  $[2+2]$ -Cycloaddition unter Bildung des Carbenkomplexes **5b** ein [Gl. (c)]. Diese Cycloaddition war bisher nur mit



Iminen an Vinylidenenkomplexe bekannt<sup>[11]</sup>. Neuartig für Vinylidenkomplexe ist die Umsetzung von **2b** mit  $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ , die den Isocyanidkomplex **6b**<sup>[12]</sup> liefert [Gl. (d)]. Diese Metathesereaktion zwischen der Vinyliden-C=C-Bindung und der Carbodiimid-N=C-Bindung verläuft möglicherweise über den Carbenkomplex **7** als Zwischenstufe, der dann in einer Retro-Cycloaddition die beobachteten Produkte bildet. Für die Addition von  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}=\text{C}=\text{NC}_6\text{H}_{11}$  an  $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3]$ , bei der sich eine zu **7** analoge Chromverbindung isolieren läßt, wurde ein Vinylidenkomplex als Zwischenstufe vorgeschlagen<sup>[13]</sup>.

Die vorgestellten Reaktionen zeigen die hohe Reaktivität des Vinylidenkomplexes **2b**. Insbesondere die Criss-cross-Cycloaddition mit Benzalazin weist diese Verbindung als potentes 1,3-Dipolarophil aus, das Cycloadditionen mit einer Vielzahl von Substraten eingehen sollte. Interessanterweise reagiert der Vinylidenmangankomplex **2a** nicht so leicht mit Benzalazin, Iminen oder  $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ , was auf eine verminderte Elektrophilie des  $\alpha$ -C-Atoms des Vinylidenliganden in **2a** im Vergleich zu demjenigen im Rheniumkomplex **2b** schließen läßt. Der sehr viel stärker elektrophile Carbin-komplex **1a** setzt sich schnell mit jedem dieser Substrate um und liefert, nach Zugabe von  $\text{Et}_3\text{N}$ , die zu den Rheniumkomplexen analogen Produkte **3a**, **5a** und **6a**. Folglich werden die Mangankomplexe nach der Addition des Substrats, die Rheniumkomplexe jedoch vor der Addition deprotoniert.

### Experimentelles

Löst man  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{CCH}_3][\text{BCl}_4]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-50^\circ\text{C}$ , erfolgt schnelle Deprotonierung unter Bildung von gasförmigem HCl (Rotfärbung von Lackmuspapier) und Komplex **2b** (IR-spektroskopisch nachweisbar). Ein zweifacher Überschuß an Benzalazin wurde zugegeben, die Lösung bei  $0^\circ\text{C}$  1 h lang gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde chromatographiert (neutrales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und in eine gelbe Bande  $[\text{PhCH}=\text{N}=\text{N}=\text{CHPh}, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} (1:1)]$  sowie eine nachfolgende gelbe Bande **3b**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan} (3:1)$ , 53% Ausbeute) getrennt.

**2a**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ca.  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1998, 1935 (\text{CO}), 1623 (\text{C}=\text{C})$ ; **2b**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ca.  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1990, 1915 (\text{CO}), 1629 (\text{C}=\text{C})$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.32$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5.48 (s, 5H, Cp).

Um **3a** herzustellen, wurde ein zweifacher Überschuß an Benzalazin bei  $-50^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CCH}_3][\text{BCl}_4]$  in THF gegeben. Die Lösung wurde 3 h bei  $-50^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Aufwärmen auf  $22^\circ\text{C}$  entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und trennte das erhaltene rote Öl chromatographisch an einer neutralen Aluminiumoxidsäule in eine gelbe Bande  $[\text{PhCH}=\text{N}=\text{N}=\text{CHPh}, \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan} (1:1)]$  gefolgt von einer zweiten gelben Bande aus **3a** (100%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 41% Ausbeute).

**3a**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.38-6.99$  (Ph), 5.34 (dd,  $J = 10.2, 2.4$  Hz,  $\text{CHPh}$ ), 4.03 (s, Cp), 3.34 (dd, 1H,  $J = 18.4, 10.2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.10 (dd,  $J = 18.4, 2.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 245.5$  ( $\text{Mn}=\text{C}$ ), 233.95, 232.89 (CO), 140.6-126.8 (Ph), 84.0 (Cp), 66.25 ( $\text{CHPh}$ ), 59.26 ( $\text{CH}_2$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1926, 1858 (\text{CO})$ ; MS (FAB):  $m/z$  612 ( $M^+$ ); **3b**:  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 7.8-6.7$  (Ph), 4.91 (s, Cp), 4.03 (dd,  $J = 7.5, 2.4$  Hz,  $\text{CHPh}$ ), 1.85 (dd, 1H,  $J = 16.6, 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.81 (dd, 1H,  $J = 16.6, 2.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 228.3$  ( $\text{Re}=\text{C}$ ), 206.9, 206.5 (CO), 148.2-125.9 (Ph), 87.5 (Cp), 38.3 ( $\text{CHPh}$ ), 22.6 ( $\text{CH}_2$ ); IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1926, 1847 (\text{CO})$ .

Eingegangen am 24. Januar 1992 [Z 5146]

CAS-Registry-Nummern:

**2a**, 81616-28-6; **2b**, 141902-81-0; **3a**, 141902-82-1; **3b**, 141902-83-2; **5a**, 141902-84-3; **5b**, 141902-85-4; **6a**, 83111-32-4; **6b**, 141902-86-5;  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CCH}_3][\text{BCl}_4]$ , 59831-16-2;  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{CCH}_3][\text{BCl}_4]$ , 141902-80-9;  $\text{PhCH}=\text{NCH}_3$ , 622-29-7;  $t\text{BuN}=\text{C}=\text{N}t\text{Bu}$ , 691-24-7; Benzalazin, 588-68-1.

- [1] J. R. Bailey, N. H. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 279; J. R. Bailey, A. T. McPherson, *ibid.* **1917**, 40, 1322.
- [2] A. Padwa, *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley, New York, **1984**; T. Wagner-Jauregg, *Synthesis* **1976**, 349.
- [3] A. G. Gieren, P. Narayanan, K. Burger, W. Thenn, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 475; O. Nuyken, G. Maier, K. Burger, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 2245; *ibid.* **1989**, 190, 623; K. Burger, F. Hein, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 853; K. Burger, H. Schickaneder, F. Hein, A. Gieren, V. Lamm, H. Engelhard, *ibid.* **1982**, 845; K. Burger, W. Thenn, R. Rauh, H. Schickaneder, A. Gieren, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 1460.
- [4] E. O. Fischer, G. Z. Besl, *Z. Naturforsch. B* **1979**, 34, 1186; E. O. Fischer, R. L. Clough, P. Stückler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 120, C6.
- [5] a) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 197; b) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 59.
- [6] K. Fölting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 3483; B. E. Boland-Lussier, M. R. Churchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, 1, 628.
- [7] Die neue Verbindung  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu-\text{C}=\text{CH}_2)$  [ $\text{R} (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ :  $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1977$  (w), 1948 (s), 1900 (s) (CO)] ähnelt  $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Re}]_2(\mu-\text{C}=\text{CHPh})\}$ : N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 137, 69.
- [8]  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.652(5)$ ,  $b = 10.870(3)$ ,  $c = 13.199(6)$  Å,  $\alpha = 75.97(3)^\circ$ ,  $\beta = 67.85(3)^\circ$ ,  $\gamma = 82.54(3)^\circ$ ,  $V = 1372.0(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R(F) = 0.0391$ ,  $T = 297$  K. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hoffmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, **1983**.
- [10] Ähnliche Reaktionen von **1a** siehe: B. Handwerker, K. E. Garrett, K. L. Nagle, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1990**, 9, 1562; H. Fischer, C. Troll, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 427, 77.
- [11] A. G. M. Barrett, J. Mortier, M. Sabat, M. A. Sturgess, *Organometallics* **1988**, 7, 2553; A. G. M. Barrett, M. A. Sturgess, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3940; *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 3811.
- [12] G. W. Harris, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 87.
- [13] K. Weiss, E. O. Fischer, J. Müller, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3548.

### Spannungsaktivierte Bildung eines dreilagigen Phans\*\*

Von Henning Hopf\*, Bernhard Witulski,  
Peter Bubenitschek und Peter G. Jones

Die Leichtigkeit, mit der [2.2]Paracyclophan und seine Homologen mit mehr als zwei Brücken Cycloadditionen, Substitutionsreaktionen und Umlagerungen eingehen, beruht in starkem Maße auf dem dabei erfolgenden Spannungsabbau<sup>[1,2]</sup>. Eine schon 1966 beobachtete spannungsmindernde Reaktion des Stammkohlenwasserstoffs [2.2]Paracyclophan ist seine durch Lewis-Säuren katalysierte Isomerisierung zu [2.2]Metaparacyclophan<sup>[3]</sup>, eine Reaktion, die sich in der Folgezeit als typisch für mehrfach ver-

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. B. Witulski  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig  
Dipl.-Chem. P. Bubenitschek, Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[\*\*] Cyclophane, 37. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der BASF Aktiengesellschaft und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. – 36. Mitteilung: H. Hopf, T. Laue, M. Zander, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 441–442; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 432–433.