

linie SF21 von einem cytosolischen Enzym mit einem Molekulargewicht von 41 kDa hergestellt^[16].

Zur Zeit werden Versuche zur Charakterisierung dieses Enzyms und zur Isolierung von 14-HRR- sowie AR-Bindungsproteinen durchgeführt.

Experimentelles

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian-VXR-400-Spektrometer in CDCl₃ oder CD₃OD aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen δ sind auf $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.24$ oder $\delta(\text{CH}_3\text{OH}) = 3.30$ bezogen. Die hochauflösenden EI-Massenspektren wurden mit einem JEOL-DX-303-HF- (Matrix: Perfluorkrosin, PFK) und die CI-Massenspektren mit einem NERMAG-R1010-Spektrometer gemessen (Trärgas: Methan).

Isolierung von Anhydroretinol aus Insektenzellkulturen: Schneider-S2M3-Zellen wurden in Schneiders Insektenmedium, dem 10% fötales Rinderserum (FBS) oder 10% Pferdeserum (Gibco, Life Technologies Inc., Grand Island, NY, USA) zugesetzt worden war, in der Phase exponentiellen Wachstums bis zu einer Dichte von $2 \times 10^6 - 4 \times 10^6$ Zellen pro mL kultiviert. Die Zellen wurden mit 10^{-5} M Retinol versetzt und nach 12 h durch Zentrifugieren geerntet. Die Pellets wurden nach der Methode von McClean^[17] aufgearbeitet. Die in der Acetonitril/Butanol-Phase enthaltenen Retinoide wurden an einer präparativen C₁₈-Umkehrphasensäule (Vydac 218 TP, 22 mm \times 30 cm; Vydac, Hesperia, CA, USA) getrennt (H₂O/MeOH/CHCl₃-Gradient, vgl. Abb. 1a, 100% H₂O \rightarrow 100% MeOH \rightarrow MeOH/CHCl₃ (1/1); Fließgeschwindigkeit: 8 mL min⁻¹; Photodiodenarray-Detektor (Waters 991)).

Synthese der Anhydroretinolisomere durch saure Dehydratisierung^[7a]: Zu einer Lösung von all-trans-Retinol (20 mg, Sigma) in wasserfreiem Ethanol (10 mL) wurde konz. HCl bis zu einer Konzentration von 0.3 M eingeleitet. Nach 15 min bei Raumtemperatur wurde durch Titration mit einer 10 M Natriumhydroxidlösung neutralisiert und anschließend mit Wasser auf das 1.5fache verdünnt. Die Lösung wurde mit Hexan extrahiert und die organische Phase mit Wasser gewaschen und eingengt. Der Rückstand wurde in Methanol gelöst. Die Gruppe der Anhydroretinolisomere wurde wie bei der Isolierung aus Zellkulturen durch präparative HPLC isoliert und mit einer analytischen C₁₈-Umkehrphasensäule getrennt (Vydac 201 TP, 5.4 mm \times 30 cm; isokratische Elution, H₂O/CH₃OH (14/86), Fließgeschwindigkeit: 1 mL min⁻¹).

Eingegangen am 17. Januar 1994,
veränderte Fassung am 6. Juni 1994 [Z.6620]

- [1] G. Wald, *Science* **1968**, *162*, 230–239.
- [2] a) C. Thaller, G. Eichele, *Nature* **1987**, *327*, 625–628; b) M. Wagner, C. Thaller, T. Jessell, G. Eichele, *ibid.* **1990**, *345*, 819–822; S. J. Collins, R. C. Gallo, R. E. Gallagher, *ibid.* **1977**, *270*, 347–349; T. R. Breitman, S. E. Selonick, S. J. Collins, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1980**, *77*, 2936–2940.
- [3] a) C. Y. David, J. L. Sell, *J. Nutr.* **1983**, *113*, 1914–1919; b) G. Dennert in *The Retinoids*, Vol. 2 (Hrsg.: M. B. Sporn, A. B. Roberts, D. W. Goodman), Academic Press, New York, **1984**, S. 373–390.
- [4] J. Buck, G. Ritter, L. Dannecker, V. Katta, B. Chait, U. Hämmerling, *J. Exp. Med.* **1990**, *171*, 1613–1624.
- [5] J. Buck, F. Derguini, E. Levi, K. Nakanishi, U. Hämmerling, *Science* **1991**, *254*, 1654–1656; F. Derguini, K. Nakanishi, U. Hämmerling, J. Buck, *Biochemistry* **1994**, *33*, 623–628.
- [6] J. Buck, F. Grün, F. Derguini, Y. Chen, S. Kimura, N. Noy, U. Hämmerling, *J. Exp. Med.* **1993**, *178*, 675–680.
- [7] a) J. R. Edisbury, A. M. Gillam, I. M. Heilbron, R. A. Morton, *Biochem. J.* **1932**, *26*, 1164–1173; b) N. D. Embree, *J. Biol. Chem.* **1939**, *128*, 187–198.
- [8] H. J. Palmer, V. M. Mahler, J. J. McCormick, *In Vitro Cell. Dev. Biol.* **1989**, *25*, 1009–1015; T. N. R. Varma, P. Erdody, T. K. Murray, *J. Pharm. Pharmacol.* **1965**, *17*, 474–479.
- [9] a) U. Hämmerling, unveröffentlicht; b) P. V. Bhat, L. M. Deluca, S. Adamo, I. Akalovsky, C. S. Silverman-Jones, G. L. Peck, *J. Lipid Res.* **1979**, *20*, 357–362.
- [10] 11-cis-3-Hydroxyretinal ist das Chromophor im Sehpigment der Fliegen, Xanthopsin; all-trans- oder 13-cis-3-Hydroxyretinol ist hingegen an deren "sensitiverendes Pigment" gebunden: a) K. Vogt, K. Kirschfeld, *Naturwiss.* **1984**, *71*, 211–213; b) M. Ito, N. Matsuoka, K. Tsukida, T. Seki, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 78–86; c) J. Schwemer in *Proc. Yamada Conf. XXI* (Hrsg.: T. Hara), Yamada Science Foundation, Osaka, Japan, **1988**, S. 299–304; d) K. Hamdorf, P. Hochstrate, G. Höglund, M. Moser, S. Sperber, P. Schlecht, *J. Comp. Physiol. A* **1992**, *171*, 601–615.
- [11] a) W. Orshnik, G. Karnas, A. D. Mebane, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 295–304; b) R. L. Christensen, B. E. Kohler, *Photochem. Photobiol.* **1973**, *18*, 293–301.
- [12] E. M. Shantz, J. D. Cawley, N. D. Embree, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 901–906.

- [13] W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, U. Schweizer in *Carotenoids* (Hrsg.: O. Isler), Birkhäuser, Basel, **1971**, S. 204–243.
- [14] a) P. E. Blatz, N. Baumgartner, V. Balasubramanian V., P. Balasubramanian, E. Stedman, *Photochem. Photobiol.* **1971**, *14*, 531–549; b) R. A. Auerbach, M. F. Granville, B. E. Kohler, *Biophys. J.* **1979**, *25*, 443–454.
- [15] G. Englert, M. Vecchi M., *J. Chromatogr.* **1982**, *235*, 197–203.
- [16] F. Grün, J. Buck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] S. W. McClean, M. E. Rudel, E. G. Gross, J. J. DiGiovanni, G. L. Pede, *Clin. Chem. (Wiston-Salem NC)* **1982**, *28*, 693–696.

Elektronendelokalisierung in Ethinyl-verbrückten zweikernigen Polypyridin-ruthenium(II)-Komplexen**

Andrew C. Benniston, Vincent Grosshenny, Anthony Harriman* und Raymond Ziessel*

Photoaktive Übergangsmetall-Chelatkomplexe spielen eine wichtige Rolle als Chromophore in supramolekularen Systemen. Dort sollen sie die Energie- und/oder Elektronenübertragung über große Distanzen erleichtern^[1]. Um die Übertragungsrichtung festzulegen, müssen starre Systeme konstruiert werden, und um den Abstand zwischen den Komponenten vergrößern zu können, sollte der angeregte Zustand langlebig sein^[2]. Die Lebensdauer der meisten lumineszierenden Chelatkomplexe nimmt mit fallender Energie des angeregten Zustands ab^[3]. Bei zweikernigen Komplexen, in denen die Metallzentren räumlich nur wenig voneinander getrennt sind, kann allerdings die Lebensdauer des angeregten Triplettzustands den Wert überschreiten, der auf der Basis seines Energieniveaus zu erwarten ist, da die Elektronen über ein ausgedehntes π^* -Elektronensystem delokalisiert werden können^[4–6]. Dieser Effekt kann bedeutende Ausmaße annehmen. Meyer et al.^[4] haben zum Beispiel bei einem zweikernigen Ruthenium(II)-Komplex eine Triplettlebensdauer gemessen, die 20mal höher als die eines entsprechenden einkernigen Komplexes mit ähnlicher Triplettenergie ist. Wir haben jetzt bei Lösungen bestimmter Ethinyl-substituierter Bis(terpy)-Ruthenium(II)-Komplexe (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridyl) in Acetonitril bei 25 °C eine noch längere Triplettlebensdauer beobachtet. Unsere Strategie ermöglicht es, einen schlechten Sensibilisator (d. h. eine Verbindung, deren Triplettlebensdauer zu kurz ist, um über eine größere Distanz Energie- oder Elektronenübertragungen zwischen nur schwach miteinander wechselwirkenden Verbindungen zu erleichtern) in einen effektiven Sensibilisator umzuwandeln. Diese Entdeckung hat weitreichende Konsequenzen, da terpy ein idealer Baustein zur Bildung von starren supramolekularen Leitungen ist.

Die Ethinyl-verbrückten Ruthenium(II)-Komplexe (siehe Abb. 1) wurden unter milden Bedingungen durch Reaktion der

* Prof. Dr. A. Harriman, Dr. A. C. Benniston

Center for Fast Kinetics Research
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)
Telefax: Int. + 512/471-6095

Dr. R. Ziessel, V. Grosshenny
Ecole Européenne des Hautes Etudes des Industries Chimiques de Strasbourg
IPCMS/GMI
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)
Telefax: Int. + 88 611 025

** Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 9102657) und vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert.

ditopischen Bis(terpy)-Liganden^[7] mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ (dmsO = Dimethylsulfoxid) dargestellt.

Der Komplex **1** hat eine verzerrt oktaedrische Struktur^[8] und im Vergleich zum Tris(bpy)-Ruthenium(II)-Ion **2** (bpy = 2,2'-Bipyridyl) einen kurzlebigen Triplettzustand^[9]. Dies beruht auf



der Vermischung von Charge-Transfer- und (energiereichen) Zuständen mit Metallorbital-Charakter. Daher luminesziert **1** in sauerstofffreiem Acetonitril bei 25 °C nur extrem schwach. Das Maximum λ_p der Lumineszenz liegt bei 650 nm, die Quantenausbeute Φ_p bei dieser Wellenlänge ist <0.0002 und die Lebensdauer τ_p beträgt 565 ± 35 ps. Im Gegensatz dazu liegt das Lumineszenzmaximum von **2** bei 621 nm und wird durch $\Phi_p = 0.06$ und $\tau_p = (980 \pm 20)$ ns charakterisiert. Die Triplets beider Verbindungen sind mit Laser-Flashphotolyse einfach zu beobachten. Ihre Lebensdauern τ_i betragen im Falle von **1** 610 ± 40 ps und im Falle von **2** 960 ± 30 ns. Die kovalente Verknüpfung von zwei Bis(terpy)-Ruthenium(II)-Komplexen durch eine oder zwei Ethinylgruppen in 4'-Position, die zu **3a** bzw. **3b** (Abb. 1) führt, bewirkt ein drastisches Anwachsen der Triplettlebensdauer, der Phosphoreszenzausbeute und des Emissionsmaximums (Tabelle 1). Bereits bei einer einzelnen Ethinylbrücke

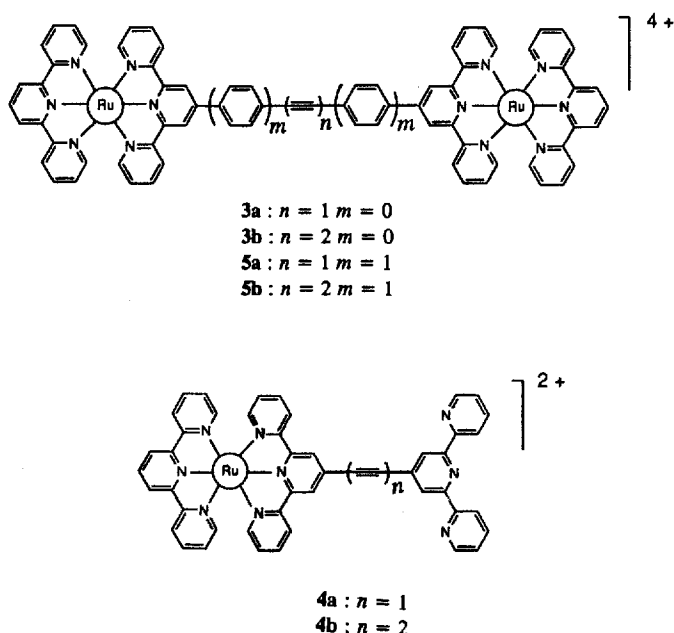


Abb. 1. Strukturen der diskutierten Ethinyl-substituierten Ru^{II} -Komplexe (Gegenion: PF_6^-).

wächst die Triplettlebensdauer trotz gesunkener Triplettenergie fast auf das 1000fache an. Eine Brücke aus zwei Ethinyleinheiten erhöht die Lebensdauer noch weiter. Die entsprechenden einkernigen Komplexe **4a** und **4b** zeigen ebenfalls erhöhte Lebensdauern und Lumineszenzausbeuten sowie geringere Triplettenergien. Die Veränderungen sind aber weniger gravierend als bei den zweikernigen Komplexen (Tabelle 1). Durch Einführung eines Phenylrings zwischen terpy- und Ethinylgruppen bei **5a** und **5b** werden dagegen nur Triplettlebensdauern und Lumineszenzausbeuten erreicht, die denen von **1** ähneln. Allerdings sind insbesondere die Lebensdauern immer noch deutlich größer als die der unsubstituierten Verbindung (Tabelle 1).

Tabelle 1. Photophysikalische Eigenschaften der diskutierten Ruthenium(II)-Komplexe, gemessen in sauerstofffreiem Acetonitril bei 25 °C.

Verb.	λ_p/nm [a]	Φ_p [b]	τ_p/ns [c]	τ_i/ns [d]
1	650	<0.0002	0.56	0.61
2	621	0.060	980	960
3a	722	0.0014	565	570
3b	735	0.0021	720	700
4a	690	0.0003	55	50
4b	710	0.0006	170	165
5a	670	<0.0001	3.2	3.6
5b	665	<0.0001	5.5	5.8

[a] Lumineszenzmaximum, ± 5 nm; [b] Lumineszenzquantenausbeute, $\pm 20\%$; [c] Lumineszenzlebensdauer, $\pm 8\%$; [d] Triplettlebensdauer, bestimmt durch Laser-Flashphotolyse, $\pm 10\%$.

Die verringerte Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung von **3** und **4** relativ zu **1** beruht auf der selektiven Besetzung von Liganden mit ausgedehnten π^* -Orbitalen^[4–6]. Das Elektron wird durch Anregung in den Ethinyl-substituierten terpy-Liganden befördert, wo es über das großflächige π -Elektronensystem, das beide terpy-Einheiten umfaßt, delokalisiert wird. Diese Hypothese wird durch die Absorptionsspektren gestützt: **3a** zeigt Charge-Transfer-Absorptionsmaxima λ_{max} für die Metall-Ligand-Übergänge bei 515 nm ($\epsilon = 32800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 457 nm ($\epsilon = 15400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); im Falle von **3b** liegen die entsprechenden Werte bei 512 nm ($\epsilon = 39300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 453 nm ($\epsilon = 20200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bei **1** ist dagegen ein einzelnes Maximum bei 470 nm ($\epsilon = 16100 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Die photophysikalischen Eigenschaften von **3** und **4**^[10] deuten auf eine stärkere Elektronendelokalisierung in den zweikernigen Komplexen hin, denn die Absorptions- und Lumineszenzmaxima von **3** sind stärker rotverschoben, und ihre Triplettlebensdauern sind deutlich länger als bei **4**. terpy- und Ethinylgruppen sowie benachbarte Ethinylgruppen koppeln stark untereinander. Die Einführung eines Phenylrings in das π -Elektronensystem führt zu einer deutlichen Abnahme dieser elektronischen Kopplung. Dies ist an der geringeren Rotverschiebung der Absorptions-^[11] und Lumineszenzspektren und an den kürzeren Triplettlebensdauern von **5** im Vergleich zu **3** zu erkennen. Da die elektronische Kopplung zwischen terpy- und Phenylgruppen im Grundzustand stark ist^[12], muß die im Vergleich zu **3** herabgesetzte elektronische Wechselwirkung von **5** durch eine geringe Orbitalüberlappung an der Ethinyl-Phenyl-Verbindungsstelle und nicht am terpy-Phenyl-Verknüpfungspunkt bedingt sein. Diese schwache Orbitalüberlappung kann durch eine geringe räumliche Überlappung der π^* -Orbitale der reagierenden Einheiten oder durch einen elektronischen Faktor verursacht sein.

Die Elektronendelokalisierung tritt auch in den Triplettabsorptionsspektren nach Laseranregung bei 532 nm auf. Das Triplett-Grundzustand-Differenzspektrum von **1** zeigt, daß die Absorption des Chromophors im Grundzustand bei 470 nm endet. Außerdem ist ein schwacher Ligand-Ligand-Übergang bei höherer Energie und eine sehr schwache Absorption, die sich über den nahen Infrarotbereich erstreckt, zu beobachten (Abb. 2a). **3a** und **3b** haben zusätzlich intensive, Gauß-Kurven-förmige Absorptionsbanden mit einem Maximum bei 850 bzw. 860 nm (Abb. 2b). Diese neuen Banden entstehen durch Einzelphotonanregung und fallen mit der gleichen Geschwindigkeit ab, die auch bei der Absorption des Chromophors oder bei der Emission bemessen wurde. Sie entstehen möglicherweise durch Elektronendelokalisierung zwischen den Ethinyl-verbrückten terpy-Einheiten. Bei **4a** und **4b** werden ähnliche mit einem Wertigkeitswechsel einhergehende Charge-Transfer-Banden bei

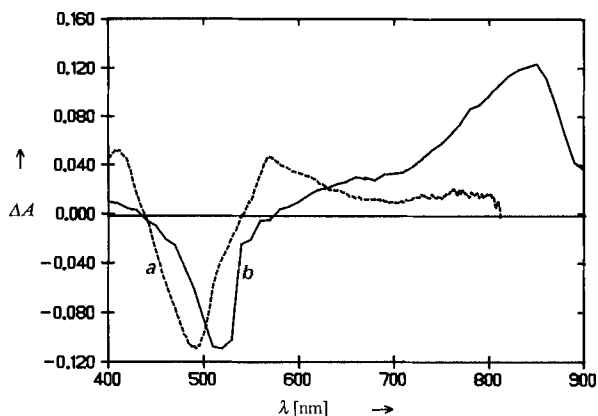


Abb. 2. Differenzspektren elektronisch angeregter Zustände, aufgenommen 50 ps nach der Laseranregung von **1a** (a) und 20 ns nach der Laseranregung von **3a** (b) in sauerstofffreier Acetonitril-Lösung. Die Laseranregung erfolgt bei 532 nm durch einen 30-ps-Puls.

595 bzw. 630 nm beobachtet. Bei den Phenyl-verbrückten Verbindungen **5a** und **5b** treten solche Banden dagegen nicht auf.

Die höheren Triplettlebensdauern der Ethinyl-substituierten Komplexe können auf die selektive Besetzung des substituierten Liganden zurückgeführt werden. Aufgrund seiner niedrigeren Energie tritt eine geringere Vermischung des Charge-Transfer-Zustands mit dem (energiereichen) Zustand mit Metallorbital-Charakter auf. Die Delokalisierung des Elektrons über ein ausgedehntes π^* -Orbital verringert die Abstoßung zwischen den Elektronen und verringert den Kernabstand. Dies führt zu einer schwächeren Überlappung zwischen den Schwingungsniveaus des Triplett- und Grundzustands^[13–14]. Eine zweite Ethinylgruppe führt zu einer weiteren Erhöhung der Triplettlebensdauer. Dadurch sollte die Konstruktion linearer supramolekularer Systeme möglich sein, die eine Lipid-Doppelschicht durchspannen und deren angeregter Zustand trotzdem noch eine relativ lange Lebensdauer hat.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der PF_6^- -Salze von **3a**, **3b**, **4a**, **4b**, **5a** und **5b**. Eine Lösung von 2 Äquiv. $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{dmsO})\text{Cl}_2]$ und 2.2 Äquiv. AgBF_4 in 50 mL entgastem CH_3OH wurde 10 h unter Ar bei 80°C gerührt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die tiefrote Lösung über Baumwolle filtriert und mit einer Kanüle in eine Suspension des entsprechenden ditopischen Liganden **7** (100-mg-Maßstab, 1 Äquiv.) in CH_3OH (10 mL) überführt. Die Komplexbildung, die am Auftreten einer orangefarbenen Farbe zu erkennen war, wurde durch Erhitzen auf 100°C erreicht. Nach einigen Stunden wurde die Lösung über Celite filtriert und NH_4PF_6 (10 Äquiv.) in 2 mL Wasser zugegeben. Langsames Verdampfen von CH_3OH führte zum Ausfällen eines tiefroten Feststoffs. Die Kristalle wurden abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und chromatographisch gereinigt (Aluminiumoxid, 3–10% $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$). Anschließend wurden die erhaltenen Komplexe aus $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Toluol}$ umkristallisiert: **3a**-(PF_6)₄: 25% Ausb., FAB-MS (*meta*-Nitrobenzylalkohol (*m*-NBA)): m/z 1593 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{62}\text{H}_{42}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M_r = 1737.10$): ber. C 42.87, H 2.44, N 9.68; gef. C 42.53, H 2.15, N 9.39; **3b**-(PF_6)₄: 28% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA): m/z 1617 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M_r = 1761.12$): ber. C 43.65, H 2.40, N 9.54; gef. C 43.53, H 2.11, N 9.32; **4a**-(PF_6)₂: 68% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA): m/z 968 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{31}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$ ($M_r = 1112.83$): ber. C 50.73, H 2.81, N 11.33; gef. C 50.49, H 2.62, N 11.06; **4b**-(PF_6)₂: 60% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA): m/z 992 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{49}\text{H}_{31}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$ ($M_r = 1136.85$): ber. C 51.77, H 2.75, N 11.09; gef. C 51.28, H 2.35, N 10.76; **5a**-(PF_6)₄: 18% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA): m/z 1745 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M_r = 1889.30$): ber. C 47.05, H 2.67, N 8.90; gef. C 46.73, H 2.41, N 8.59; **5b**-(PF_6)₄: 22% Ausb., FAB-MS (*m*-NBA): m/z 1769 [$M^+ - \text{PF}_6$]. Analyse für $\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{P}_4\text{Ru}_2$ ($M_r = 1913.32$): ber. C 47.71, H 2.63, N 8.78; gef. C 47.56, H 2.45, N 8.53.

Alle FAB-MS-Spektren wiesen die erwarteten Isotopenmuster auf.

Eingegangen am 21. Februar,
veränderte Fassung am 20. April 1994 [Z 6702]

- [1] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, 1991.
- [2] F. Vögtle, M. Frank, M. Nieger, P. Belser, A. von Zelewsky, V. Balzani, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1643.
- [3] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163.
- [4] S. Boyde, G. F. Strouse, W. E. Jones, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7395.
- [5] A. J. Downard, G. E. Honey, L. F. Phillips, P. J. Steel, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2259.
- [6] J. R. Shaw, R. T. Webb, R. H. Schmehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1117.
- [7] V. Grossshenny, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, C19; V. Grossshenny, R. Ziessel, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 8075.
- [8] R. P. Thummel, Y. Jahng, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2527.
- [9] J. R. Winkler, T. L. Netzel, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2381.
- [10] In Acetonitril, $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm ($\epsilon = 19200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und 459 nm ($\epsilon = 12000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) für **4a** und $\lambda_{\text{max}} = 495$ nm ($\epsilon = 23000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) und 461 nm ($\epsilon = 14200 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) für **4b**.
- [11] In Acetonitril, $\lambda_{\text{max}} = 488$ nm ($\epsilon = 48500 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) für **5a** und $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm ($\epsilon = 62000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$) für **5b**.
- [12] J.-P. Collin, P. Lainé, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, A. Sour, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 434.
- [13] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 952.
- [14] S. K. Doorn, R. L. Blackburn, C. S. Johnson, J. T. Hupp, *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 1775.

Cr^{III}- und Fe^{III}-Komplexe mit η^3 -koordinierten 1,3,5-Triazacyclohexan-Liganden**

Randolf D. Köhn* und Gabriele Kociok-Köhn

Komplexe mit Triazacyclononanen und größeren makrocyclischen Aminen als Liganden sind in großer Zahl bekannt^[1] und werden als Modellsysteme in der Bioanorganik, aber auch als Katalysatoren zur Olefinpolymerisation genutzt^[2]. Komplexe mit den kleineren Triazacyclohexan-Liganden **1** (siehe Schema 1) wurden dagegen bisher kaum untersucht. Dabei sind viele *N*-alkylierte Triazacyclohexane kommerziell erhältliche, billige Verbindungen, während die größeren Makrocyclen teuer sind oder nur nach aufwendiger Synthese erhalten werden können.

Einige schlecht charakterisierte Tricarbonyl-Cr- und -Mo-Komplexe mit **1**^[3] wurden beschrieben. Nur wenige andere Komplexe dieses Typs wurden durch Röntgenstrukturanalyse untersucht^[4]. In diesen ist das Metall meist über nur ein Stickstoffatom von **1** komplexiert. η^3 -Koordinierung wurde bisher nur in einem Komplex von **1b** mit InMe_3 gefunden^[4d]; dessen Struktur konnte jedoch nicht zufriedenstellend verfeinert werden, da die *i*Pr-Gruppen stark fehlgeordnet waren.

Gibt man nun **1** zu Lösungen von $[\text{CrCl}_3(\text{thf})_3]$ in THF oder FeCl_3 in Et_2O , so fallen die 1:1-Komplexe **2** bzw. **3** aus (Schema 1; physikalische Daten dieser und der weiteren neuen Komplexe siehe Tabelle 1). Diese Komplexe sind mehrere Tage an Luft beständig; der besonders inerte Komplex **2b** kann selbst durch Königswasser nicht zersetzt werden. Sie sind in stark

[*] Dr. R. D. Köhn, Dr. G. Kociok-Köhn
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-22168

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und einem Graduiertenkolleg des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft gefördert. R. D. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationstipendium und Prof. Dr. H. Schumann für die Unterstützung der Arbeit.