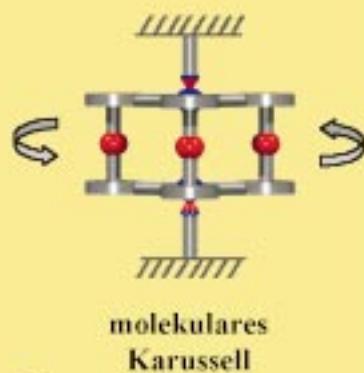
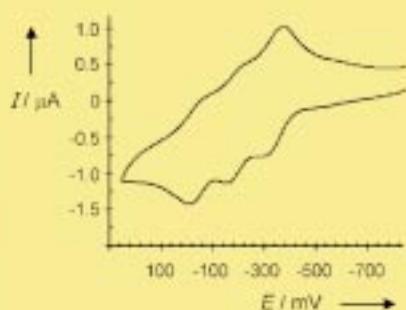
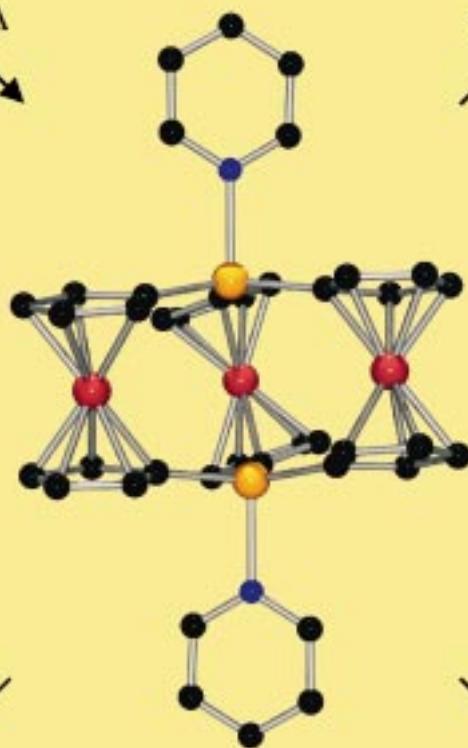


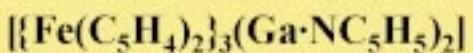
$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2(\text{GaCH}_3\cdot\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ ,  
das erste Digallaferrocenophan



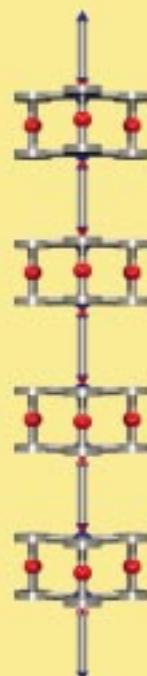
molekulares  
Karussell



reversible Oxidation  
bis zum Trikation



Ein neuer Strukturtyp in der metallorganischen Chemie: Drei Ferrocen-1,1'-diyl-Einheiten werden über zwei Galliumzentren zu einer Karussell-Struktur verknüpft. Der donorfreie Grundkörper bietet sich als Baustein in der supramolekularen Chemie an. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.



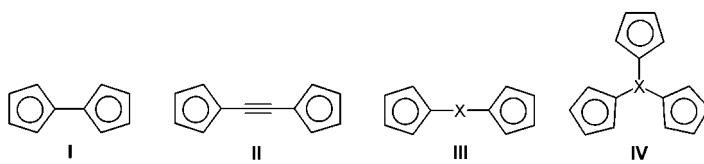
molekularer  
Stab

**[{Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}<sub>3</sub>{Ga(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)}<sub>2</sub>] – ein dreikerniges galliumverbrücktes Ferrocenophan mit Karussellstruktur\*\***

Peter Jutzi,\* Norman Lenze, Beate Neumann und Hans-Georg Stammmer

Professor Hansgeorg Schnöckel  
zum 60. Geburtstag gewidmet

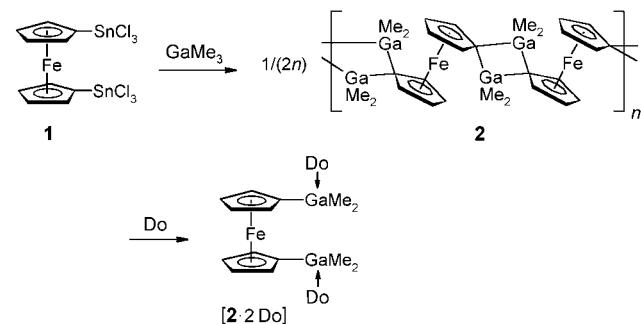
Mehrkerne Ferrocensysteme sind wichtige Modellsubstanzen zum Studium von Fe-Fe-Wechselwirkungen, die ganz unterschiedliche elektronische und magnetische Effekte zur Folge haben können.<sup>[1]</sup> Besonderes Interesse gilt solchen Verbindungen, in welchen die Ferroceneinheiten in fixierter Geometrie coplanar zueinander angeordnet sind. Dieses Kriterium ist idealerweise bei zweikernigen [m.m]Ferrocenophanen erfüllt, die sich von Dicyclopentadienyleinheiten des Typs I und II ableiten; bedingt gilt dies auch für vom Typ III abgeleitete Verbindungen.<sup>[1, 2]</sup> Dreikernige Ferrocenophane



auf der Basis des Tricyclopentadienylsystems IV sind bisher unbekannt.<sup>[3]</sup> Wir berichten im Folgenden erstmals über diese neuartige Verknüpfung und stellen eine Verbindung vor, in der drei Ferrocen-1,1'-dyleinheiten über Galliumzentren zusammengehalten werden.

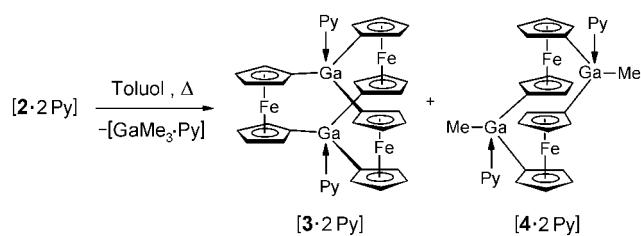
Als Ausgangsverbindung dient das hier erstmals beschriebene 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen<sup>[4]</sup> **2**, welches man in guter Ausbeute durch Umsetzung von 1,1'-Bis(trichlorstannylyl)ferrocen **1**<sup>[5]</sup> mit einem Überschuss Trimethylgallium erhält (Schema 1). Die orangefarbene, in donorfreien Solventien schwerlösliche sowie extrem luftempfindliche Verbindung liegt vermutlich als aus [{Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(μ<sub>2</sub>-GaMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>}]-Einheiten gebildetes Koordinationspolymer mit verbrückenden und Ga<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-Vierringe bildenden GaMe<sub>2</sub>-Einheiten vor (zum Vergleich: Dimethylgallylferrocen hat eine dimere Struktur mit GaMe<sub>2</sub>-Brücken<sup>[6]</sup>). Die Löslichkeit von **2** in Donorsolventien (Do), z. B. Pyridin und THF, ist auf die Bildung monomerer Addukte [2 · 2 Do] zurückzuführen.

Erwärmt man **2**, gelöst in einer Mischung aus Pyridin (Py) und z. B. Toluol, für kurze Zeit auf eine Temperatur von über 100 °C, so erhält man nach dem Abkühlen in guter Ausbeute die Titelverbindung [3 · 2 Py] in Form eines orangefarbenen,



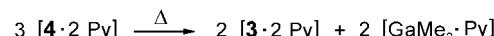
Schema 1. Synthese des Koordinationspolymers 1,1'-Bis(dimethylgallyl)ferrocen **2** und Bildung der monomeren Addukte in Donorsolventien (Do = Pyridin, THF).

mikrokristallinen Feststoffes (Schema 2). Dieser kann noch einen mehr oder weniger geringen Anteil an dem [1.1]Digallaferrrocenophan [4 · 2 Py]<sup>[7]</sup> enthalten. Als weiteres Produkt lässt sich Trimethylgallium in Form seines Pyridinadduktes in der Reaktionslösung NMR-spektroskopisch nachweisen.



Schema 2. Herstellung der Ferrocenophane [3 · 2 Py] und [4 · 2 Py].

Durch Lösen des erhaltenen Produktgemisches in hochsiedenden Solventien (z. B. Toluol, *p*-Xylol) und anschließendes Abkühlen kann [3 · 2 Py] als kristalliner Feststoff rein erhalten werden. Bei diesem Vorgang wird ein Teil der Verbindung [4 · 2 Py] in [3 · 2 Py] überführt. Dies wird dadurch belegt, dass reines [4 · 2 Py]<sup>[7]</sup> in siedendem Toluol in [3 · 2 Py] umgewandelt werden kann (Schema 3). Konsequenterweise erhält man durch längeres Erwärmen von **2** in Toluol/Pyridin ausschließlich [3 · 2 Py].



Schema 3. Zur Bildung von [3 · 2 Py] aus [4 · 2 Py].

Bei der Bildung von [4 · 2 Py] und [3 · 2 Py] müssen ganz offensichtlich hochselektive Kondensationsreaktionen ablaufen. Zum besseren Verständnis der Bildung von [3 · 2 Py] ist von Bedeutung, dass der im Festkörper in *anti*-Konformation vorliegende Komplex [4 · 2 Py] in Lösung hochdynamisch ist, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen *anti*- und *syn*-Konformation einstellt. Dies wird durch die Beobachtung nur jeweils eines Satzes an  $\alpha$ -CH- und an  $\beta$ -CH-Einheiten für die beiden Ferrocen-1,1'-dyleinheiten belegt.<sup>[8]</sup>

[3 · 2 Py] und [4 · 2 Py] können aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit zu analytischen Studien nur in [D<sub>6</sub>]DMSO vermessen werden. Dabei werden die Pyridin-Donoren vollständig gegen DMSO-Donoren ausgetauscht. Dies belegt ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, welches von einem aus einer Lösung von

[\*] Prof. Dr. P. Jutzi, Dipl.-Chem. N. Lenze, B. Neumann, Dr. H.-G. Stammmer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 25, 33615 Bielefeld (Deutschland)  
Fax: (+49) 521-106-6026  
E-mail: peter.jutzi@uni-bielefeld.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Universität Bielefeld und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dipl.-Chem. A. Salmon danken wir für die elektrochemischen Messungen.

[3·2Py] in  $[D_6]DMSO$  ausgefallenen Feststoff aufgenommen wurde und keine Pyridinsignale mehr zeigt. Für [4·2Py] und  $[GaMe_3 \cdot Py]$  wird ein analoges Verhalten angenommen. Verbindung [3·2Do] (Do=Py oder  $[D_6]DMSO$ ) ist NMRspektroskopisch, massenspektrometrisch, durch Kristallstruktur- und Elementaranalyse sowie durch elektrochemische Methoden charakterisiert.

Wie die Kristallstrukturanalyse<sup>[9]</sup> zeigt, werden in [3·2Py] drei Ferrocen-1,1'-dyleinheiten durch zwei Pyridin-stabilisierte Gallium(III)-Zentren unter Bildung einer „Karussellstruktur“<sup>[2]</sup> miteinander verknüpft (Abbildung 1; die im

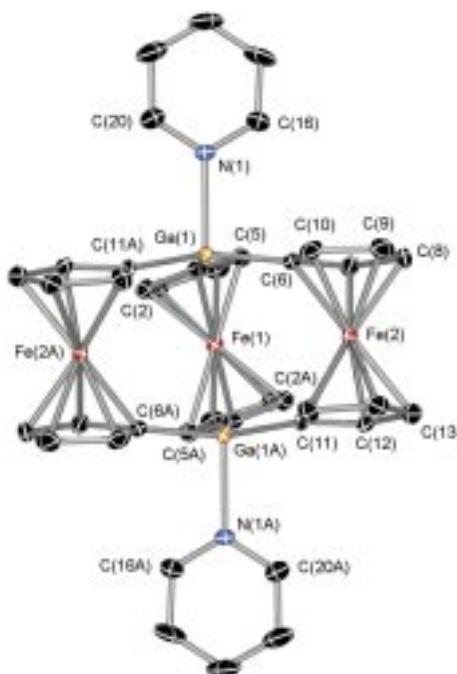


Abbildung 1. Festkörperstruktur von [3·2Py]. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ga(1)-C(1) 1.968(19), Ga(1)-C(6) 1.965(17), Ga(1)-C(11A) 1.973(17), Ga(1)-N(1) 2.143(14), Fe-C(Cp) 2.034–2.101, C(Cp)-C(Cp) 1.41–1.44, Ga-Ga 3.87, Fe(1)-Fe(2) 5.40, Fe(2)-Fe(2A) 5.58; C(1)-Ga(1)-C(6) 117.9(8), C(1)-Ga(1)-C(11A) 116.8(7), C(6)-Ga(1)-C(11A) 120.6(8), C(2)-C(1)-Ga(1) 128.3(14), C(5)-C(1)-Ga(1) 126.9(13), C(7)-C(6)-Ga(1) 127.1(14), C(10)-C(6)-Ga(1) 126.4(13), C(12A)-C(11A)-Ga(1) 124.8(14), C(15A)-C(11A)-Ga(1) 129.3(14), C(1)-Ga(1)-N(1) 98.1(7), C(6)-Ga(1)-N(1) 95.0(6), C(11A)-Ga(1)-N(1) 98.8(7).

Kristallgitter eingebauten, fehlgeordneten Toluolmoleküle sind nicht gezeigt). Der Ga-Ga-Abstand beträgt 3.87 Å und liegt damit im Bereich des doppelten van-der-Waals-Radius von Gallium (1.87 Å<sup>[10]</sup>); die nichtbindenden Fe-Fe-Abstände betragen im Mittel 5.46 Å. An den Galliumzentren liegt eine leicht trigonal-pyramidal verzerrte Koordinationsgeometrie vor (C-Ga-C-Winkelsumme: 355°; C-Ga-N-Winkel: 95.0(6), 98.1(7), 98.8(7)°; Ga-C-Abstände (gemittelt): 1.97 Å; Ga-N-Abstand: 2.143(14) Å).<sup>[11]</sup> Die Pyramidalisierung an den Galliumzentren hat eine Verdrillung des Komplexes, eine Abweichung der Cp(Centroid)-C-Ga-Einheiten von der Linearität und eine Verzerrung der Ferrocen-1,1'-dyleinheiten zur Folge. Abweichend von einer coplanaren Anordnung sind die sechs Cyclopentadienylgruppen der drei Ferrocen-1,1'-dyleinheiten relativ zur Ga-Ga-Achse in die gleiche Richtung gekippt, sodass sich für den Komplex eine leicht verdrillte und

somit chirale Struktur ergibt; als Maß für die Verdrillung können die Torsionswinkel  $\alpha_T$  gelten, welche von der Ga-Ga-Achse und den einzelnen centroiden Cp-Cp-Achsen der Ferrocen-1,1'-dyleinheiten gebildet werden ( $\alpha_T = 11.3^\circ$  (Mittelwert)).<sup>[12]</sup> Die C(Cp)-Ga-Bindungen sind aus den entsprechenden Cp-Ebenen in die den Eisenatomen entgegengesetzte Richtung um 4.4° (gemittelt) abgewinkelt. Die Abweichung der Cp-Liganden innerhalb der Ferrocen-1,1'-dyleinheiten von der parallelen Anordnung ist gering (Cp-Cp-Winkel: 3.7° (Mittelwert)), der gemittelte Abstand zwischen den Mittelpunkten der Cp-Einheiten entspricht mit 3.3 Å dem in Ferrocen. Als Folge der chiralen Struktur findet man im schichtartig aufgebauten Kristallgitter zwei enantiomere Formen **A** und **B** des Komplexes [3·2Py]. Dabei wechseln sich die aus jeweils nur einem Enantiomer gebildeten Schichten im Sinne eines AB-Musters ab (Abbildung 2). Für die Schwerlöslichkeit der Verbindung sind vermutlich  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen der paarweise parallel zueinander angeordneten Pyridinmoleküle zweier Komplexe verantwortlich (Py-Py-Abstand: 3.45 Å).

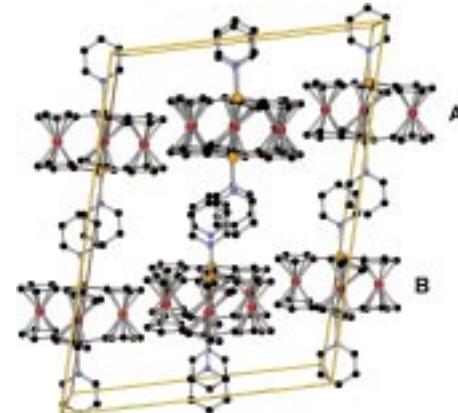


Abbildung 2. Schichtartige Packung der Enantiomere **A** und **B** von [3·2Py] im Kristall (die zwischen den Schichten liegenden, fehlgeordneten Toluolmoleküle sind nicht gezeigt).

Sowohl im  $^1H$ - als auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von [3·2Do] beobachtet man nur einen Satz an  $\alpha$ -CH- und an  $\beta$ -CH-Einheiten für die drei Ferrocen-1,1'-dylfragmente. Dies spricht für eine gemittelte, hochsymmetrische Anordnung in Lösung. Man kann annehmen, dass sowohl eine schnelle Umwandlung der enantiomeren Konformere **A** und **B** in ihr jeweiliges Spiegelbild als auch schnelle Bewegungen der Donormoleküle und des  $fc_3Ga_2$ -Fragments ( $fc$ =Ferrocen-1,1'-dyl) um die Ga-Ga-Achse stattfinden.

Abbildung 3 zeigt das Cyclo- und das Square-Wave-Voltammogramm<sup>[13]</sup> von in DMSO gelöstem [3·2Py]. Man erkennt drei reversible Oxidationsschritte, wobei der Peak-Abstand zwischen den Oxidations- und Reduktionswellen jeweils 70 mV beträgt. Die entsprechenden Halbstufenpotentiale betragen  $E_1 = -360$ ,  $E_2 = -205$  und  $E_3 = -65$  mV (vs. Ferrocen/Ferrocenium); der Komplex [3·2DMSO] wird also leichter als Ferrocen oxidiert. Die beobachteten Differenzen der Halbstufenpotentiale von  $\Delta E_{2-1} = 155$  mV ( $3^{+}/3^{2+}$ ) und  $\Delta E_{3-2} = 140$  mV ( $3^{2+}/3^{3+}$ ) sprechen gegen eine ausgeprägte Elektronendelokalisierung in den kationischen Spezies (ver-

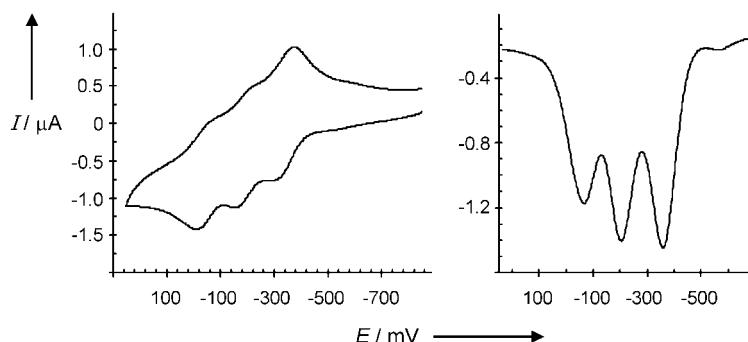


Abbildung 3. Cyclo- und Square-Wave-Voltammogramm von in DMSO (0.1M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) gelöstem  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$ .<sup>[13]</sup>

mutlich Klasse II nach Robin und Day<sup>[14]</sup>). Für eine präzisere Beschreibung der elektronischen Eigenschaften von  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Do}]$  sind weitere physikalische Untersuchungen nötig.

Die hier vorgestellten donorstabilisierten Ferrocenophane vom Typ  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Do}]$  sind die ersten Verbindungen einer neuen Strukturklasse. Sie bieten sich unter verschiedenen Gesichtspunkten für weitere Studien an. Spektroelektrochemische und magnetische Messungen an den Kationen sollten detaillierte Informationen über die jeweilige Fe-Fe-Wechselwirkung liefern.<sup>[1]</sup> Der donorfreie Grundkörper  $\mathbf{3}$  bietet sich als Baustein in der supramolekularen Chemie an; durch Einsatz von verschiedenartigen polyfunktionellen Donoren sollte ein Design von oligomeren und polymeren Koordinationsverbindungen möglich sein.<sup>[15, 16]</sup> Durch Umsetzung von  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Do}]$  mit Elektronenacceptoren sollten sich neuartige Charge-Transfer-Komplexe herstellen lassen.<sup>[17]</sup> Würde es schließlich gelingen, die Donormoleküle zu fixieren, so wäre eine Rotation des  $\text{fc}_3\text{Ga}_2$ -Fragments um die Donor-Ga-Ga-Donor-Achse im Sinne eines Karussells auf molekularer Ebene zu erwarten; es wäre zu prüfen, ob in einem solchen oder in einem durch Derivatisierung des  $\text{fc}_3\text{Ga}_2$ -Fragments gebildeten System die Rotation gezielt gesteuert werden kann.<sup>[18]</sup>

### Experimentelles

**2:** In einem 25-mL-Schlenk-Kolben werden zu einer Suspension von 2.30 g (3.63 mmol) 1,1'-Bis(trichlorstannylyl)ferrocen **1** in 5 mL Toluol 4.17 g (36.3 mmol) Trimethylgallium (pyrophor!) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird im fest verschlossenen Kolben auf 60 °C erhitzt, bis alles gelöst ist. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur bildet sich **2** als orangefarbener, mikrokristalliner Feststoff. Die Lösung wird abdekantiert, der zurückbleibende Feststoff wird mit Hexan (oder Toluol) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.20 g (3.13 mmol; 86%).  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Pyridin}$ ):  $\delta = 0.19$  (12H;  $\text{CH}_3$ ), 4.38 (4H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.58 (4H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H);  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = -0.27$  (12H;  $\text{CH}_3$ ), 3.86 (4H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.08 (4H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Pyridin}$ ):  $\delta = -6.6$  ( $\text{CH}_3$ ), 70.8 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 75.3 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 70.8 ( $\text{C1-GaMe}_2$ ). **2** ist extrem lufempfindlich.  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$ : 0.30 g **2** (0.78 mmol) werden in 0.5 mL Pyridin gelöst und zusammen mit 5 mL Toluol in einem verschlossenen Schlenk-Kolben 5 min bis zur Siedehitze erwärmt. Nach dem Abkühlen, Abdekantieren der Reaktionslösung und Waschen des Rückstands mit Hexan erhält man einen orangefarbenen, mikrokristallinen Feststoff, der aus  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  und einem geringen Anteil  $[\mathbf{4} \cdot 2\text{Py}]^{[7]}$  besteht. Durch Lösen des Produktgemisches in Toluol und anschließendes Abkühlen wird  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  in Form orangefarbener toluolhaltiger Kristalle erhalten; nach Entfernen des Toluols im Vakuum bleibt  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  als Pulver zurück, welches NMR-spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert wird. Ausbeute: 76 mg

(0.11 mmol; 42%).  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 4.20$  (12H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 4.30 (12H; Ring-C2/5-H oder -C3/4-H), 7.38/7.78/8.55 (freies Pyridin);  $^{13}\text{C-NMR}$  (125.8 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 69.2$  (Ring-C2/5 oder -C3/4), 74.9 (Ring-C2/5 oder -C3/4), 123.9/125.3/150.3 (freies Pyridin); EI-MS:  $m/z$  (%): 692 (29) [ $\text{M}^+ - 2\text{Py}$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{Fe}_3\text{Ga}_2\text{N}_2$  (849.71): C 56.54, H 4.03, N 3.30; gef.: C 56.17, H 3.93, N 3.27. In der Reaktionslösung lässt sich  $[\text{GaMe}_3\text{Py}]$  NMR-spektroskopisch nachweisen:  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.33$  ( $\text{CH}_3$ ).

$[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  aus  $[\mathbf{4} \cdot 2\text{Py}]$ : In einem fest verschlossenen NMR-Röhrchen werden einige mg  $[\mathbf{4} \cdot 2\text{Py}]^{[7]}$  in 1 mL Toluol gelöst und ca. 10 min bis zur Siedetemperatur erwärmt. Beim Abkühlen der Probe bilden sich orangefarbene Kristalle, die nach Entfernen des Lösungsmittels NMR-spektroskopisch als  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  identifiziert werden können.

Eingegangen am 8. November 2000 [Z 16059]

- [1] Zu Metall-Metall-Wechselwirkungen in verknüpften Metallocenen siehe: S. Barlow, D. O'Hare, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 637–669.
- [2] Übersicht zu  $[m.m]$ Ferrocenophanen: U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 702–717.
- [3] Spuren des dreikernigen Eisen-Sandwichkomplexes  $[\text{TD}_2\text{Fe}_3]$ , gebildet auf der Basis des Trindentranions (Td), sind massenspektrometrisch nachgewiesen worden: T. J. Katz, W. Ślusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1058–1063.
- [4] Wir verwenden im vorliegenden Text die in den IUPAC-Regeln zur Nomenklatur von Organometallverbindungen nicht empfohlenen Bezeichnungen „Gallyl“ und „Gallan“ analog zu entsprechenden Bezeichnungen z. B. beim Element Zinn („Stannyl“, „Stannan“).
- [5] M. Herberhold, W. Milius, U. Steffl, K. Vitzthum, B. Wrackmeyer, R. H. Herber, M. Fontani, P. Zanello, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 145–151.
- [6] B. Lee, W. T. Pennington, J. A. Laske, G. H. Robinson, *Organometallics* **1990**, 9, 2864–2865.
- [7]  $[\mathbf{4} \cdot 2\text{Py}]$ ,  $[[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]_2\{\text{GaMe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\}_2]$ , ist das erste  $[m.m]$ Ferrocenophan mit Galliumatomen in den Brücken. Die Verbindung lässt sich gezielt durch Umsetzung von  $[\mathbf{2} \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]$  mit Pyridin bei niedriger Temperatur herstellen und in Reinform isolieren. Über die Synthese, die Kristallstruktur und das dynamische Verhalten von  $[\mathbf{4} \cdot 2\text{Py}]$  wird an anderer Stelle berichtet.  $^1\text{H-NMR}$  (500.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = -0.17$  (6H;  $\text{CH}_3$ ), 4.05 (4H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 4.18 (4H;  $\text{C}_5\text{H}_4$ ), 7.38 (Py), 7.78 (Py), 8.55 (Py); EI-MS:  $m/z$  (%): 538 (32) [ $\text{M}^+ - 2\text{Py}$ ], 523 (37) [ $\text{M}^+ - 2\text{Py} - \text{CH}_3$ ]; Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{N}_2$  (695.76): C 55.24, H 4.64, N 4.03; gef.: C 55.58, H 4.70, N 4.09.
- [8] Zur Dynamik von  $\text{CR}_2$ -verbrückten  $[1.1]$ Ferrocenophanen siehe auch: a) Lit. [2]; b) J.-M. Löwendahl, M. Håkansson, *Organometallics* **1995**, 14, 4736–4741.
- [9] Kristallstrukturanalyse von  $[\mathbf{3} \cdot 2\text{Py}]$  (fehlgeordnete Solvensmoleküle wurden auf drei Positionen als Toluol verfeinert):  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{Fe}_3\text{Ga}_2\text{N}_2 \cdot 1.5\text{C}_7\text{H}_8$ ,  $M_r = 989.90$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 17.367(4)$ ,  $b = 10.405(3)$ ,  $c = 23.850(7)$  Å,  $\beta = 104.80(2)$ °,  $V = 4167(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.578$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.335$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2020$ ,  $\lambda(\text{Mo}_\text{K}) = 0.71073$  Å,  $T = 173(2)$  K, Kristallabmessungen  $0.5 \times 0.15 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>,  $2\Theta_{\text{max}} = 60.0$ °, 6274 gemessene Reflexe, 6089 unabhängige Reflexe ( $R_{\text{int.}} = 0.0795$ ), 6089 berücksichtigte Reflexe, semiempirische Absorptionskorrektur von  $\Psi$ -Scans, max./min. Transmission 0.587/0.469, 259 unabhängige Parameter,  $R1(F) = 0.0550$  ( $I > 2\sigma(I)$ ; 3978 Reflexe),  $wR2(F^2) = 0.1149$  (alle Daten), max./min. Restelektronendichte 1.027/–0.641 e Å<sup>-3</sup>. Die Daten wurden auf einem Siemens-P2(1)-Diffraktometer an einem in Öltropfen gekühlten Kristall gesammelt. Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung wurden die Programme SHELXTL PLUS und SHELX-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1997) benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Schweratome gegen  $|F^2|$  verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden an den berechneten Positionen fixiert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-149864“

- 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).
- [10] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [11] Die Ga-C- und Ga-N-Abstände von  $[3 \cdot 2\text{Py}]$  weichen nur unwesentlich von entsprechenden Abständen in anderen und am Galliumzentrum sterisch nicht gespannten Verbindungen des Typs  $[\text{R}_3\text{Ga-N-Donor}]$  ab. Die C-Ga-C-Winkelsumme ist in derartigen Verbindungen jedoch um ca.  $6\text{--}8^\circ$  kleiner. Siehe z. B.: a) H.-S. Sun, X.-M. Wang, X.-Z. You, *Polyhedron* **1995**, *14*, 2159–2163; b) A. M. Bradford, D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1992**, *11*, 111–115; c) H. Krause, K. Sille, H.-D. Hausen, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 253–264.
- [12] Ein Indiz dafür, dass die Pyrimidalisierung an den Galliumzentren Ursache für die Verdrillung und die übrigen Verzerrungen des  $\text{fc}_5\text{Ga}_2$ -Fragments ist, ist die Tatsache, dass der Komplex  $[3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}]$ , den wir aus **2** und  $\text{Et}_2\text{O}$  erhalten konnten, an den Galliumzentren weniger pyramidalisiert (C-Ga-C-Winkelsumme:  $357^\circ$ ) und weniger stark verdrillt ist ( $\alpha_T = 4.7^\circ$  (Mittelwert)). Darüber hinaus ist der Ga-Ga-Abstand kürzer ( $3.73 \text{ \AA}$ ), sodass man annehmen kann, dass in der donorfreien Verbindung **3** ein noch kleinerer Ga-Ga-Abstand vorliegt. Aufgrund eines schlechten *R*-Wertes der Strukturanalyse sind die angegebenen Werte unter Vorbehalt zu sehen. Ob sich die  $\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_4)_3$ -Einheiten in dieser Verbindung jedoch parallelplanar mit einem Ga-Ga-Abstand von unter  $3.4 \text{ \AA}$  (Cp-Cp-Abstand in Ferrocen) anordnen können, sollen theoretische Rechnungen zeigen (W. W. Schoeller, noch unveröffentlichte Ergebnisse).
- [13] Die elektrochemischen Experimente wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat PAR-Model 273A und der entsprechenden Software (Model 270) durchgeführt. Eine Drei-Elektroden-Anordnung wurde verwendet, wobei die Arbeitselektrode aus einer Platin scheibe (2 mm Durchmesser), die Gegen elektrode aus einem Platindraht und die Pseudoreferenzelektrode aus einem Silberdraht bestand. Bei jeweils einer weiteren Messung der ansonsten identischen Probe wurde Decamethylferrocen  $[\text{FeCp}_2^*]$  als interner Standard zugegeben. Die gemessenen Redoxpotentiale wurden später umgerechnet und auf Ferrocen/Ferrocenium ( $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2^+]$ ) bezogen ( $E([\text{FeCp}_2^*]) = -480 \text{ mV}$  (in DMSO) vs.  $[\text{FeCp}_2]/[\text{FeCp}_2^+]$ ; eigene Messung). Als Solvens wurde eine  $0.1\text{M}$  Lösung des Leitsalzes  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  in DMSO verwendet. Alle angegebenen Potentiale wurden sowohl durch Cyclo- (Durchfahrgeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) als auch durch Square-Wave-Voltammetrie (Frequenz 5 Hz) bestimmt.
- [14] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247–422.
- [15] Vergleiche hiermit die Koordinationschemie der zu **2** analogen Borverbindung: M. Grosche, E. Herdtweck, F. Peters, M. Wagner, *Organometallics* **1999**, *18*, 4669–4672.
- [16] Siehe hierzu: S. Leininger, B. Olenyuk, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853–907.
- [17] Übersicht zu Charge-Transfer-Komplexen: J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 201–220.
- [18] Siehe hierzu: „Künstliche molekulare Maschinen“: V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348–3391.

## Hochgradige Markierung von DNA: Herstellung und Charakterisierung des Substrats für eine Einzelmolekül-Sequenzierung\*\*

Susanne Brakmann\* und Sylvia Löbermann

Die Einzelmolekül detektion ist das ultimative analytische Werkzeug, da sie lediglich Konzentrationen im Zepto- bis Femtomol-Bereich ( $10^{-21}$  bzw.  $10^{-15}$ ) benötigt. Im Extremfall kann die Empfindlichkeit von Einzelmolekültechniken sogar die Yotatomol-Grenze ( $10^{-24}$ ) erreichen<sup>[1–5]</sup> und damit Einblicke in das chemische Verhalten und Schicksal individueller Moleküle geben sowie kleinste Veränderungen auf molekularer Ebene, die möglicherweise das chemische Reaktionsverhalten beeinflussen, widerspiegeln.<sup>[6–10]</sup> Bei Anwendung der klassischen Methoden bleiben diese Effekte durch Mitteilung über das Teilchen-Ensemble verborgen.

Die Annahme, dass die Sequenzierung von DNA und RNA durch Verwendung von Einzelmolekül detektion und -analyse beschleunigt werden könnte, war ein weiterer Impuls für die Forschung in diesem Bereich.<sup>[3, 11, 12]</sup> Die DNA- und RNA-Sequenzierungen basieren auf der Tatsache, dass einzelne fluoreszierende Moleküle innerhalb von Millisekunden identifiziert werden können,<sup>[13]</sup> und sie kombinieren die sequentielle enzymatische Hydrolyse von einzelnen Molekülen mit der Identifizierung der frei gewordenen Monomere anhand ihrer Fluoreszenzeigenschaften – Wellenlänge, Fluoreszenz-Lebensdauer oder beides.<sup>[14, 15]</sup> Da natürliche Nucleotide bei Raumtemperatur kaum fluoreszieren, ist eine vollständige und verlässliche Markierung der einzelnen DNA- oder RNA-Moleküle mit fluoreszierenden Farbstoffen erforderlich, wobei jeder Farbstoff exakt eine der vier Basen (A, G, C oder T/U) markieren muss. Das Modifizieren von DNA mit Fluorophoren kann durch eine enzymatische Markierung oder eine Markierung nach der Synthese erreicht werden. Da die chemische Anbindung auch nur eines einzelnen Farbstoffmoleküls an Oligomer-DNA keine hundertprozentige Ausbeute an modifiziertem Produkt ergibt, würde die Einführung von Farbstoffen nach der Synthese zu Substraten für die Sequenzierung führen, auf die man sich nicht verlassen kann. Alternativ kann Fluorophor-markierte DNA durch eine Polymerase-vermittelte Inkorporation fluoreszenzmarkierter Nucleotidanaloga enzymatisch synthetisiert werden. Nucleinsäure-Polymerasen aus einer Vielzahl an Organismen können für die Synthese von komplementärer, fluoreszenzmarkierter DNA durch Nick-Translation, Primer-Extension, reverse

[\*] Dr. S. Brakmann

Evotec Biosystems AG  
Schnackenburgallee 114, 22525 Hamburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-201-1435  
E-mail: sbrakma@gwdg.de

S. Löbermann  
Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie  
Am Fassberg, 37077 Göttingen (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft, dem BMBF gemeinsam mit Roche Diagnostics (Förderungs-Nr. 0311003) und der DFG (Förderungs-Nr. Ei 411/1-1) unterstützt. Wir danken Dr. Dmitri Czerny, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, für die elektronenmikroskopische Aufnahme.