

RNA-Sequenzen stellt somit ein neues und prinzipiell auch für natürliche Pseudoknoten/Proteinkomplexe anwendbares Prinzip zur Herstellung von RNA-Schaltern dar.

Experimentelles

Synthese von FK-1, 2 und 3: Die korrespondierenden DNA-Sequenzen der Fusionskonstrukte wurden inklusive eines 5'-T7-RNA-Polymerase-Promotors durch Standard-Phosphoramidit-Festphasensynthese synthetisiert, durch PCR amplifiziert, mittels T7-RNA-Polymerase transkribiert und gereinigt wie in Lit [23] beschrieben.

Ribozymreaktionen: Die Reaktionen wurden in 50 mM Tris-HCl-Puffer, pH 7,9, 25 mM NaCl durchgeführt. Die Ansätze enthielten 10 nM der RNA-Fusionskonstrukte FK-1, 2 oder 3, 500 nM Fluoreszenz-markiertes Ribozym-Substrat^[8–10] und optional verschiedene Proteinkonzentrationen in einem Endvolumen von 50 µL. Nach Inkubation für 15 min bei 37°C wurden die Reaktionen durch Zugabe von Magnesiumchlorid zu einer Endkonzentration von 8 mM gestartet. Die Steigung der Fluoreszenz in den ersten 5 min wurde als Maß für die katalytische Aktivität herangezogen.^[8–10] Steigungen aus Kontrollexperimenten ohne Ribozym wurden automatisch subtrahiert, um Effekte wie das Ausbleichen der Farbstoffe zu minimieren.

Nucleasereaktionen: Der Verdau wurde bei 37°C in Anwesenheit von 200 µM eines nicht spaltbaren Ribozym-Substrats (2'-Desoxycytosin an der reaktiven Stelle) durchgeführt. Die Reaktionen enthielten 8 µM Fusionskonstrukt, Spuren von 5'-³²P-markiertem Konstrukt in einem 10 mM Tris-Puffer, pH 7,5, 100 mM KCl, 10 mM MgCl₂ im Falle der RNase A und RNase T1. Die Nuclease-S1-Reaktionen wurden im vom Hersteller (Promega) bereitgestellten Puffer durchgeführt. Nach Ethanol-Präzipitation und 10-%iger PAGE-Auftrennung wurden die Spaltfragmente durch Autoradiographie sichtbar gemacht.

Eingegangen am 5. Juni 2002 [Z19472]

- [1] M. F. Engels, P. Venkatarangan, *Curr. Opin. Drug Discovery Dev.* **2001**, 4, 275.
- [2] S. Fields, R. Sternglanz, *Trends Genet.* **1994**, 10, 286.
- [3] J. Huang, S. L. Schreiber, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1997**, 94, 13396.
- [4] M. Vidal, H. Endoh, *Trends Biotechnol.* **1999**, 17, 374.
- [5] M. Mann, R. C. Hendrickson, A. Pandey, *Annu. Rev. Biochem.* **2001**, 70, 437.
- [6] C. L. Tucker, S. Fields, *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19, 1042.
- [7] J. Rappsilber, M. Mann, *Trends Biochem. Sci.* **2002**, 27, 74.
- [8] A. Jenne, W. Gmelin, N. Raffler, M. Famulok, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1383; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1300.
- [9] A. Jenne, J. S. Hartig, N. Piganeau, A. Tauer, D. A. Samarsky, M. R. Green, J. Davies, M. Famulok, *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19, 56.
- [10] J. S. Hartig, S. H. Najafi-Shoushtari, I. Grüne, A. Yan, A. D. Ellington, M. Famulok, *Nat. Biotechnol.* **2002**, 20, 717.
- [11] G. A. Soukup, R. R. Breaker, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2000**, 10, 318.
- [12] G. A. Soukup, R. R. Breaker, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, 96, 3584.
- [13] N. Piganeau, A. Jenne, V. Thuiller, M. Famulok, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4369.
- [14] M. Koizumi, G. A. Soukup, J. N. Kerr, R. R. Breaker, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, 6, 1062.
- [15] C. Tuerk, S. MacDougall, L. Gold, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 6988; O. Kensch, B. A. Connolly, H. J. Steinhoff, A. McGregor, R. S. Goody, T. Restle, *J. Biol. Chem.* **2002**, 275, 18271.
- [16] J. Jaeger, T. Restle, T. A. Steitz, *EMBO J.* **1998**, 17, 4535.
- [17] D. P. Giedroc, C. A. Theimer, P. L. Nixon, *J. Mol. Biol.* **2000**, 298, 167.
- [18] Y. Ben-Asouli, Y. Banai, Y. Pel-Or, A. Shir, R. Kaempfer, *Cell* **2002**, 108, 221.
- [19] M. P. Robertson, A. D. Ellington, *Nat. Biotechnol.* **2001**, 19, 650.
- [20] S. Atsumi, Y. Ikawa, H. Shiraishi, T. Inoue, *EMBO J.* **2001**, 20, 5453.
- [21] D. Summerer, A. Marx, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3693.
- [22] J. Ren, R. Esnouf, E. Garman, D. Somers, C. Ross, I. Kirby, J. Keeling, G. Darby, Y. Jones, D. Stuart, *Nat. Struct. Biol.* **1995**, 2, 293.
- [23] M. Famulok, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1698.

Reaktionsverhalten von Chalkogenostannaten: Ungewöhnliche Synthese und Struktur einer Verbindung mit einem ternären Clusteranion [Co₄(µ₄-Se)(SnSe₄)₄]^{10–**}

Christian Zimmermann, Maike Melullis und Stefanie Dehnen*

Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet

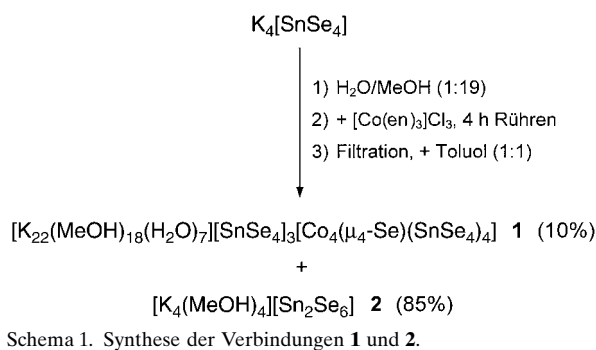
Die Stabilisierung binärer Aggregate von Hauptgruppenelementen [E_xE_y]^{q–} in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallionen Mⁿ⁺ – und damit der Aufbau von Strukturen mit ternären Schweratom-Grundgerüsten – wird seit einigen Jahren verstärkt untersucht (E' und E = Elemente der Gruppe 13–15 bzw. 16).^[1–16] Neben dem Reiz struktureller Vielfalt liegt hierbei das Augenmerk auf der Herstellung ternärer M/E'/E-Systeme wie Rb₃[AgGe₄Se₁₀]·2H₂O^[10] oder K₂[MnSnS₄]^[11] in denen polymere Anionen-Netzwerke in Form „offener Festkörperstrukturen“ auftreten. Solche Verbindungen vereinen zeolithähnliche und halbleiterartige Eigenschaften. Verwendet man zum Aufbau der E'/E-Untereinheiten nicht getrennte Ausgangsstoffe, sondern Salze binärer Anionen oder binäre Phasen, so lassen sich zudem Reaktionsverhalten und Beständigkeit dieser Hauptgruppenelementsysteme in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen untersuchen. Mit Ausnahme einiger Tensid-gestützter Solvothermalsynthesen von mesoporösen Festkörperphasen wie (C₁₆H₃₃NC₅H₅)_x[Pt_ySn₄Se₁₀] (x = 1.9–2.8; y = 0.9–1.6)^[12] bezogen sich jedoch alle bisherigen Veröffentlichungen auf binäre Reaktanden aus Elementen der Gruppen 15 und 16,^[1,13–16] wie die Synthese von [PPh₄]₂[Mn(CO)₃(As₃Se₃)₅] mit [As₄Se₄]^[13b]

Wir versuchen derzeit, Koordinationsverbindungen durch Reaktionen von binären Anionen der Gruppen 14 und 16 herzustellen. Unter den üblichen Synthesebedingungen – d. h. bei Umsetzungen mit metallorganisch substituierten Übergangsmetallkomplexen in aprotischen Lösungsmitteln – war es jedoch bisher nicht möglich, die Sn-E-Bindungen zu erhalten. Die Chalkogenostannat-Anionen wirkten stets als Oxidationsmittel und E^{2–}-Donoren.^[17,18]

Der Übergang zu protischen Lösungsmitteln und einem anderen Übergangsmetallkomplex-Typ führte nun zur Bildung einer Verbindung mit unzersetzten binären Anionen in der Koordinationssphäre der Übergangsmetallionen. In Schema 1 ist die Synthese von **1** und **2**^[19,20] skizziert, die durch Umsetzungen von K₄[SnSe₄]^[21] mit [Co(en)₃]Cl₃ (en = 1,2-Diaminoethan) in einem Wasser-Methanol-Gemisch entstan-

[*] Dr. S. Dehnen, C. Zimmermann, M. Melullis
Institut für Anorganische Chemie
Universität Karlsruhe (TH)
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-7021
E-mail: dehnen@achim6.chemie.uni-karlsruhe.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg (Margarete-von-Wrangell-Habilitations-Programm für S.D., Landesgraduierten-Stipendium für M.M.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. D. Fenske danken wir für die großzügige Unterstützung der Arbeiten und Prof. R. Ahlrichs für die Bereitstellung von Rechenleistung.



den. **1** und **2** wurden durch Einkristallstrukturanalysen^[22] charakterisiert, und der Ladungszustand der Cobaltzentren in **1** zusätzlich mithilfe von quantenchemischen Rechnungen analysiert.

Verbindung **1** kristallisiert in Form schwarzer Würfel in der kubischen Raumgruppe $Ia\bar{3}$. Es handelt sich hierbei um eine ionische Verbindung, in der komplexe, ternäre Anionen $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-Se})(\text{SnSe}_4)_4]^{10-}$ über $\text{K}\cdots\text{Se}$ -Kontakte von MeOH- oder H_2O -koordinierten Kaliumionen im Kristallverband eingehüllt werden.

Die Zusammensetzung des C_3 -symmetrischen Anions zeigt, dass die $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen des Edukts nicht nur als Koordinationspartner, sondern – in bekannter Weise – auch als Seleniddonor fungieren. Dies lässt sich neben dem Auftreten des μ_4 -verbückenden Selenidliganden zusätzlich durch die Bildung von Verbindung **2** belegen. Letztere ist als Dimer des $[\text{SnSe}_3]^{2-}$ -Anions aufzufassen, das nach der Abtrennung von Se^{2-} aus $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ entsteht. Unter der Annahme, dass die formale Oxidationsstufe an den Zinnatomen in **1** bei +4 bleibt, handelt es sich bei dem Clusteranion um eine Co^{II} -Verbindung. Anders als bei den Umsetzungen in aprotischen Lösungsmitteln kam es demnach zur Reduktion der Übergangsmetallionen durch die zum Teil freigesetzten Se^{2-} -Ionen.^[23] Abbildung 1 zeigt die Struktur des ternären Anions im Kristall.

In dem Clusteranion haben vier barrelianartige $[\text{SnCo}_3\text{Se}_4]$ -Käfige ein gemeinsames μ_4 -verbückendes Selenatom, d.h., das Selenatom ist das Zentrum eines inneren $[\text{SeCo}_4]$ -Fragments (Barrelian = Bicyclo[2,2,2]octan). Zusätzlich enthält das Anion vier terminale Selenidliganden, deren imaginäre Verbindung ein großes Tetraeder mit $\text{Se}\cdots\text{Se}$ -Kantenlängen von 1057.7(4)–1071.3(3) pm ergibt. Jedes Metallatom ist nahezu unverzerrt tetraedrisch von Selenidliganden umgeben. Die Schwankungsbreite der Bindungslängen ist so klein, dass die Abweichung der Clusterstruktur von einer idealen T_d -Symmetrie maximal ± 1.1 pm beträgt.

Topologisch äquivalente Clusterverbindungen treten bei Chalkogenid- oder Pnictidclustern der d^{10} -Elemente auf, z. B. bei $[\text{M}_8^{\text{II}}(\mu_4\text{-E})(\mu_2\text{-EPh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Zn}$: $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$;^[24] $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cd}$: $\text{E} = \text{S}$,^[25a] Se ^[26]) oder $[\text{Cd}_8(\mu_4\text{-S})(\mu_2\text{-SPh})_{16}]^{2-}$.^[25b] Im Unterschied zu den zitierten M_8 -Clustern enthält das ternäre Anion in **1** erstmals zwei verschiedene Metallatomarten. Zudem ist das Anion der erste ligandfreie Vertreter dieses Typs, da weder die μ_2 -verbückenden noch die terminalen Selenidliganden kovalente Bindungen eingehen. Weiterhin tritt hier erstmals eine leicht verzerrt kuboktaedrische An-

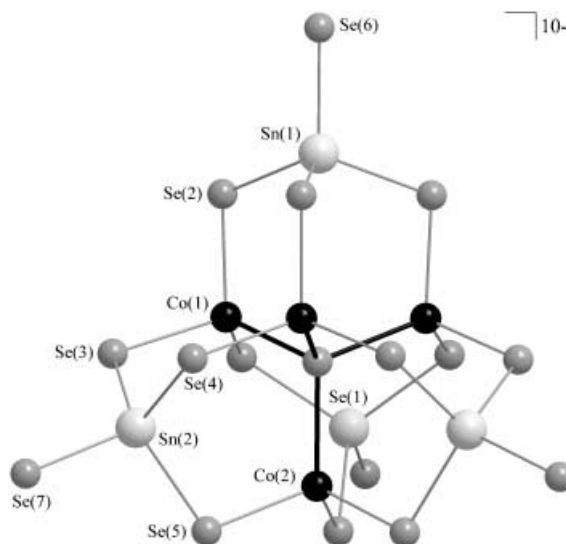


Abbildung 1. Struktur des Clusteranions in **1**. Ausgewählte Bindungslängen und Atomabstände [pm] sowie Bindungswinkel [°]: Sn-Se_i 247.8(2)–249.0(1), $\text{Sn-(}\mu_2\text{-Se)}$ 250.9(1)–252.8(1), $\text{Co-(}\mu_2\text{-Se)}$ 242.6(2)–244.8(1), $\text{Co-(}\mu_4\text{-Se)}$ 243.5(2)–244.9(3); $\text{Co}\cdots\text{Co}$ 394.5(4)–402.1(5); $\text{Se}_i\text{-Sn-Se}$ 105.29(4)–109.37(4), $(\mu_2\text{-Se)-Sn-(}\mu_2\text{-Se)}$ 109.20(4)–112.59(4), $(\mu_4\text{-Se)-Co-Se}$ 109.13(5)–113.33(6), $(\mu_2\text{-Se)-Co-(}\mu_2\text{-Se)}$ 105.92(5)–107.49(5), $\text{Co-(}\mu_4\text{-Se)-Co}$ 108.15(4)–110.76(4).

ordnung der zwölf μ_2 -Selenidliganden auf, während alle bisher charakterisierten Analoga auf einem verzerrten E_{12} -Icosäeder basieren.

Die Tatsache, dass der in **1** auftretende Cluster ein rein anorganisches, diskretes Anion ist, unterscheidet den Cluster auch von allen bisher bekannten $\text{Co}/\text{E}/\text{E}$ -Systemen ($\text{E}' = \text{Ge}, \text{Sn}$; $\text{E} = \text{Chalkogen}$); diese werden wie in $[(\text{CO})_4\text{Co}_4\text{Sn}_2\text{E}_2]^{[4b]}$ oder $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_3\text{-E})_2\{\text{Sn}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2\}]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$)^[5a] entweder von organischen Ligandhüllen umgeben,^[4,5] oder sie liegen wie in den eingangs zitierten Festkörperphasen als polymere Anionen-Netzwerke vor.^[10–12] Unter den Verbindungen mit ligandfreien, diskreten Anionen der Elementkombination Übergangsmetall/Tetrel/Chalkogen sind neben **1** lediglich die aus $\text{E}'\text{Cl}_2$ und $[\text{NH}_4]_2[\text{WSe}_4]$ hergestellten Komplexe $[\text{PPh}_4]_4[\text{E}'_2(\text{WSe}_4)_4]$ ($\text{E}' = \text{Sn}, \text{Pb}$)^[9] bekannt.

Die im komplexen Anion von **1** bestimmten Sn-Se-Bindungslängen (Sn-Se_i 247.8(2)–249.0(1) pm, $\text{Sn-(}\mu_2\text{-Se)}$ 250.9(1)–252.8(1) pm) entsprechen denen des adamantanartigen Selenotetrastannat(IV)-Anions in $[\text{2,2,2-crypt-K}]_4[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}]^{[27]}$ (2,2,2-crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan). Zwischen den $\text{Co-(}\mu_2\text{-Se)}$ - und $\text{Co-(}\mu_4\text{-Se)}$ -Bindungslängen bestehen nahezu keine Unterschiede ($\text{Co-(}\mu_2\text{-Se)}$ 242.5(2)–244.8(1) pm, $\text{Co-(}\mu_4\text{-Se)}$ 243.6(1), 245.0(2) pm). Sie liegen im oberen Bereich derjenigen Bindungslängen, die man bei den wenigen bekannten Cobaltselenid-Verbindungen mit ähnlichen strukturellen Merkmalen (tetraedrisch koordinierte Co^{III} - und/oder Co^{II} -Zentren, μ_4 -verbückende Se^{2-} -Liganden)^[28] findet, was die formale Oxidationsstufe +2 der Cobaltatome in **1** bekräftigt.

Da sämtliche Untersuchungen der Verbindungen in Lösung (NMR, cyclovoltammetrische Messungen, ESI-MS) an der sofortigen Zersetzung der wieder gelösten Kristalle scheiterten, bereiten wir im Augenblick zur Absicherung der Formalladung der Cobaltatome und zum Ausschluss des Vorlie-

gens von (OR)[−]-Gruppen (R = H, Me) Untersuchungen an der festen Substanz vor. Um vorab einen Eindruck zu gewinnen, ob sich die Strukturparameter im Clusteranion von **1** tatsächlich mit der formal zugewiesenen Gesamtladung und der hierzu nötigen Reduktion durch Se^{2−}-Ionen in Einklang bringen lassen, wurden quantenchemische Untersuchungen aller möglichen Ladungszustände des ternären Anions (6− bis 10−) mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT)^[29] unter Verwendung des Programmsystems Turbomole^[30] durchgeführt. Die Simulation von Spiegelladungen^[31] ermöglichte die Berechnung der hoch geladenen Moleküle. Aus den Rechnungen an den Co/Sn/Se-Clusteranionen resultierten tendenziell zu große Sn-Se-Bindungslängen, was mit einer Vergleichsrechnung am [Sn₄Se₁₀]^{4−}-Anion^[27] in Einklang steht (Sn-Se_i: +4 bis +5 pm, Sn-(μ₂-Se): +7 bis +10 pm gegenüber den kristallographisch bestimmten Daten). Die Co-Se-Bindungslängen wurden hingegen stets zu kurz modelliert, was ebenfalls mit einer entsprechenden Testrechnung am adamantanartigen Anion [{Co(SPh)}₄(μ₂-SPh)₆]^{2−}^[32] kongruiert (Co-S: −3 bis −4 pm gegenüber den kristallographisch bestimmten Daten). Tatsächlich waren die berechneten Strukturparameter für die ternären Anionen der Ladung 10− (Sn-Se_i 255.0–255.2, Sn-(μ₂-Se) 259.2–259.8, Co-(μ₄-Se) 239.3–241.9, Co-(μ₂-Se) 242.1–244.3 pm) den experimentell bestimmten Daten im Rahmen der Genauigkeit der Methode am ähnlichsten, während die Abweichungen und die Divergenz der Bindungslängen mit abnehmender Ladung zunahm (minimal 6−, entsprechend vier mal Co^{III}).

Im Kristallverband wird die hohe Ladung der Clusteranionen über Wechselwirkung mit benachbarten Kaliumionen kompensiert. Durch die Koordination an die Sauerstoffatome der Solvensmoleküle sowie an die Selenidliganden der Co/Sn/Se-Anionen und der zusätzlich auftretenden [SnSe₄]^{4−}-Einheiten erreichen die Kaliumionen Koordinationszahlen von sechs ([K(O_nSe_{6−n}), n = 0–4] oder sieben ([K(O_nSe_{7−n}), n = 1, 2; K⋯Se 319.6(2)–376.9(3), K⋯(μ₁-, μ₂-O) 234.0(9)–327.4(10) pm). An den terminalen Selenidliganden des Clusteranions treten durch Bindung oder Koordination an die Metallionen sowie durch Bildung von H-Brücken zu drei benachbarten Sauerstoffatomen (Se(6)⋯O 325.4(4) pm) Koordinationszahlen von fünf bis sieben auf. In Abbildung 2 ist das von den benachbarten Kaliumionen und Sauerstoffatomen koordinierte ternäre Anion dargestellt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen erstmals, dass es möglich ist, Orthochalkogenostannat-Anionen unzersetzt in die Koordinationssphäre von Übergangsmetallionen einzubinden und auf diese Weise hoch geladene, rein anorganische Clusterkomplexe zu synthetisieren. Entscheidend für den Erhalt der Sn-E-Bindungen war zum einen der Einsatz eines Co^{III}-Komplexes, der vergleichsweise schwach koordinierende en-Liganden anstelle von CO, PR₃ oder Cp^R enthielt. Zum anderen ermöglichte das Vorliegen der Donorsolventien H₂O und MeOH das Bilden einer passenden Gegenionen-Struktur zur Stabilisierung des ligandfreien Anions. In zukünftigen Arbeiten soll untersucht werden, ob weitere M/Sn/E-Aggregationen mit anderen Übergangs- und Alkalimetallionen sowie anderen Chalkogenostannat-Anionen hergestellt und charakterisiert werden können.

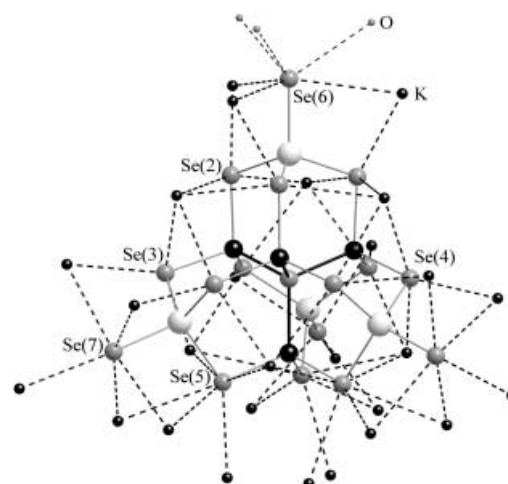


Abbildung 2. Koordination nächster Kaliumionen und Sauerstoffatome an das Clusteranion in **1** (schwarz: Co, mittelgrau: Se, hellgrau: Sn). Atomabstände in der Koordinationssphäre [pm]: K⋯Se 319.6(2)–376.9(3), Se⋯O 325.4(4). Abmessungen der zusätzlichen [SnSe₄]^{4−}-Einheit (nicht abgebildet) [pm; °]: Sn-Se 250.8(1)–252.9(1); Se-Sn-Se 105.56(4)–112.67(5).

Experimentelles

Alle Syntheseschritte wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (unter Stickstoff an einer Hochvakuum/Stickstoff-Apparatur oder unter Argon in einer Handschuhbox). Methanol und Toluol wurden vor Gebrauch getrocknet und frisch destilliert, Wasser wurde bei 10^{−3} Torr unter mehrstündigem Rühren entgast.

Synthese von **1** und **2**: 0.201 g (0.34 mmol) K₄[SnSe₄]^[21] werden zu einer Suspension von 0.115 g (0.33 mmol) [Co(en)₃]Cl₃ in 0.5/9.5 mL H₂O/Methanol gegeben. Nach vierstündigem Rühren filtriert man einen unlöslichen, schwarzen Rückstand ab und überscheidet mit 10 mL Toluol. Im Verlauf einer Woche hellt sich die Lösung unter Bildung schwarzer, würfelförmiger Kristalle von Verbindung **1** und großer Mengen gelber, rautenförmiger Kristalle von Verbindung **2** auf. Ausbeute: **1**: 0.024 g (0.05 mmol, 10 % bezogen auf [SnSe₄]^{4−}), **2**: 0.144 g (0.145 mmol, 85 % bezogen auf [SnSe₄]^{4−}). Elementaranalyse (%): **1**: ber.: C 4.39, H 1.76; gef.: C 4.41, H 1.75; **2**: ber.: C 4.83, H 1.64; gef.: C 4.86, H 1.62.

Methoden der quantenchemischen Untersuchungen: Die Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen^[29] wurden mit dem Programm Turbomole^[30] durchgeführt (Ridft-Programm,^[33] Becke-Perdew-Funktional (B-P-86),^[34] SV(P)-Basissätze,^[35] relativistisch korrigiertes effektives Kernpotential (effective core potential, ECP) an Sn-Atomen (ECP-46)^[36]). Der Ladungsausgleich der Clusteranionen sowie der anionischen Testmoleküle wurde durch die Simulation von Spiegelladungen vorgenommen;^[31] so resultierten für alle Orbitalenergien negative Zahlenwerte sowie erheblich bessere Strukturparameter als bei der Berechnung freier Anionen. Alle Strukturen wurden in C₁-Symmetrie untersucht, sodass von der Konvergenz in lokale Minimumstrukturen ausgegangen werden kann.

Eingegangen am 21. Juni 2002 [Z19577]

- [1] Übersichtsartikel: a) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782–800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 750–768; b) G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 131–178.
- [2] P. T. Wood, J. D. Woolins, *Transition Met. Chem.* **1986**, *11*, 358–360.
- [3] B. Schiemenz, F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 159–166.
- [4] a) H. Kraus, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 635–638, zit. Lit.; b) K. Merzweiler, H. Kraus, L. Weisse, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 287–290.
- [5] a) J. J. Schneider, J. Hagen, D. Spickermann, D. Bläser, R. Boese, F. F. de Biani, F. Laschi, P. Zanello, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 237–246; b) J. J. Schneider, J. Hagen, D. Bläser, R. Boese, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 771–773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 378–741.
- [6] J. Lee, T. J. Emge, J. G. Brennan, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5064–5068.

- [7] a) Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1600–1602; b) A. Müller, I. Paulat-Bösch, B. Krebs, H. Dornfeld, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 691–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 643–644.
- [8] A. Eichhöfer, D. Fenske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 941–944.
- [9] B. Y.-J. Lu, J. A. Ibers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 47, 1600–1602.
- [10] A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1997**, 52, 687–692, zit. Lit.
- [11] G. D. Albertelli II, J. A. Cowen, C. N. Hoff, T. A. Kaplan, S. D. Mahanti, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 11056–11059.
- [12] P. N. Trikalitis, K. K. Rangan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2604–2613, zit. Lit.
- [13] a) G. W. Drake, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5434–5435; b) T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4385–4391.
- [14] a) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6050–6057; b) H.-O. Stephan, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12226–12227, zit. Lit.
- [15] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, F. Leis, D. Lucas, Y. Mugnier, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1342–1349.
- [16] a) R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073–3078; b) R. Stähler, C. Näther, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1835–1840.
- [17] a) C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1963–1965; b) S. Dehnen, C. Zimmermann, C. E. Anson, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 279–288.
- [18] a) S. Dehnen, C. Zimmermann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2256–2261; b) C. Zimmermann, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 847–850; c) S. Dehnen, C. Zimmermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1471–1473.
- [19] In **2** liegen zwei unabhängige $[\text{Sn}_2\text{Se}_6]^{4-}$ -Ionen vor (C_2 -Symmetrie; annähernd D_{2h} -Symmetrie wie in solvensfreiem $\text{K}_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$);^[20] Sn–Se, 246.2(1)–248.3(1), Sn–(μ_2 -Se) 259.0(2)–259.9(1) pm. K^+ -Ionen sind verzerrt oktaedrisch koordiniert ($n\text{O-}$ und $6-n\text{Se-Atome}$, $n=1$ und 2 ; $\text{K}\cdots\text{O}$ 267.3(6)–291.7(6), $\text{K}\cdots\text{Se}$ 331.4(3)–365.8(3) pm). Terminale Selenidliganden haben die Koordinationszahl fünf (Sn-Atom, $n\text{K}^+$ -Ionen, $4-n\text{H-Brücken}$ zu den nächsten O-Atomen, $n=2-4$; $\text{Se}\cdots\text{O}$ 330.0(6)–342.2(6) pm); verbrückenden Selenatome haben die Koordinationszahl vier (SeSn_2K_2) oder fünf (SeSn_2K_3). Alle O-Atome sind durch Bindung/Koordination an C- und H-Atome sowie zwei K^+ -Ionen verzerrt pseudo-tetraedrisch umgeben.
- [20] B. Eisenmann, J. Hansa, *Z. Kristallogr.* **1993**, 203, 299–300.
- [21] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* **1992**, 47, 411–417.
- [22] Daten zu den Strukturuntersuchungen im Kristall: $T=203\text{ K}$, $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0.56087\text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Flächendetektor STOE-IPDS. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung gegen F^2 ; verwendete Rechenprogramme: Shelxs-96,^[37] Shelxl-97.^[38] **1**: kubisch, Raumgruppe $Ia\bar{3}$, $Z=16$, $a=3681.5(4)\text{ pm}$, $V=49897(10)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.619\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta=2-42^\circ$, 8962 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.1579$), 6146 mit $I>2\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=5.869\text{ mm}^{-1}$, 332 Parameter (Verfeinerung der Sn-, Se- und K-Atome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter; ein K-Atom dreifach fehlgeordnet, eine weitere K-Atomposition zu 1/3 besetzt; C- und O-Atome z.T. zwei- oder dreifach fehlgeordnet; Zuordnung entsprechender Splitlagen; Verfeinerung der O- und C-Atome unter Verwendung isotroper Auslenkungsparameter; H-Atome nicht berechnet), Restelektronendichte $1.541\text{ e}^- \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$, R -Werte für Reflexe mit $I>2\sigma(I)$: $R_1=0.0533$, $wR_2=0.1156$. **2**: triklin, Raumgruppe $P1$, $Z=2$, $a=1022.1(2)$, $b=1084.7(2)$, $c=1311.5(3)\text{ pm}$, $\alpha=104.01(3)$, $\beta=106.83(3)$, $\gamma=108.60(3)^\circ$, $V=1226.1(4)\times 10^6\text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=2.697\text{ g cm}^{-3}$, $2\theta=3-42^\circ$, 5005 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.0486$), 4177 mit $I>2\sigma(I)$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=6.137\text{ mm}^{-1}$, 209 Parameter (Verfeinerung der Sn-, Se-, K-, O- und C-Atome unter Verwendung anisotroper Auslenkungsparameter, H-Atome z.T. aus der Differenz-Fourieranalyse ermittelt), Restelektronendichte $1.645\text{ e}^- \times 10^{-6}\text{ pm}^{-3}$, R -Werte für Reflexe mit $I>2\sigma(I)$: $R_1=0.0424$, $wR_2=0.1044$. CCDC-187775 (**1**) und 187776 (**2**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [23] Der pH-Wert der Reaktionslösungen beträgt ≈ 11 ; Standardredoxpotentiale in basischer Lösung: a) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{en})_3]^{2+} \rightarrow [\text{Co}^{\text{II}}(\text{en})_3]^{3+}$: -0.18 ;
- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 477; b) $\text{Se}^{2-} \rightarrow 1/n\text{Se}_n$: -0.92 V ; A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 543.
- [24] A. Eichhöfer, D. Fenske, H. Pfistner, M. Wunder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1909–1914.
- [25] a) I. G. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637–803; b) G. S. H. Lee, K. J. Fisher, D. C. Craig, M. L. Scudder, I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6435–6437.
- [26] S. Behrens, M. Bettenhausen, A. C. Deveson, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Lohde, U. Woggon, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2360–2362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2215–2218.
- [27] J. Campbell, D. P. DiCimmo, H. P. A. Mercier, A. M. Pirani, G. J. Schrobilgen, M. Willuhn, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 6265–6272.
- [28] a) D. Fenske, J. Ohmer, K. Merzweiler, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 802–809; b) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 993–995; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 993–995.
- [29] a) R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**; b) T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 651–667.
- [30] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–657; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346–354.
- [31] A. Klamt, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9312–9320.
- [32] I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6264–6273.
- [33] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 652–660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta* **1997**, 97, 119–124.
- [34] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3109; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1205; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8837.
- [35] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [36] M. Dolg, H. Stoll, A. Savin, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1989**, 75, 173–194.
- [37] G. M. Sheldrick, Shelxs-96, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1996**.
- [38] G. M. Sheldrick, Shelxl-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, Göttingen (Deutschland), **1997**.

Der Arin-Zugang zu Biarylen mit ungewöhnlichen Substitutionsmustern**

Frédéric Leroux und Manfred Schlosser*

Bereits 1957 berichteten Gilman und Gaj^[1] über die glatt verlaufende Synthese von 2,2'-Dibrombiphenyl **1** in 21 % Ausbeute durch Einwirkung eines halben Äquivalents Butyllithium auf 1,2-Dibrombenzol (Schema 1). Um den postulierten Kondensationsmechanismus durch C-C-Kupplung zwischen 1,2-Dibrombenzol und einer durch Halogen-Metall-Austausch gebildeten Phenyllithium-Zwischenstufe zu untermauern, wurde analog 1,4-Dibrombenzol in 4,4'-Dibrombiphenyl **2** überführt (Ausbeute 18 %).^[1] Bessere Ausbeuten

[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. F. Leroux
Institut de chimie moléculaire et biologique
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41)21-693-9365
E-mail: manfred.schlosser@epfl.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Bern, unterstützt (Gesuch 20-63'584-00).