

- Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2025; f) C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2631; g) G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6752; h) J. F. Normant, G. Cahiez in *Modern Synthetic Methods*, Vol. 3 (Hrsg.: R. Scheffold), Wiley, Chichester, **1983**, S. 173; i) G. Cahiez, S. Marquais, *Synlett* **1993**, 45; j) G. Cahiez, B. Figadere, P. Clery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3065; k) E. J. Corey, G. H. Posner, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 315; l) M. T. Reetz, K. Rölfing, N. Griebenow, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1969.
- [16] R. D. Srivastava, *Heterogeneous Catalytic Science*, CRC, Boca Raton, FL, **1988**; B. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, **1992**; G. C. Bond, *Heterogeneous Catalysis, Principles and Applications*, 2. Aufl., Oxford University Press, New York, **1987**.

Durch Koordination von Ruthenium an native Glucose-Oxidase zu einer effizienten Elektronenübertragung**

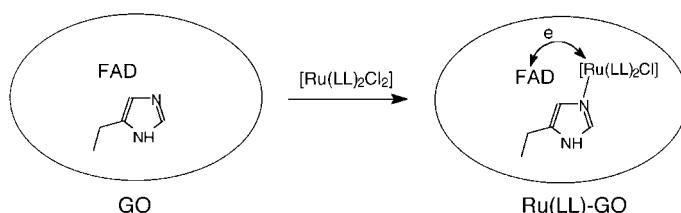
Ekaterina S. Ryabova, Vasily N. Goral,
Elisabeth Csöregi, Bo Mattiasson und
Alexander D. Ryabov*

Die Elektronenübertragung zu oder von den aktiven Zentren von Oxidoreduktasen^[1] wird im Labor oft durch kovalentes Binden einer redoxaktiven Verbindung an die Oberfläche^[2-5] oder an das aktive Zentrum des Enzyms^[6] ausgelöst. Dabei werden meist Übergangsmetallkomplexe wie Ferrocenderivate und Osmiumverbindungen eingesetzt. Daneben gibt es auch Berichte über den Einsatz von Rutheniumverbindungen,^[7,8] doch fanden diese keine breite Anwendung, was überrascht, wenn man an die, verglichen mit den verwandten Osmiumkomplexen, geringeren Kosten der Rutheniumkomplexe und ihre höhere Reaktivität gegenüber GO^[9] denkt. Eine weitere attraktive Eigenschaft von Ruthe-

niumkomplexen des Typs *cis*-[Ru(LL)₂Cl₂] (LL = Liganden vom bpy- oder phen-Typ) ist ihre Fähigkeit, einzähnige Stickstoff-Donorliganden wie Pyridin oder Imidazol (Q) koordinativ zu binden [Gl. (1)].



Wenn man Proteine als potentielle Liganden betrachtet, scheinen Enzyme eine vorzügliche Wahl zu sein, da viele von ihnen, einschließlich den Oxidoreduktasen, in ihren aktiven Zentren Histidinreste enthalten, an deren Imidazol-Seitenketten *cis*-[Ru(LL)₂Cl₂] binden könnte. Damit befände sich der Komplex in der Nähe des aktiven Zentrums und sollte so ein wirkungsvolles Relais für die Elektronenübertragung sein (Schema 1). Die Glucose-Oxidase aus *A. niger* eignet sich als



Schema 1. Schematische Illustration der Bindung eines Ru-Komplexes an Glucose-Oxidase und seiner Relaisfunktion.

Testenzym besonders gut, da sie zwei Imidazol-Seitenketten in der Nähe von FAD enthält – die von His 516 und His 559.^[10] Wir beschlossen daher, GO mit den Komplexen *cis*-[Ru(LL)₂Cl₂] (LL = bpy (1), phen (2)) „koordinativ“ zu beladen und die elektrokatalytischen Eigenschaften dieser Ruthenium-modifizierten GO (Ru(LL)-GO) zu untersuchen. In der Tat gelang es uns, einen extrem aktiven Biokatalysator mit überlegenen elektrokatalytischen Eigenschaften herzustellen.

Das Redoxpotential der Halbreaktion $\text{Ru}^{\text{III}} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ru}^{\text{II}}$ ist für die Verknüpfung mit GO nahezu ideal. Da der Ligandaustausch bei Ru^{II}- und Ru^{III}-Verbindungen drastisch unterschiedlich einfach gelingt^[11] – letztere sind gegenüber einer Ligandensubstitution nahezu inert –^[9] sollten für die Komplexbildung mit GO Ru^{II}-Verbindungen eingesetzt werden. Nach der Komplexbildung sollte Ru^{II} möglichst zu Ru^{III} oxidiert werden, da damit die Bindung an die Protein-Donorgruppen stärker wird. Es kam ein zweistufiges Verfahren zum Einsatz, das an das Entwickeln und Fixieren von Schwarzweißfilmen erinnert: Komplexierung (Entwicklung) und Dialyse (Fixierung) wurden bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt.

Mittels Differentialpulsvoltammetrie wurde gezeigt, daß **2** in einer gepufferten wäßrigen Lösung bei pH 5.5 mit Imidazol reagiert: Das Potential verschob sich bei der Zugabe zweier Äquivalente Imidazol zu einer Lösung von **2** von 382 zu 330 mV (Abbildung 1a,b). Eine sehr ähnliche Verschiebung, von 382 zu 340 mV, erhielten wir, als wir GO zur Lösung von **2** gaben (Abbildung 1c). In diesem Fall sank allerdings der Stromfluß auf etwa 40%. Dies paßt zum Wert von 43%, der mit der Annahme, daß der Komplex vollständig an ein Makromolekül von 150 000 Da gebunden ist, erhalten wur-

[*] Prof. A. D. Ryabov

Department of Chemistry, Moscow State University

119899, Moskau (Rußland)

und

G. V. Plekhanov Russian Economic Academy

Stremyanny per. 28, 113054, Moskau (Rußland)

Fax: (+7) 095-939-5417

E-mail: ryabov@enzyme.chem.msu.su

E. S. Ryabova, V. N. Goral

Department of Chemistry, Moscow State University

119899, Moskau (Rußland)

Dr. E. Csöregi, Prof. B. Mattiasson

Department of Biotechnology, Center for Chemistry and Chemical Engineering
Lund University

P.O. Box 124, S-221 00 Lund (Schweden)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Russische Stiftung für Grundlagenforschung (Fördernr. 96-03-34328a), die INTAS (Projekt 1432) und ein Stipendium des schwedischen Instituts für ESR gefördert. Wir danken Den Bokhan für seine Hilfe bei den Experimenten. – Verwendete Abkürzungen: FAD = Flavin-Adenin-Dinukleotid, GO = Glucose-Oxidase.

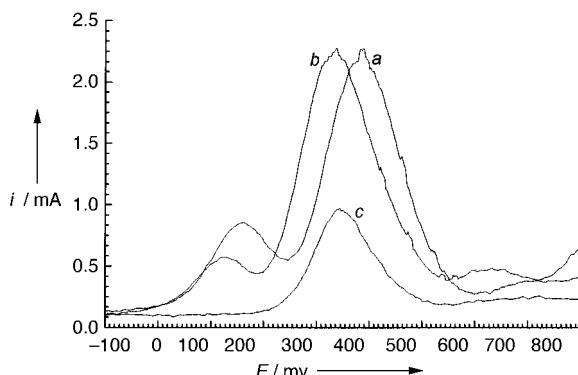


Abbildung 1. Differentialpulsvoltammogramme von **2** (9.8×10^{-4} M, 0.01M Phosphatpuffer, pH 5.5, 25 °C, Aufnahmegeradigkeit 20 mV s⁻¹)
a) ohne Zusatz von Imidazol, b) in Gegenwart zweier Äquivalente Imidazol, c) in Gegenwart von 0.14 Äquivalenten GO.

de.^[12] Daß in Abbildung 1c nur ein Peak zu sehen ist, läßt darauf schließen, daß Ru^{II} vollständig an das Enzym gebunden ist und daß an der Bindung ähnliche Donorgruppen, sehr wahrscheinlich die Imidazol-Seitenketten von Histidinresten, beteiligt sind. Gleches ergab sich im Fall von Komplex **1**. Man weiß, daß Ru^{III}-Derivate, die beispielsweise aus **2** erhalten wurden, in Gegenwart von GO durch D-Glucose leicht reduziert werden und daß man diese Reaktion UV/Vis-spektroskopisch verfolgen kann.^[9] Dasselbe Verhalten wurde hier durch eine cyclovoltammetrische Untersuchung bestätigt. Sowohl **1** als auch **2** koppeln effektiv intermolekular mit GO, und die Geschwindigkeitskonstanten (zweiter Ordnung) *k* der Oxidation von reduzierter GO durch die elektrochemisch erzeugte Ru^{III}-Verbindung sind $(1.5 \pm 0.2) \times 10^5$ ^[9] bzw. $(0.90 \pm 0.06) \times 10^5$ M⁻¹ s⁻¹ (25 °C, pH 7 (0.01M Phosphat), [Glucose] 0.033 M). Wurde der pH von 7 mit 0.1M Phosphat-Lösung eingestellt, resultierten kleinere Geschwindigkeitskonstanten: Im Fall von **1** betrug sie nur noch $(5.4 \pm 0.2) \times 10^4$ M⁻¹ s⁻¹. Unter diesen Bedingungen erzeugt Reaktion (1) aus **1** jedoch die Verbindungen *cis*-[Ru(bpy)₂ClQ]⁺ (Q = Pyridin, Imidazol, Histidin) mit einem größeren formalen Redoxpotential, das gegenüber dem von **1** ($E^\circ = 300$ mV) anodisch um 182, 106 bzw. 104 mV verschoben ist. Dies führt zu einer drastischen Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten; sie betragen $(4.15 \pm 0.01) \times 10^5$, $(3.6 \pm 0.2) \times 10^5$ bzw. $(9.6 \pm 0.4) \times 10^5$ M⁻¹ s⁻¹. Verwendet man eine 0.01M Phosphat-Lösung, ist dieser Effekt so gut wie verschwunden.

Die Komplexbildung zwischen **1** oder **2** und GO wurde bei pH 5.5 im Phosphatpuffer (0.01M) durchgeführt; das Verhältnis von GO zu Ru^{II} betrug 1:3.5 bzw. 1:7. Unter diesen Bedingungen wird Ru^{II} durch molekularen Sauerstoff nicht zu Ru^{III} oxidiert. Daher ist die substitutionslabile Verbindung an der „Entwicklung“ beteiligt. Die Dialyse wurde gegen denselben Puffer bei pH 7.0 durchgeführt. Bei diesem pH-Wert wurde Ru^{II} langsam oxidiert, und nach 48 h lag nahezu ausschließlich Ru^{III} vor. Dadurch wurde die Rutheniumverbindung an die Donorgruppen des Enzyms fixiert. Bei den genannten GO-Ru^{II}-Verhältnissen wurde das Ruthenium vollständig an das Enzym gebunden. Es wurde gezeigt, daß die Eigenschaften des Ru-modifizierten Enzyms nach Gelchromatographie unverändert sind; die Herstellung des

aktiven Biokatalysators erfordert die Dialyse zusammen mit der Oxidation.

Die Ru-modifizierte GO (Ru(LL)-GO) erwies sich als ebenso aktiv und stabil wie die native GO: Die spektrophotometrisch gemessene katalytische Aktivität (bezogen auf 2,6-Dichlorphenolindophenol (DCIP)^[13]) betrug 73.4 (phen) bzw. 82 % (bpy) der Aktivität von nativer GO, und eine Lösung, die einen Monat bei pH 7 und 5 °C gehalten wurde, wies keinerlei Aktivitätsverlust auf. Die funktionelle Stabilität von Ru(LL)-GO läßt sich von der nativer GO nicht unterscheiden. Das UV/Vis-Spektrum des modifizierten Enzyms ist eine Überlagerung der Spektren von GO ($\lambda_{\text{max}} = 455$ nm, nicht gezeigt) und Ru^{III} (Abbildung 2). Die beiden Maxima im

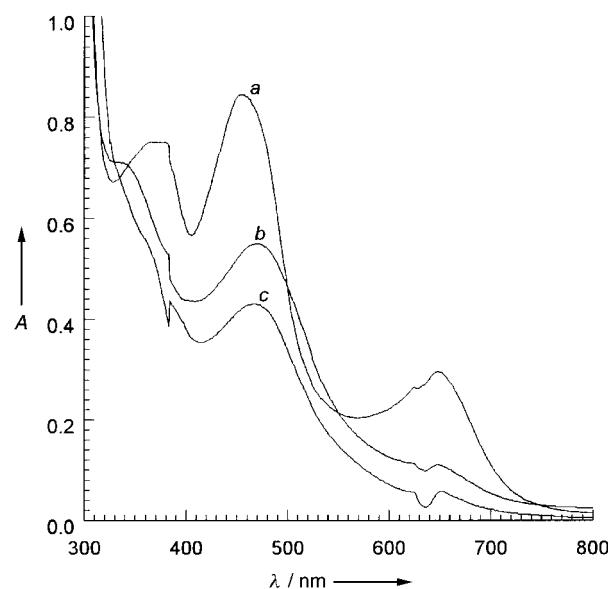
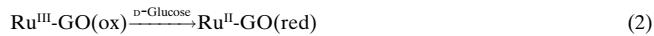


Abbildung 2. UV/Vis-Spektren von Ru(phen)-GO (3.4 mg mL⁻¹) a) vor und b) nach der Reduktion durch D-Glucose im Überschuß (0.1M). c) UV/Vis-Spektrum von **2** in Gegenwart von Imidazol. Bedingungen für alle Spektren: pH 7 (0.01M Phosphatpuffer), (22 ± 2) °C.

Spektrum von Ru(phen)-GO (Abbildung 2a) bei 455 und 648 nm stammen von FAD bzw. Ru^{III}. Die Zugabe von D-Glucose führte zu einer Farbänderung von grünlich nach lila (Abbildung 2b), was auf die Umwandlung des koordinierten Ru^{III} in Ru^{II} zurückzuführen ist [Gl. (2); mit GO(ox) und



GO(red) werden die oxidierten bzw. reduzierten Formen des Enzyms bezeichnet]. In Einklang damit ist das Spektrum der reduzierten Ru(phen)-GO im Bereich 400–800 nm ähnlich dem, das von **2** in Gegenwart von Imidazol erhalten wird (Abbildung 2c). Insbesondere verschwindet die Bande bei 648 nm, und die Intensität der 455-nm-Bande nimmt ab, da FAD zu FADH₂ reduziert wird.^[14] Zudem tritt eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 467 nm auf, die Ru^{II} entspricht. Da die enzymatische Aktivität ca. 75 % beträgt, kann man unter der Annahme, daß Ru^{II} die einzige bei dieser Wellenlänge absorbierende Komponente ist, die Menge des „katalytisch aktiven“ Rutheniums anhand des Extinktions-

koeffizienten, der für **2** in Gegenwart von Imidazol erhalten wurde, abschätzen. Berechnungen lassen darauf schließen, daß Ru(phen)-GO und Ru(bpy)-GO über drei bzw. ein aktives Rutheniumzentrum verfügen.

Die cyclovoltammetrisch bestimmten elektrokatalytischen Eigenschaften der Ru(LL)-GO-Komplexe sind Abbildung 3 zu entnehmen. Ohne Zusatz von D-Glucose (Kurven

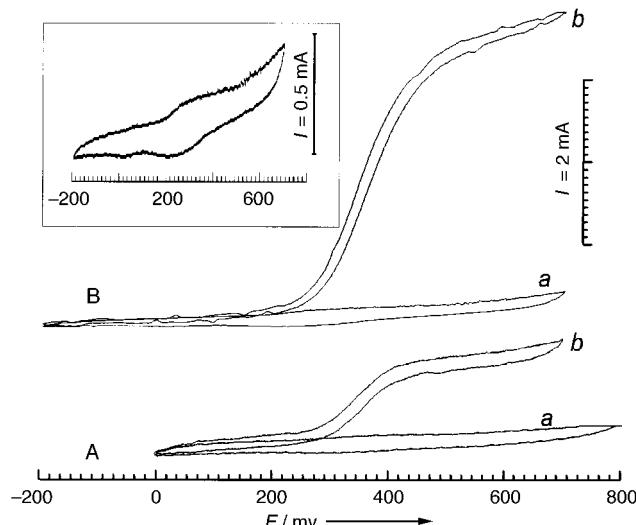


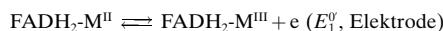
Abbildung 3. Cyclovoltammogramme von Ru(bpy)-GO (A) und Ru(phen)-GO (B) a) ohne, b) mit Zusatz von D-Glucose (0.033 M). [Ru(bpy)-GO] 12.7, [Ru(phen)-GO] 17.1 mg mL⁻¹, pH 7 (0.01 M Phosphatpuffer), Aufnahmegeschwindigkeit 10 mVs⁻¹. Der Einschub zeigt ein vergrößertes Voltammogramm von Ru(phen)-GO ohne Zusatz von D-Glucose.

a) werden nur schwache Signale bei 350 (Ru(bpy)-GO) bzw. 324 mV (Ru(phen)-GO) erhalten. Die in Gegenwart von D-Glucose aufgenommenen Kurven b) belegen die beeindruckenden elektrokatalytischen Eigenschaften von Ru(LL)-GO: Die Verstärkungskoeffizienten I/I_0 sind 12.8 für Ru(bpy)-GO und 66.7 für Ru(phen)-GO (bei 500 bzw. 480 mV). Die für unterschiedliche Aufnahmegeschwindigkeiten erhaltenen Verstärkungskoeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Daß sie sogar bei hohen Aufnahmegeschwindigkeiten groß sind, macht die Ruthenium-modifizierten Katalysatoren zu sehr vielversprechenden Verbindungen für Biosensoren.

Um die Wirksamkeit von Ru(LL)-GO mit der von GOs zu vergleichen, die mit anderen Redoxverbindungen modifiziert wurden, ermittelten wir die Geschwindigkeitskonstanten der intramolekularen Elektronenübertragung durch Computersimulation der in Abbildung 3 angegebenen Daten nach bekannten Verfahren.^[15] Dabei legten wir das in Schema 2

Tabelle 1. Verstärkungskoeffizienten I/I_0 bei 500 (Ru(bpy)-GO) bzw. 480 mV (Ru(phen)-GO) in Abhängigkeit von der Aufnahmegeschwindigkeit v ; 25 °C, pH 7, 0.01 M Phosphatpuffer.

	v [mVs ⁻¹]	I/I_0		v [mVs ⁻¹]	I/I_0
Ru(bpy)-GO	2	40.9	Ru(phen)-GO	5	93.7
	5	37.8		10	66.7
	10	12.8		20	47.6
				30	20.5
				40	18
				100	7.1



Annahmen: $k_1 = k_2$, $E_1^{\text{o}} = E_2^{\text{o}}$,^[16] $k_3 = 800 \text{ s}^{-1}$ (Glucose-gesättigt)^[14]

Schema 2. Den Computersimulationen zugrundeliegendes Modell.

zusammengefaßte Modell zugrunde und erhielten als Geschwindigkeitskonstanten 70 s^{-1} für Ru(phen)-GO und 12 s^{-1} für Ru(bpy)-GO. Zum Vergleich: Die höchste Geschwindigkeitskonstante in einer Reihe von mit 13 willkürlich ausgesuchten Ferrocencarbonsäurerestern modifizierten GOs ist 3.6 s^{-1} .^[16] Wir erhielten darüber hinaus bei der Zufallsmodifizierung von GO mit 4-Pyridylessigsäure und der anschließenden Komplexierung mit **1** einen Katalysator mit $k_1 = 0.55 \text{ s}^{-1}$. Die Vorteile der koordinativen Modifizierung brauchen nicht weiter kommentiert zu werden.

Zusammengefaßt liefert die extrem einfache koordinative Modifizierung von GO mit Ru^{II}(bpy)- oder Ru^{II}(phen)-Komplexen katalytisch und elektrokatalytisch sehr aktive, stabile Biokatalysatoren, die sogar bei hohen Aufnahmegeschwindigkeiten zu einem bisher nicht erreichten Verstärkungskoeffizienten I/I_0 und entsprechend hohen Geschwindigkeiten der intramolekularen Elektronenübertragung führen. Dies legt den Schluß zwingend nahe, daß sich die Rutheniumzentren in der Nähe des aktiven Zentrums des Enzyms befinden und vermutlich an die Histidine 516 und/oder 559 koordiniert sind.

Experimentelles

Die elektrochemischen Messungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat (Modell 273A, EG&G Princeton Applied Research) durchgeführt. Es wurde eine Drei-Elektroden-Anordnung eingesetzt (Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: AgCl/Ag gesättigt, Hilfselektrode: Pt). GO aus *Aspergillus niger* (EC 1.1.3.4, 285 U mg⁻¹) war ein Präparat von Serva. Die Ruthenium(II)-Komplexe wurden wie beschrieben^[17] hergestellt. Modifizierung von GO mit Ru^{II}: Zu 1 mL einer Lösung von **2** ($9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$) in einer 0.01 M Phosphatpufferlösung (pH 5.5) wurde eine abgewogene Menge GO (20.5 mg) gegeben (Verhältnis Ru:GO 7:1). Die dabei erhaltene bräunlich-rote Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit verblaßte die Farbe, was auf die Bindung an GO und die partielle Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{III} zurückzuführen ist. Anschließend wurde die Lösung 48 h bei 5 °C gegen einen 0.01 M Phosphatpuffer (1 L, pH 7.0) dialysiert, wobei der Puffer mindestens zweimal ausgetauscht wurde. Die Lösung wurde schließlich grün, was für die vollständige Oxidation von Ru^{II} zu Ru^{III} spricht. Die Differentialpulsvoltammetrie der dialysierten Lösung belegte, daß kein nicht an GO gebundener Rutheniumkomplex vorhanden war. Die mit der Lowry-Methode bestimmte Proteinmenge in der Probe betrug 17.1 mg mL⁻¹; die spektrophotometrisch bestimmte, auf DCIP bezogene Aktivität war 73.4% (native GO: 100%). Die Modifizierung von GO durch **1** wurde analog durchgeführt; das Verhältnis von Ru zu GO betrug 3.5:1. Die Aktivität war 82%.

Eingegangen am 1. Juli 1998 [Z12079]
International Edition: Angew. Chem. Int. Ed. **1999**, 38, 804–807

Stichwörter: Elektrokatalyse · Elektronentransfer · Glucose-Oxidase · Ruthenium

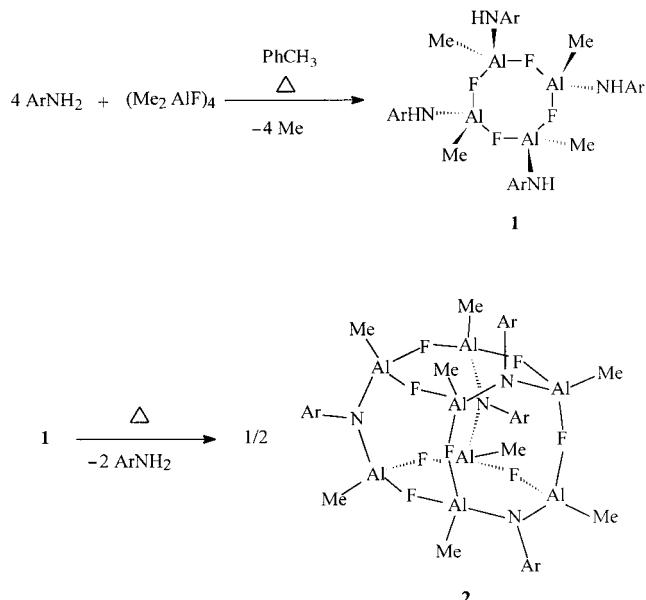
- [1] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. O. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 667–671.
- [2] P. N. Bartlett, R. G. Whitaker, M. J. Green, J. Frew, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1603–1604.
- [3] A. Heller, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 128–134.
- [4] A. Heller, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3579–3587.
- [5] A. D. Ryabov, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 945–955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 931–941.
- [6] A. Riklin, E. Katz, I. Willner, A. Stocker, A. F. Bückmann, *Nature* **1995**, *376*, 672–675.
- [7] A. L. Crumbliss, H. A. O. Hill, D. J. Page, *J. Elektroanal. Chem.* **1986**, *206*, 327–331.
- [8] Y. Degani, A. Heller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2615–2620.
- [9] A. D. Ryabov, Y. N. Firsova, A. Y. Ershov, I. A. Dementiev, *J. Biol. Inorg. Chem.*, eingereicht. Der dort angegebene, spektrophotometrisch gemessene Wert von k ist $1.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.
- [10] H. J. Hecht, H. M. Kalisz, J. Hendle, R. D. Schmid, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1993**, *229*, 153–161.
- [11] A. Cusanelli, U. Frey, D. T. Richens, A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5265–5271.
- [12] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **1980**, S. 190.
- [13] T. Yoshimura, T. Issemura, *J. Biochem.* **1971**, *69*, 839–846.
- [14] M. K. Weibel, H. J. Bright, *J. Biol. Chem.* **1971**, *246*, 2734–2744.
- [15] D. K. Gosser, Jr., *Cyclic Voltammetry. Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, VCH, New York, **1993**, S. 115.
- [16] A. Badia, R. Carlini, A. Fernandez, F. Battaglini, S. R. Mikkelsen, A. M. English, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7053–7060.
- [17] P. A. Lay, A. M. Sargeson, H. Taube, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 291–306.

[(MeAl(μ_2 -F)₂)₂N(2,6-iPr₂C₆H₃)]₄ – eine molekulare Al-F-N-Käfigverbindung**

Helge Wessel, Hyung-Suh Park, Peter Müller,
Herbert W. Roesky* und Isabel Usón

AlN und AlF₃ sind hochschmelzende, temperaturbeständige Feststoffe und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. In den letzten Jahren ist es jedoch gelungen, von beiden Verbindungen lösliche Vorstufen zu erhalten, die durch Eliminierung der organischen Reste unter relativ milden Bedingungen zu AlN^[1] bzw. AlF₃^[2] führen. Wir wollten nun klären, ob es möglich ist, beide Systeme zu vereinen und lösliche Al-F-N-haltige Vorstufen zu synthetisieren. Nachfolgend beschreiben wir die Synthese von [(2,6-iPr₂C₆H₃NH)-MeAl(μ_2 -F)]₄ **1** und dessen Pyrolyse zur ersten Al-F-N-Käfigverbindung, **2**, die röntgenstrukturanalytisch,^[3] NMR-

und IR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch charakterisiert wurde. Verbindung **2** wurde in Form farbloser Kristalle über eine zweistufige Eliminierungsreaktion aus Me₂AlF und (2,6-iPr₂C₆H₃)NH₂ erhalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von **1** und **2**. Ar = 2,6-iPr₂C₆H₃.

Im ersten Reaktionsschritt wurde an jedem Al-Atom des achtgliedrigen Edukts (Me₂AlF)₄^[4] eine Methylgruppe unter Methanabspaltung durch einen (2,6-iPr₂C₆H₃)NH-Rest ersetzt. **1** konnte isoliert und charakterisiert werden: Im EI-Massenspektrum wurde der Peak von [M – 3 Me]⁺ bei *m/z* 902 detektiert, die ¹⁹F-NMR-Signale ($\delta = -141$ und -140) für die Al-verbrückenden Fluoratome waren in Einklang mit denen bekannter Al-F-Al-Substrukturen,^[5, 6] und die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung. Die Pyrolyse von **1** erfolgte überraschenderweise dann unter (2,6-iPr₂C₆H₃)NH₂-Eliminierung. Diese bei zwei sehr unterschiedlichen Temperaturen ablaufende Reaktionsfolge ermöglichte die Isolierung von **2** in hohen Ausbeuten.

2 kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe *P*₄*2*₁*c* mit einem Viertelmolekül in der asymmetrischen Einheit; die übrigen drei Viertel werden durch die 4-Achse erzeugt. Der Kern der Struktur ist ein würfelförmiger Käfig, dessen sechs Flächen vier achtgliedrige Al₄N(μ_2 -F)₃-Ringe in der Halbsessel-Konformation und zwei ebenfalls achtgliedrige Al₄N₂(μ_2 -F)₂-Ringe in der Boot-Konformation bilden (Abbildung 1). In allen Ringen ist die Besetzung mit Metall- und Nichtmetallatomen alternierend. Zur Vervollständigung der Koordinationssphäre trägt jedes Al-Atom eine Methylgruppe, und jedes N-Atom ist an einen 2,6-Diisopropylphenyl-Rest gebunden.

Die mittlere Al-N-Bindungslänge in **2** (1.788(3) Å) liegt in dem für Al-N-Bindungen typischen Bereich,^[7] die Al-F-Bindungen (im Mittel 1.785(3) Å) sind länger als Al-F-Einfachbindungen (1.65 Å), aber durchaus typisch für μ_2 -verbrückende F-Atome.^[8] Die Aluminiumatome sind alle leicht verzerrt tetraedrisch koordiniert (Winkelsumme 651.5° (ideales Tetraeder: 657.0°)), wobei man vier Gruppen von Winkeln unterscheiden kann: F-Al-F- (1 ×), C-Al-N- (1 ×),

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. H. Wessel, Dr. H.-S. Park, Dipl.-Chem. P. Müller, Dr. I. Usón
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-39-3373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung, Forschung und Technologie, der Witco GmbH, Bergkamen, und der Göttinger Akademie der Wissenschaften gefördert. H.W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium.