

Abb. 2. Geschwindigkeit der Phosphorylierung von **1** in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis  $c(2)/c(1)$ .

nerhalb des Ionenpaares **3**. Aus dessen Assoziationskonstante  $K_a$  ist der Kurvenverlauf befriedigend vorherzusagen. Wird **1** statt als Perchlorat als Acetat eingesetzt – dieses Gegenion hat eine höhere Affinität zur Amidiniumgruppe als das Cyclophosphat in **2** –, wird die Reaktion erwartungsgemäß stark inhibiert.

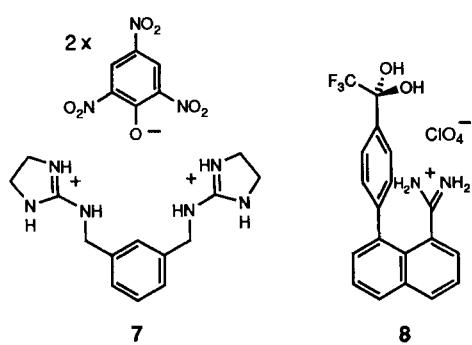
Die bei vollständiger Sättigung gemessene Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung  $k_1$  für die quasi-intramolekulare Reaktion von **3** beträgt  $9.9 (\pm 0.4) \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$ . Einen Vergleich mit  $k_2$  der Kontrollreaktion ermöglicht das Produkt  $K_a k_1 = 1.98 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , das den Grenzwert der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung für die Reaktion von **1** und **2** bei hoher Verdünnung beschreibt und dem in der Enzymkinetik geläufigen Ausdruck  $k_{\text{cat}} K_M^{-1}$  entspricht. Hieraus ergibt sich für **1** ein 9000facher Geschwindigkeitsvorteil gegenüber dem ungeladenen Alkohol **5**. Die effektive Molarität der Hydroxygruppe von **3**, also das Produkt  $k_1 k_2^{-1}$ , beträgt 45 M.

Außer in der räumlichen Nähe der reagierenden Gruppen im Komplex **3** liegt die Ursache für die große Beschleunigung der Phosphorylierung in einer elektrophilen Aktivierung des Phosphodiesters durch die Koordination an das Amidinium-Ion (siehe Staphylokokkennuclease), die nicht nur die Reaktion zu **4**, sondern auch die intermolekulare Umsetzung von **3** mit Phenylethanol **5** beschleunigt, vergleichbar mit der elektrophilen Katalyse durch koordinierte Metall-Ionen. Als Folge wird für die Phosphorylierung von **5** in Gegenwart des Amidiniumsalzes **1** gleichfalls ein Sättigungseffekt gefunden, sobald die Phosphatkonzentration die Amidiniumkonzentration übersteigt. Die Konstante  $k_2'$  für die Reaktion von **5** mit dem Ionenpaar **3** ist etwa 25mal höher als die Konstante  $k_2$  für das freie Cyclophosphat **2**<sup>[12]</sup> (jeweils 30 °C, 0.25 M Base in DMF). Durch Zugabe von einem Äquivalent (bezö-

CAS-Registry-Nummern:

1, 137966-19-9; 2, 137966-20-2; 3, 137966-22-4; 4, 137966-24-6; 4 · CH<sub>3</sub>OH, 137966-25-7; 5, 60-12-8; 6, 137966-23-5.

- [1] F. A. Cotton, V. W. Day, E. E. Hazen, Jr., S. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4834–4840.
- [2] G. Müller, J. Riede, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1574–1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1516.
- [3] B. Springs, P. Haake, *Bioorg. Chem.* **1977**, *6*, 181–190.
- [4] J. F. Riordan, *Mol. Cell. Biochem.* **1979**, *26*, 71–92.
- [5] B. J. Calnan, B. Tidor, S. Biancalana, D. Hudson, A. D. Frankel, *Science* **1991**, *252*, 1167–1171.
- [6] F. A. Cotton, E. E. Hazen, Jr., M. J. Legg, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, *76*, 2551–2555.
- [7] J. Åqvist, A. Warshel, *Biochemistry* **1989**, *28*, 4680–4689.
- [8] ATP-Hydrolyse, vermittelt durch makrocyclische Polyammoniumverbindungen: a) M. W. Hosseini, J.-M. Lehn, L. Maggiore, K. Bowman Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 537–544; Spaltung von Phosphodiester: b) A. C. Henge, W. W. Cleland, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1972–1974; (siehe auch [8f]); metallkatalysiert: c) F. M. Menger, L. H. Gan, E. Johnson, D. H. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2800–2803; d) J. R. Morrow, W. C. Troglar, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3387–3394; e) J. Chin, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 145–152; RNA-Hydrolyse: f) R. Breslow, E. Anslyn, D.-L. Huang, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 2365–2376; g) B. Barbier, A. Brack, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6880–6882; h) A. S. Modak, J. K. Gard, M. C. Merriman, K. A. Winkeler, J. K. Bashkin, M. K. Stern, *ibid.* **1991**, *113*, 283–291; i) K. Yoshinari, K. Yamazaki, M. Komiyama, *ibid.* **1991**, *113*, 5899–5901; DNA-Hydrolyse: j) L. A. Basile, A. L. Raphael, J. K. Barton, *ibid.* **1987**, *109*, 7550–7551.
- [9] Über die Synthese von **1** werden wir an anderer Stelle berichten. Alle neuen Verbindungen wurden mit den üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [10] Röntgenstrukturanalyse von **4**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu-Kα-Strahlung,  $\vartheta = 124^\circ$ ; empirische Absorptionskorrektur basierend auf  $\psi$ -Scans; Strukturbestimmung mit Direkten Methoden unter Verwendung von SHELSX-86; die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert, die Positionen der Protonen an O und N aus Differenzsynthesen ermittelt: C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>P·CH<sub>3</sub>OH, orthorhomatisch, Raumgruppe P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>,  $a = 7.760(2)$ ,  $b = 11.7190(8)$ ,  $c = 27.577(2)$  Å,  $V = 2507.9(9)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.310 \text{ g cm}^{-3}$ ; 3946 unabhängige Reflexe, davon 3906 mit  $I > 0$  bezogen auf den Strahlungshintergrund verwendet;  $R = 0.046$ ,  $R_w = 0.045$ . Die Restdichte war geringer als 0.24 eÅ<sup>-3</sup>. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55 686, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [11] a) E. T. Kaiser, K. Kudo, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6725–6728; b) L. Atwood, P. Haake, *Bioorg. Chem.* **1976**, *5*, 373–382; vgl. auch [8f].
- [12] Ein ähnlicher durch Guanidiniumsalze bewirkter Effekt wurde bereits in wässriger Lösung beobachtet: B. Springs, P. Haake, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3223–3226.



gen auf **2**) des Bis(guanidinium)-Salzes **7** lässt sich die Kontrollreaktion sogar mehr als 2000fach beschleunigen. Im nächsten Schritt auf dem Weg zu „synthetischen Phosphodiesterasen“ werden wir Ketonhydrate vom Typ **8** zur reversiblen Bindung von Wasser verwenden.

Eingegangen am 30. September 1991 [Z 4942]

### Ein doppelt helicaler Dinickel(II)-Komplex mit einer 1,3-Phenyl-Spacergruppe durch spontane Selbstorganisation\*\*

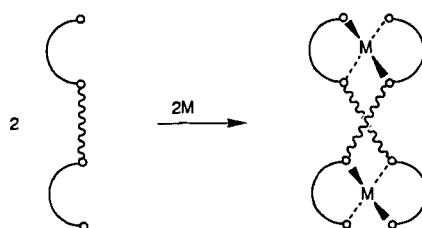
Von Edwin C. Constable\*, Michael J. Hannon und Derek A. Tocher

Moleküle mit einer Doppelhelix-Topologie üben auf den Chemiker eine große Faszination aus. Dies ist der Schönheit ihrer molekularen Architektur sowie der präparativen Herausforderung einer gezielten Verdrillung der Einzelstränge zuzuschreiben<sup>[1]</sup>. Zum Aufbau dieser Verbindungen setzt

[\*] Dr. E. C. Constable, M. J. Hannon  
Cambridge Centre for Molecular Recognition  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Dr. D. A. Tocher  
Department of Chemistry, University College London  
20 Gordon Street, GB-London WC1H 0AJ (Großbritannien)

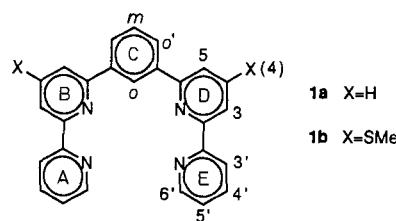
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council, der Ciba-Geigy AG (Stipendium für M. J. H.) und der Royal Society of Great Britain gefördert.

man immer öfter Metall-Ionen ein, da mit ihren spezifischen koordinationschemischen Anforderungen eine kontrollierte Anordnung der kettenförmigen Liganden möglich wird<sup>[1–3]</sup>. Man muß lediglich geeignete Liganden mit passenden Metall-Ionen zusammenbringen, um eine spontane Selbstorganisation zu vielkernigen, doppelt helicalen Komplexen auszulösen. Geeignete Liganden sind solche, die zwei oder mehr separate, mehrzählige Metall-Koordinationsstellen aufweisen, die entweder direkt oder über Spacergruppen verbunden sind (Schema 1)<sup>[3]</sup>. Unser Interesse galt der Entwicklung von



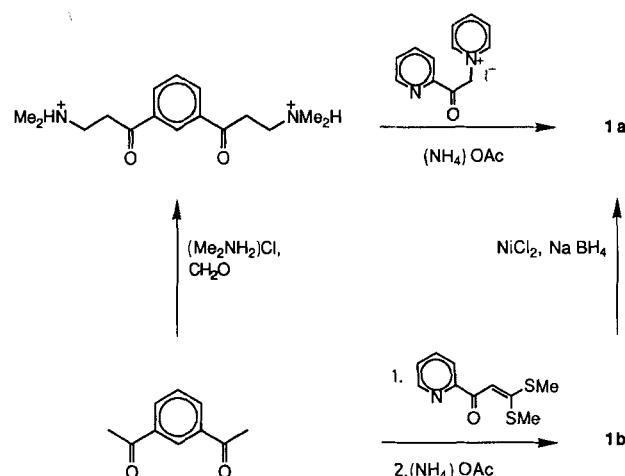
Schema 1. Bildung eines doppelt helicalen Komplexes schematisch skizziert; der Ligand weist zwei durch eine Spacergruppe getrennte zweizähnige Koordinationsstellen auf.

Liganden, bei denen die Verdrillung der Molekülketten um C-C-Bindungen zwischen aromatischen Ringen erfolgt<sup>[4]</sup>. Hier berichten wir über eine neue Klasse von helixbildenden Liganden **1** mit einer 1,3-Phenylen-Spacergruppe (Schema 2).



Schema 2. Die neuen Liganden für die Synthese doppelt helicaler Komplexe mit der im Beitrag verwendeten Numerierung.

Die Liganden können als gebrochen weiße Feststoffe<sup>[5]</sup> problemlos in mehrstufigen Synthesen erhalten werden, in denen unter anderem die Ringe B und D aufgebaut werden. **1a** erhält man in niedriger und variierender Ausbeute über eine Kröhnke-Reaktion<sup>[6]</sup> oder in 60% Ausbeute über die Dethiomethylierung von **1b** mit  $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ <sup>[7]</sup> (Schema 3).



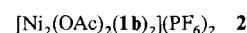
Schema 3. Synthese der Liganden **1a** und **1b**.

ma 3). **1b** wurde durch eine doppelte Potts-Reaktion<sup>[7, 8]</sup> in 60% Ausbeute hergestellt.

Durch Reaktion von **1a** oder **1b** mit Lösungen von  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)$  oder  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$  in Acetonitril oder von  $[(\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O}))_2]$  in Methanol und anschließende Zugabe von  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  oder  $\text{NaBF}_4$  in Methanol erhielt man rotbraune Lösungen, aus denen tiefrote Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_2\text{L}_2]\text{X}_2$  ( $\text{L} = \mathbf{1a}, \mathbf{1b}$ ;  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ ) isoliert werden konnten<sup>[9]</sup>.

Molecular-Modeling-Studien ergaben, daß 1:1-Komplexe viel zu gespannt wären und daß daher zweikernige, doppelt helicale Komplexe gebildet werden sollten. Einen direkten Beleg hierfür lieferten die FAB-Massenspektren. Ähnliche Verbindungen mit einer 2:2-Stöchiometrie,  $[\text{Ag}_2\text{L}_2]\text{X}_2$  ( $\text{L} = \mathbf{1a}, \mathbf{1b}$ ,  $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4$ ), erhält man in Form farbloser Kristalle durch Reaktion der Liganden **1** mit Silber(I)-Salzen<sup>[10]</sup>. Obwohl die Silber(I)- und Kupfer(I)-Komplexe sehr schön kristallisieren, sind sie immer verzwillingt und konnten deshalb röntgenstrukturanalytisch nicht untersucht werden.

Die Reaktion von **1a** oder **1b** mit  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in Methanol liefert smaragdgrüne Lösungen, aus denen nach Zugabe von  $(\text{NH}_4)\text{PF}_6$  in Methanol schöne, smaragdgrüne Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Ni}_2(\text{OAc})_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$  ( $\text{L} = \mathbf{1a}, \mathbf{1b}$ ) isoliert werden konnten. Der Komplex mit **1b** (**2**)<sup>[11]</sup>



wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht. Abbildung 1a zeigt die Struktur eines der beiden enantiomeren Kationen in **2**.

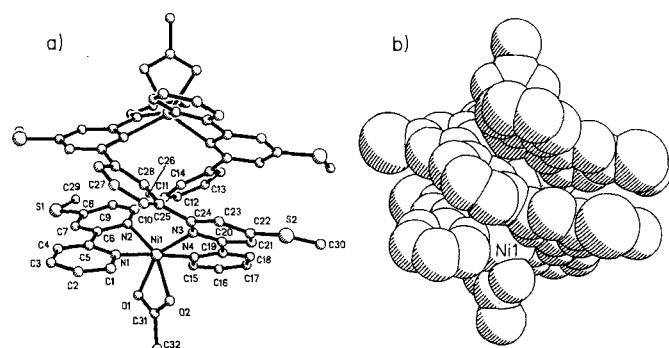


Abb. 1. Struktur des Dikations in **2** im Kristall. a) Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni1-N1 201.4(7), Ni1-N2 214.6(6), Ni1-N3 215.4(5), Ni1-N4 203.6(7), Ni1-O1 214.8(6), Ni1-O2 208.5(7); N1-Ni1-N2 78.9(3), N1-Ni1-N3 105.0(3), N2-Ni1-N3 116.8(2), N1-Ni1-N4 175.4(3), N2-Ni1-N4 100.2(3), N3-Ni1-N4 79.4(2), N1-Ni1-O1 86.8(3), N2-Ni1-O1 92.2(2), N3-Ni1-O1 150.0(2), N4-Ni1-O1 88.7(2), N1-Ni1-O2 91.6(3), N2-Ni1-O2 153.4(2), N3-Ni1-O2 89.6(2), N4-Ni1-O2 87.3(3). b) Calottenmodell.

Das Kation ist ein doppelt helicaler Komplex, wobei jedes Nickel(II)-Zentrum an eine 2,2'-Bipyridyl-Einheit beider Liganden **1b** koordiniert ist. Die Nickelatome weisen eine verzerrt oktaedrische Koordination durch vier Stickstoff- und zwei Sauerstofatome auf. Letztere stammen von einem zweizähnigen Acetatliganden, der die Koordinationssphäre der Metallatome vervollständigt. Die Ni-N- (201.4–215.4 pm) und Ni-O-Abstände (208.5–214.8 pm) liegen im üblichen Bereich. Die Bißwinkel der koordinierenden 2,2'-Bipyridyl-Einheiten betragen typische  $79 \pm 0.5^\circ$ <sup>[12]</sup>. Die Helixstruktur resultiert aus interanularen Verdrillungen: Die 2,2'-Bipyridyl-Einheiten weichen geringfügig von der Planarität ab (die Winkel zwischen den Ringebenen betragen für die beiden kristallographisch unabhängigen 2,2'-Bipyridyl-Einheiten 13.9 und 14.9°), die Hauptverdrillung tritt jedoch zwischen den 2,2'-Bipyridyl- und den 1,3-Phenylenringen auf (38 und

35°). Die beiden Phenylen-Spacegruppen bilden einen Winkel von 62.8° miteinander.

Im Gegensatz zu anderen von uns untersuchten doppelt helicalen Komplexen<sup>[4]</sup> weist **2** keine Stapelwechselwirkungen zwischen nahezu coplanaren Ringen auf. Abbildung 1 b zeigt ein Kalottenmodell von **2**. Die engsten Kontakte zwischen aromatischen Ringen ergeben sich für die terminalen Pyridylringe des einen und den zentralen Phenylring des anderen Liganden (3.79 und 3.67 Å), obwohl diese Ringe nicht coplanar sind (Winkel zwischen den Ebenen für die beiden kristallographisch unabhängigen Einheiten: 28.1 und 27.4°). Zwischen den beiden Ni<sup>II</sup>-Zentren des Kations besteht bei einem Abstand von 5.87(1) Å keine Metall-Metall-Wechselwirkung.

### Experimentelles

**1b:** Unter Stickstoff wurden 14.0 g (61.6 mmol) 2-(3,3-Bis(methylthio)-1-oxo-prop-2-enyl)pyridin zu einer Suspension von 5.0 g (30 mmol) 1,3-Diacetylbenzol und 14.0 g (126 mmol) *t*BuOK in 200 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 mL Essigsäure und 10.0 g (NH<sub>4</sub>)OAc zugegeben und das Reaktionsgemisch – nach Aufsatz eines Luftkühlers – 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und der gebildete Niederschlag aus EtOH/Dimethylformamid in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhält **1b** in relativ hoher Reinheit (8.6 g; 60%).

**1a** aus **1b**: 2.17 g (0.45 mmol) **1b** und 21.61 g {Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>}Cl<sub>2</sub> wurden in 100 mL EtOH gelöst. Unter Stickstoff wurde innerhalb von 4 h bei 0–5 °C eine Lösung von 10.30 g NaBH<sub>4</sub> in 100 mL 40proz. wäßriger NaOH zugetropft. Anschließend wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, das heiße Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat bis zur Trockne eingeeignet und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Der gebrochen weiße Rückstand wurde aus EtOH in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert und lieferte **1a** (1.03 g, 59%).

**2:** Eine Lösung von 0.05 g (0.1 mmol) **1b** und 0.026 g (0.1 mmol) Ni(OAc)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O in 10 mL Methanol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine klare, smaragdgrüne Lösung, die filtriert wurde. Durch Zugabe von 0.1 g (NH<sub>4</sub>)PF<sub>6</sub> zum Filtrat und anschließendes Kühlen erhält man smaragdgrüne Kristalle der Zusammensetzung [Ni<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(**1b**)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub><sub>2</sub> in 79% Ausbeute (0.061 g). Korrekte C,H,N-Analysenwerte; FAB-Massenspektrum (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 535 [**Ni(1b)**], 593 [**Ni(1b)(OAc)**], 1191 [**Ni<sub>2</sub>(1b)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>**], 1337 [**Ni<sub>2</sub>(1b)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>**].

Eingegangen am 25. September 1991 [Z 4929]

- [1] Siehe beispielsweise E. C. Constable, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1451; E. C. Constable, *Nature (London)* **1990**, *346*, 319.
- [2] Eine vollständige Übersicht zu diesem Thema wird in Kürze publiziert (E. C. Constable, *Tetrahedron*, im Druck). Für einen ersten Einstieg in dieses Gebiet seien die neuesten und wichtigsten Publikationen mehrerer an diesen Forschungen beteiligter Arbeitsgruppen genannt: G. C. van Stein, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, E. A. Klop, C. Brevard, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1367; J. F. Modder, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1698; D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Leng, *J. Chem. Soc. C* **1966**, *98*; W. S. Sheldrick, J. Engel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, *5*; *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 250; D. Wester, G. J. Palenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, *74*; *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 755; M. G. B. Drew, A. Laverty, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, *1771*; G. Struckmeier, U. Thewalt, J.-H. Fuhrhop, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 278; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2920; J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319; C. O. Dietrich-Buchecker, J. Guilhem, C. Pascard, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1154; C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189; J. F. Modder, J.-M. Ernsting, K. Vrieze, M. de Wit, C. H. Stam, G. van Koten, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1208.
- [3] T. M. Garrett, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Rigault, D. Meyer, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *557*; J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, J. M. Arrieta, G. Germain, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* **1984**, *8*, 661; M. M. Harding, U. Koert, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, C. Piquet, J. Siegel, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 594; U. Koert, M. M. Harding, J.-M. Lehn, *Nature (London)* **1990**, *346*, 339; J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccinni-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meerssche, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 413; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; J.-M. Lehn, A. Rigault, *ibid.* **1988**, *100*, 1121 bzw. **1988**,

27, 1095; M. T. Youinou, R. Ziessel, J.-M. Lehn, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2144.

- [4] M. Barley, E. C. Constable, S. A. Corr, R. C. S. McQueen, M. D. Ward, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2655; E. C. Constable, J. M. Holmes, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, 187; E. C. Constable, M. G. B. Drew, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1600; E. C. Constable, M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, M. D. Ward, *ibid.* **1988**, 1450; E. C. Constable, M. D. Ward, M. G. B. Drew, G. A. Forsyth, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2551; E. C. Constable, S. M. Elder, J. Healy, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4590; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *ibid.* **1990**, *112*, 1256; E. C. Constable, S. M. Elder, P. R. Raithby, M. D. Ward, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1395; E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1675; E. C. Constable, J. M. Holmes, P. R. Raithby, *Polyhedron* **1991**, *10*, 127.
- [5] **1a**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>): δ = 8.74 (br. d; H 6'), 7.51 (ddd; H 5'), 8.02 (td; H 4'), 8.66 (dd; H 3'), 8.22 (dd; H 3/5), 8.10 (t; H 4), 8.41 (dd; H 5/3), 9.07 (t; o-H), 8.35 (dd; o-H'); 7.72 (t; m-H'); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 387, 307, 289; EI-MS: *m/z* 386, 308, 231, 159. – **1b**: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>SOCD<sub>3</sub>): δ = 8.74 (br. d; H 6'), 7.51 (ddd; H 5'), 8.01 (td; H 4'), 8.65 (dd; H 3'), 8.01 (d; H 3/5), 3.23 (s; SME), 8.23 (d; H 5/3), 9.04 (t; o-H), 8.35 (dd; o-H'), 7.70 (t, m-H); FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 479; EI-MS: *m/z* 478, 464, 433, 418. – Kopplungskonstanten [Hz]: <sup>4</sup>J (o-H, o-H') 1.6, <sup>3</sup>J (o-H', m-H) 7.8, <sup>3</sup>J (H4, H5) 7.7, <sup>4</sup>J (H3, H5) 1.5, <sup>3</sup>J (H3'/H4') 7.9, <sup>4</sup>J (H3', H5') 1.5, <sup>3</sup>J (H4', H5') 7.7, <sup>3</sup>J (H5', H6') 4.8.

- [6] F. Kröhnke, *Synthesis* **1976**, *1*.
- [7] K. T. Potts, *Org. Synth.* **1985**, *64*, 189.
- [8] K. T. Potts, M. J. Cipullo, P. Ralli, G. Theodoridis, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3027; K. T. Potts, D. Konwar, *ibid.* **1991**, *56*, 4815; K. T. Potts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1990**, *99*, 741; K. T. Potts, D. A. Usifer, A. Guadalupe, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3961.
- [9] [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.65 (br. d; H 6'), 6.98 (dd; H 5'), 7.80 (t; H 4'), 7.98 (br. d; H 3'), 7.55 (d; H 3/5), 7.95 (H4), 7.95 (H 5/3), 9.6 (s; o-H), 7.4 (d; o-H'), 7.10 (t; m-H). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 449 [Cu(**1a**)], 835 [Cu(**1a**)<sub>2</sub>], 900 [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>], 1046 [Cu<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)].
- [10] [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>: <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN): δ = 7.65 (sehr br. d; H 6'), 7.05 (ddd; H 5'), 7.81 (t; H 4'), 7.87 (br. d; H 3'), 7.48 (d, H 3/5), 7.95 (t, H 4), 7.88 (d; H 5/3), 9.7 (s; o-H), 7.52 (d; o-H'), 7.28 (t; m-H). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): *m/z* 495 [Ag(**1a**)], 880 [Ag(**1a**)<sub>2</sub>], 989 [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>], 1133 [Ag<sub>2</sub>(**1a**)<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)].
- [11] Kristallstrukturdaten für **2**: C<sub>60</sub>H<sub>50</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, monoklin, *C*2/c, *a* = 16.157(5), *b* = 23.640(7), *c* = 18.806(3) Å, *β* = 97.66(2)°, *V* = 7119(3) Å<sup>3</sup>, *M*<sub>r</sub> = 1482.7, *Z* = 4, *q*<sub>ber.</sub> = 1.38 g cm<sup>-3</sup>, *F*(000) = 3024, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, *λ* = 0.71073 Å, *μ*(Mo<sub>Kα</sub>) = 0.763 mm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch alternierende Cyclen der Methode der kleinsten Fehlerquadrate und der Differenz-Fourier-Synthese verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit einem Reitermodell mit festem isotropem Auslenkungsparameter *U*. 6611 gemessene Reflexe (*5* < 2θ < *50*°), Absorptionskorrektur, 3616 unabhängige beobachtete Reflexe mit *J* > 6σ(*I*), *R* = 0.0773, *R*<sub>w</sub> = 0.0793. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [12] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 1.

### Stabile *N,N'*-Di-*tert*-butyl-*meta*-phenylenbisnitroxide – unerwartetes Auftreten von Singulett-Grundzuständen \*\*

Von Maya Dvolaitzky, Robert Chiarelli und André Rassat\*

Der für *m*-Xylylen und verwandte Verbindungen vorhergesagte Triplett-Grundzustand konnte bestätigt werden<sup>[1, 2]</sup>. Das verwandte Bisnitroxid **1** verhält sich ähnlich, zersetzt sich aber leider spontan<sup>[3]</sup>. Um ein stabiles Diradikal zu erhalten, synthetisierten wir das Trimethyllderivat **2** von **1**: Die sterische Hinderung könnte eine Reaktion zwischen zwei Diradikalen **2** erschweren und die *t*BuNO-Gruppen verdrängen.

[\*] Prof. Dr. A. Rassat, Dr. M. Dvolaitzky, Dr. R. Chiarelli  
Laboratoire de Chimie, Ecole normale Supérieure  
24, Rue Lhomond, F-75231 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique gefördert (Projekt CNRS URA 1110).