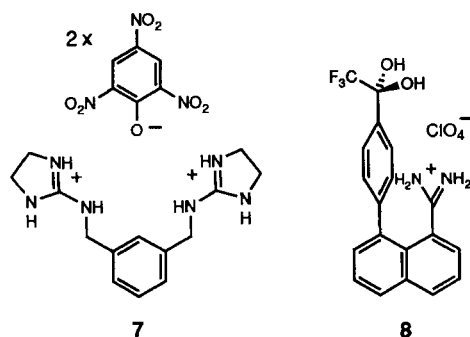


Abb. 2. Geschwindigkeit der Phosphorylierung von **1** in Abhängigkeit vom Konzentrationsverhältnis $c(2)/c(1)$.

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 Phosphodiester 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**^[12] (jeweils 30 °C, 0.25 M Base in DMF). Durch Zugabe von einem Äquivalent (bezo-



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]

CAS-Registry-Nummern:

1, 137966-19-9; **2**, 137966-20-2; **3**, 137966-22-4; **4**, 137966-24-6; **4** · CH₃OH, 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. Maggiora, K. Bowman Mertes, M. P. Mertes, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 537–544; Spaltung von Phosphodiestern: b) A. C. Hengge, 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. Troglor, *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. Winkler, 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, $2\theta = 124^\circ$; empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ -Scans; Strukturbestimmung mit Direkten Methoden unter Verwendung von SHELXS-86; die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert, die Positionen der Protonen an O und N aus Differenzsynthesen ermittelt: C₂₅H₂₃N₂O₅P · CH₃OH, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 7.760(2)$, $b = 11.7190(8)$, $c = 27.577(2)$ Å, $V = 2507.9(9)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ver}} = 1.310 \text{ g cm}^{-3}$; 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 e Å^{-3} . – 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 Zeitschriftenzitats 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.

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

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

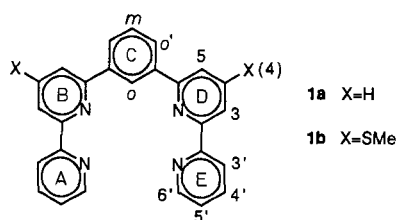
Moleküle mit einer Doppelhelix-Topologie üben auf den Chemiker eine große Faszination aus. Dies ist der Schönheit ihrer molekularen Architektur sowie der präparativen Herausforderung einer gezielten Verdrillung der Einzelstränge zuzuschreiben^[1]. Zum Aufbau dieser Verbindungen setzt

[*] 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)

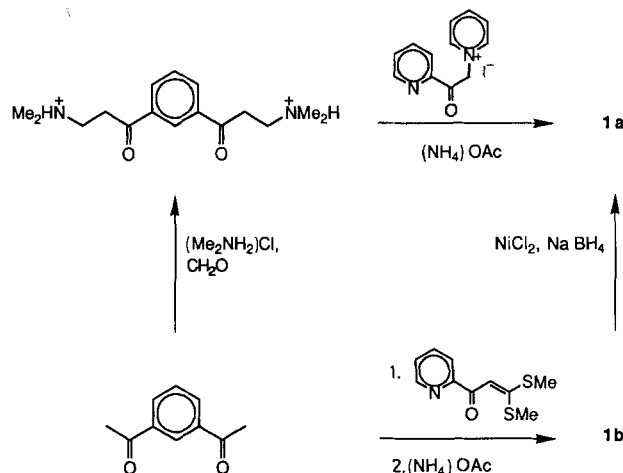
[**] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council, der Ciba-Geigy AG (Stipendium für M. J. H.) und der Royal Society of Great Britain gefördert.

Diagram illustrating the reduction of a four-point function to two two-point functions. The left side shows a four-point function with two external legs and two internal loops. An arrow labeled $2M$ points to the right, where the same four-point function is shown as a sum of two two-point functions, each with one external leg and one internal loop.

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



Die Liganden können als gebrochen weiße Feststoffe^[5] 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^[6] oder in 60 % Ausbeute über die Dethiomethylierung von **1b** mit $\text{NiCl}_2/\text{NaBH}_4$ ^[7] (Sche-



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 $[\text{Ni}_2(\text{OAC})_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$ (**L = 1a, 1b**) isoliert werden konnten. Der Komplex mit **1b** (**2**)^[11]

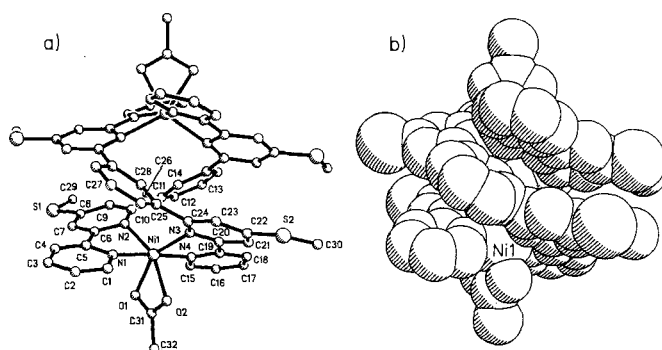
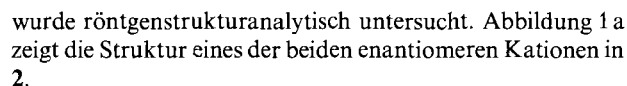


Abb. 1. Struktur des Dikations in 2 im Kristall. a) Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Ni1-N1 201.4(7), Ni1-N2 214.6(6), Ni1-N3 215.4(5), Ni1-N4 203.6(7), Ni1-O1 214.8(6), Ni1-O2 208.5(7); N1-N1-N2 78.9(3), N1-N1-N3 105.0(3), N2-N1-N3 116.8(2), N1-N1-N4 175.4(3), N2-N1-N4 100.2(3), N3-N1-N4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

219

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

Im Gegensatz zu anderen von uns untersuchten doppelt helicalen Komplexen^[4] 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 Phenylenring 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^{II}-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-oxoprop-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 (NH₄)OAc zugegeben und das Reaktionsgemisch – nach Aufsatz eines Luftkühlers – 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 100 mL H₂O zugegeben und der gebildete Niederschlag aus EtOH/Dimethylformamid in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Man erhielt **1b** in relativ hoher Reinheit (8.6 g; 60%).

1a aus **1b**: 2.17 g (0.45 mmol) **1b** und 21.61 g [Ni(H₂O)₆]Cl₂ wurden in 100 mL EtOH gelöst. Unter Stickstoff wurde innerhalb von 4 h bei 0–5 °C eine Lösung von 10.30 g NaBH₄ in 100 mL 40proz. wäßriger NaOH zugetropft. Anschließend wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt, das heiße Reaktionsgemisch filtriert, das Filtrat bis zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mehrere Male mit Wasser gewaschen. Der gebrochene 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)₂ · 4H₂O in 10 mL Methanol wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Man erhielt eine klare, smaragdgrüne Lösung, die filtriert wurde. Durch Zugabe von 0.1 g (NH₄)PF₆ zum Filtrat und anschließendes Kühlen erhielt man smaragdgrüne Kristalle der Zusammensetzung [Ni₂(OAc)₂(**1b**)₂](PF₆)₂ 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 [Ni₂(**1b**)₂(OAc)₂], 1337 [Ni₂(**1b**)₂(OAc)₂(PF₆)].

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. Lavery, 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**: ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 8.74 (br. d; H₆'), 7.51 (ddd; H₅'), 8.02 (td; H₄'), 8.66 (dd; H₃'), 8.22 (dd; H₃/5), 8.10 (t; H₄), 8.41 (dd; H₅/3), 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**: ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 8.74 (br. d; H₆'), 7.51 (ddd; H₅'), 8.01 (td; H₄'), 8.65 (dd; H₃'), 8.01 (d; H₃/5), 3.23 (s; SME), 8.23 (d; H₅/3), 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]: ⁴J (o-H, o-H') 1.6, ³J (o-H', m-H) 7.8, ³J (H₄, H₅) 7.7, ⁴J (H₃, H₅) 1.5, ³J (H₃/H₄) 7.9, ⁴J (H₃, H₅) 1.5, ³J (H₄, H₅) 7.7, ³J (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] [Cu₂(**1a**)₂](PF₆)₂: ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.65 (br. d; H₆'), 6.98 (dd; H₅'), 7.80 (t; H₄'), 7.98 (br. d; H₃'), 7.55 (d; H₃/5), 7.95 (H₄), 7.95 (H₅/3), 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**)₂], 900 [Cu₂(**1a**)₂], 1046 [Cu₂(**1a**)₂(PF₆)₂].
 - [10] [Ag₂(**1a**)₂](PF₆)₂: ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.65 (sehr br. d; H₆'), 7.05 (ddd; H₅'), 7.81 (t; H₄'), 7.87 (br. d; H₃'), 7.48 (d, H₃/5), 7.95 (t, H₄), 7.88 (d; H₅/3), 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**)₂], 989 [Ag₂(**1a**)₂], 1133 [Ag₂(**1a**)₂(PF₆)₂].
 - [11] Kristallstrukturdaten für **2**: C₆₀H₅₀F₁₂N₈Ni₂O₄P₂S₄, monoklin, C2/c, *a* = 16.157(5), *b* = 23.640(7), *c* = 18.806(3) Å, β = 97.66(2)°, *V* = 7119(3) Å³, *M_r* = 1482.7, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.38 g cm⁻³, *F*(000) = 3024, MoK_α-Strahlung, λ = 0.71073 Å, μ(MoK_α) = 0.763 mm⁻¹. 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 *I* > 6σ(*I*), *R* = 0.0773, *R_w* = 0.0793. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
 - [12] E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 1.

Stabile N,N'-Di-tert-butyl-meta-phenylen-bisnitroxide – 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^[1,2]. Das verwandte Bisnitroxid **1** verhält sich ähnlich, zersetzt sich aber leider spontan^[3]. Um ein stabiles Diradikal zu erhalten, synthetisierten wir das Trimethylderivat **2** von **1**: Die sterische Hinderung könnte eine Reaktion zwischen zwei Diradikalen **2** erschweren und die *t*BuNO₂-Gruppen verdre-

* 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).