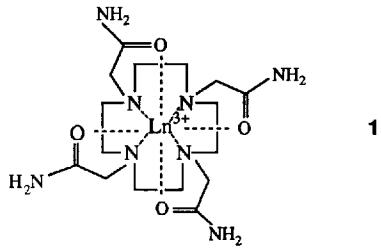


- 1.96 (H-13^{pro-R}/H-13^{pro-S}), 2.13/2.38 (H-10^{pro-S}/H-10^{pro-R}), 2.30 (H-12), 3.10 (H-6), 3.25 (H-8), 3.44 (H-19), 3.76 (H-4), 4.02 (11-OH), 4.63 (H-18), 4.85 (H-3), 5.58 (H-1), 5.85 (H-16), 6.64 (H-26), 6.84 (H-22), 7.14 (H-23), 7.17 (H-27), 7.20 (H-24), 7.22 (H-28), 7.24 (H-31), 7.43 (H-35), 7.56 (H-30), 7.74 (H-34). – ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 20.51 (19-CH₃), 20.56 (C-14), 20.71 (C-10), 21.53 (4-CH₃), 23.88 (C-9), 24.98 (C-13), 36.68 (C-15), 51.26 (C-12), 55.62 (C-8), 56.30 (C-6), 62.48 (C-4), 63.14 (C-19), 81.72 (C-11), 85.02 (C-3), 85.17 (C-18), 90.06 (C-1), 91.40 (C-16), 124.79 (C-22), 125.31 (C-26), 127.59 (C-24), 128.16 (C-28), 128.49 (C-27), 128.60 (C-23), 128.89 (C-30), 129.26 (C-31), 129.43 (C-35), 129.76 (C-34), 133.85 (C-32), 134.80 (C-36), 137.75 (C-25), 137.96 (C-21), 139.90 (C-29/C-33).
- [10] HMQC = Heteronuclear Multiple Quantum Coherence: A. Bax, S. Subramanian, *J. Magn. Reson.* **1986**, *67*, 565–569.
- [11] HMBC = Heteronuclear Multiple-Bond Correlation: A. Bax, D. Marion, *J. Magn. Reson.* **1988**, *78*, 186–191; A. Bax, M. F. Summers, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2093–2094.
- [12] DQF = Doppelquantenfilter, TOCSY = Total correlation spectroscopy: A. Bax, D. G. Davis, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 355–360.
- [13] L. Emsley, G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 211–221; H. Kessler, P. Schmieder, M. Köck, M. Kurz, *ibid.* **1990**, *88*, 615–618.
- [14] T. F. Havel, DISGEO, Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE) No. 507, Indiana University, **1986**.
- [15] T. F. Havel, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1991**, *56*, 43–78.
- [16] T. F. Havel, *Biopolymers* **1990**, *29*, 1565–1585.
- [17] R. Kaptein, R. Boelens, R. M. Scheek, W. F. van Gunsteren, *Biochemistry* **1988**, *27*, 5389–5395.
- [18] R. M. Scheek, W. F. van Gunsteren, R. Kaptein, *Methods Enzymol.* **1989**, *177*, 204–218.
- [19] Beide DDD-Verfeinerungen wurden mit 2500 Schritten und einer Schrittweite von 20 fs unter Anwendung des SHAKE-Algorithmus (J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 327–341) bei einer Temperatur von 300 K mit einer starken Ankopplung an ein Temperaturbad (alle 10 Schritte) (H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690) durchgeführt. Danach wurde die Temperatur auf 1 K reduziert, und die Strukturen wurden durch weitere 1000 Schritte DDD mit einer schwachen Ankopplung an das Temperaturbad (alle 50 Schritte) optimiert.
- [20] Die Pseudoenergie E_{pseudo} ist eine dimensionslose Zahl, die sich folgendermaßen errechnet: $E_{\text{pseudo}} = 0.5 k_{\text{dis}} (r - r^{\text{exp}})^2 + 0.5 k_{\text{chir}} (V_c - V_c^{\text{exp}})^2$; k_{dis} : Kraftkonstante zur Wichtung der Abweichung der berechneten (r) von der experimentell bestimmten Distanz (r^{exp}); k_{chir} : Kraftkonstante zur Wichtung der Abweichung der berechneten (V_c) vom Volumen der Starstruktur (V_c^{exp}). Alle Größen beziehen sich auf die Strukturverfeinerung durch die DG-Rechnungen.
- [21] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57938 angefordert werden; J. Hirschler, B. Berger, M. Bolte, *Acta Crystallogr. Sect. C*, eingereicht.

Lanthanoid-Ionen binden, deren katalytische Eigenschaften jedoch nicht beeinträchtigen^[2]. Solche Katalysatoren könnten, wenn sie an Reagentien gebunden vorliegen, die zur Erkennung von Nucleinsäuren fähig sind, als sequenzspezifische RNA-Spaltungsreagentien bei Antisense-Oligonucleotid-Strategien eingesetzt werden^[3]. Unser Ziel war die Synthese von wenig empfindlichen, kationischen Ln³⁺-Komplexen, die auch in vivo wirksame Katalysatoren sind^[2a]. Kürzlich synthetisierten wir Ln³⁺-Komplexe mit makrocyclischen, strukturell data (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan-1,4,7,10-tetraacetat) ähnlichen Liganden, die jedoch anstelle der Acetatgruppen neutrale Acetamid- oder Hydroxyethylgruppen enthalten^[2b,c]. Wir berichten nun über Ln³⁺-Komplexe (Ln = La, Eu, Dy) makrocyclischer Tetraamide, die in Wasser nicht dissoziieren (**1**). Von diesen Komplexen fördert nur der La³⁺-Komplex die RNA-Spaltung wirkungsvoll. Die Röntgenstrukturanalyse ergab das Vorliegen eines zehnfach koordinierten La³⁺-Ions.



Der tcmc-Ligand und die [Ln(tcmc)][CF₃SO₃]₃-Komplexe konnten in hoher Ausbeute hergestellt werden. Die Ergebnisse der potentiometrischen Titrationen von 1.0 mM Lösungen der La³⁺- und Eu³⁺-Komplexe weisen darauf hin, daß bei pH-Werten zwischen 4.0 und 9.0 keine Deprotonierung möglich ist. Für [Ln(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (Ln = La, Eu) liefern die Auftragungen der molaren Leitfähigkeiten gegen die Quadratwurzeln der Konzentrationen Geraden mit Steigungen von 3200 bzw. 1600 cm² L^{0.5} mol^{-1.5} Ohm⁻¹ und Achsenabschnitten von 350 bzw. 308 cm² mol⁻¹ Ohm⁻¹. Diese Werte entsprechen denen von 3:1-Elektrolyten^[4]. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von [La(tcmc)]³⁺ stützen die Annahme, daß die Amidgruppen fest koordiniert sind, und belegen die Starrheit des tcmc-Makrocyclus: Bei –10 °C sind die Ethylenheiten des Ringes auf der NMR-Zeitskala starr und liegen in der hochsymmetrischen quadratischen [3333]-Konformation vor. Ähnlich wie bei [La(dota)]³⁻^[5] tritt auch bei diesen Komplexen ein dynamischer Prozeß auf, der durch eine Konformationsänderung der Ethylengruppen unter gleichzeitiger Bewegung der Substituenten charakterisiert ist. Die ¹³C-NMR-Signale der Ethylen-Kohlenstoffatome ($\delta = 50.1$ und 54.3 bei –20 °C) verbreitern sich bei 0 °C und koaleszieren. Bei der Koaleszenztemperatur (22 °C) beträgt die errechnete Aktivierungsenergie 56.1 ± 0.5 kJ mol⁻¹. Die Aktivierungsenergien für ähnliche dynamische Prozesse in [La(dota)]³⁻ und [La(thed)]³⁺ (thed = 1,4,7,10-Tetrakis(2-hydroxyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan) liegen bei 60.7 bzw. 52.0 kJ mol⁻¹^[2b, 5]. Der Gang der Aktivierungsenergien in der Reihenfolge [La(dota)]³⁻ > [La(tcmc)]³⁺ > [La(thed)]³⁺ könnte die stärkere Koordination von Acetat- und Acetamidgruppen im Vergleich zu Hydroxyethylgruppen widerspiegeln und paßt auch zum Gang der Bildungskonstanten anderer Komplexe mit ähnlichen Makrocyclen^[6–8]. Die Aktivierungsbarriere für die Rotation um die C-NH₂-Bindung in [D₆]DMSO wurde zu 82.6 ± 0.3 kJ mol⁻¹ berechnet, und zwar über die Näherung der Linienverbreiterung durch langsame Austauschvorgänge (115 °C). Die hohe Aktivierungsenergie für diese Rotation in [La(tcmc)]³⁺ im Vergleich zur entsprechenden Aktivierungs-

Komplexe aus Lanthanoid(III)-Ionen und makrocyclischen Tetraamiden als synthetische Ribonucleasen: Struktur und katalytische Eigenschaften von [La(tcmc)(CF₃SO₃)(EtOH)][CF₃SO₃]₂ **

Shahid Amin, Janet R. Morrow*, Charles H. Lake und Melvyn Rowen Churchill

Dreiwertige Lanthanoid-Ionen Ln³⁺ fördern die RNA-Spaltung durch Phosphatester-Umesterungen wirkungsvoll^[1]. Unser Interesse gilt der Entwicklung von Liganden, die fest an

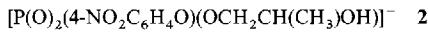
[*] Prof. J. R. Morrow, S. Amin, C. H. Lake, Prof. M. R. Churchill
Chemistry Department, Acheson Hall
State University of New York at Buffalo
3435 Main Street, Buffalo, NY 14214 (USA)
Telefax: Int. +716/829-2960

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (GM-46539). Die Nachrüstung des Diffraktometers wurde durch einen Zuschuß (Grant 89-13733) aus dem Chemical Instrumentation Program der National Science Foundation ermöglicht. – tcmc = 1,4,7,10-Tetrakis(carbamoylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan

energie im freien tcec-Liganden ($t_{1/2} = 1,4,7,10\text{-Tetrakis(2-carbamoyethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan}$, $70.5 \pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1}$)^[2c] lässt sich auf die Polarisierung der C-O-Doppelbindung und auf den durch die Koordination erhöhten Doppelbindungscharakter der C-N-Bindung zurückführen.

Um als Katalysatoren verwendet werden zu können, müssen die Lanthanoidkomplexe recht inert sein. Die kinetische Stabilität eines Komplexes gegenüber Dissoziation korreliert wohl besser mit seiner Fähigkeit, *in vivo* intakt zu bleiben, als seine thermodynamische Stabilität^[9]. Obgleich Poly(aminocarboxylato)liganden mit ein oder zwei Acetamidgruppen und drei Acetatgruppen stark an Ln^{3+} -Ionen binden^[8, 10], führten unsere anfänglichen Arbeiten mit Liganden, die vier Amidgruppen enthalten (tcec), nicht zu Komplexen, die in Wasser intakt blieben^[2c]. tcmc-Komplexe dissoziieren dagegen, wie Untersuchungen mit Cu^{2+} als Abfangreagens ergaben, in Wasser bei 37°C und einem pH-Wert von 6.0 nicht. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind für $[\text{La}(\text{tcmc})]^{3+}$ $1.2 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 6.7 \text{ d}$) und für $[\text{Dy}(\text{tcmc})]^{3+}$ $4.4 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 18 \text{ d}$). Die Dissoziationsgeschwindigkeit von $[\text{La}(\text{tcmc})]^{3+}$ ist von der Cu^{2+} -Konzentration unabhängig, d.h. der Dissoziationsvorgang wird durch Cu^{2+} nicht unterstützt. $[\text{Eu}(\text{tcmc})]^{3+}$ dissozierte innerhalb von sechs Wochen nicht (<1%). Die Geschwindigkeitskonstante von $1.6 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 50 \text{ d}$) bei 60°C und einem pH-Wert von 2.0 weist $[\text{Eu}(\text{tcmc})]^{3+}$ als ebenso inert aus wie $[\text{Gd}(\text{dota})]^-$, das in NMR-Imaging-Experimenten verwendet wird^[6].

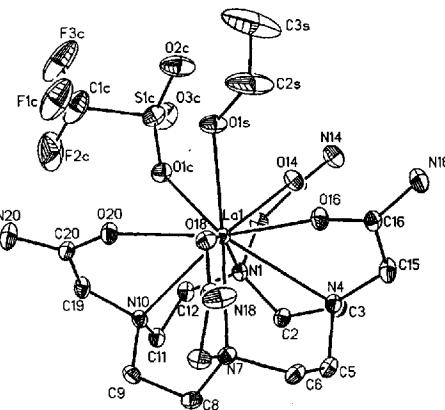
$[\text{La}(\text{tcmc})]^{3+}$ fördert die schnelle Spaltung von RNA-Oligomeren: Die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung für die Spaltung von Oligomeren der Adenylsäure ($\text{A}_{12}-\text{A}_{18}$) durch 0.200 mM $[\text{La}(\text{tcmc})]^{3+}$ bei 37°C und einem pH-Wert von 7.6 ist mit 0.57 h^{-1} ähnlich groß wie die des hochwirksamen Eu^{3+} -Katalysators, der eine Schiffsche Base als Liganden enthält^[2a, 11]. $[\text{La}(\text{tcmc})]^{3+}$ (1.00 mM) fördert bei 37°C und einem pH-Wert von 7.4 auch die schnelle Umesterung des als RNA-Modellsubstrat verwendeten Phosphorsäurediesters **2** ($k = 5.8 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$). Daß 0.02 mM Ethyldiamintetraacetat (edta)



die Geschwindigkeit der RNA-Spaltung und 0.5 mM edta die Geschwindigkeit der Umesterung von **2** nicht beeinflussen, zeigt, daß die katalytische Wirkung nicht auf Spuren an freiem La^{3+} beruht^[12]. $[\text{Eu}(\text{tcmc})]^{3+}$ und $[\text{Dy}(\text{tcmc})]^{3+}$ fördern unter ähnlichen Bedingungen in Gegenwart von 0.02 mM edta weder die RNA-Spaltung (innerhalb von 8 h) noch die Umesterung von **2** (innerhalb von 1 h). Derart unterschiedliche katalytische Wirksamkeiten sind ungewöhnlich. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß das Ausmaß der RNA-Spaltung kaum vom jeweiligen Ln^{3+} -Salz abhängt, nur daß im allgemeinen die späteren Ln^{3+} -Salze wegen ihrer höheren Lewis-Acidität die besseren Promotoren sind^[1a, b]. Eine Erklärungsmöglichkeit für die unterschiedliche katalytische Wirksamkeit der einzelnen $[\text{Ln}(\text{tcmc})]^{3+}$ -Komplexe liegt in der Tatsache, daß achtzählige Liganden wie tcmc die Ln^{3+} -Ionen nahezu einkapseln. Das größere La^{3+} -Ion könnte dagegen eine noch höhere Koordinationszahl akzeptieren und daher über weitere Koordinationsplätze zur Bindung von Substraten und zur Katalyse verfügen. Strukturdaten stützen dieses Argument: Die Gd^{3+} - und Eu^{3+} -Komplexe ähnlicher Makrocyclen sind alle neunfach koordiniert, durch einen achtzähligen Liganden und ein Wassermolekül. In diese Kategorie fallen Gd^{3+} - und Eu^{3+} -Komplexe mit dota, mit dota-artigen Macrocyclen, die eine der Acetamidgruppe vergleichbare Gruppe enthalten, sowie mit thp

(1,4,7,10-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecan)^[2d, 8, 13, 14]. Neuere Röntgenbeugungsuntersuchungen weisen auf ein neunfach koordiniertes Eu^{3+} -Ion im Komplex $[\text{Eu}(\text{tcmc})(\text{H}_2\text{O})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot 2 \text{ CH}_3\text{OH}$ hin^[15].

$[\text{La}(\text{tcmc})(\text{EtOH})(\text{CF}_3\text{SO}_3)](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ enthält ein zehnfach koordiniertes La^{3+} -Ion, wie eine Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchung ergab^[16]. Die asymmetrische Einheit enthält ein $[\text{La}(\text{tcmc})(\text{EtOH})(\text{SO}_3\text{CF}_3)]^{2+}$ -Ion und zwei Triflat-Gegenionen. Das zehnfach koordinierte La^{3+} -Ion ist von vier Stickstoffatomen und vier Sauerstoffatomen des tcmc-Liganden, einem Sauerstoffatom des koordinierten Ethanolmoleküls und einem Sauerstoffatom eines koordinierten Trifluormethylsulfonat-Ions umgeben (Abb. 1). Die koordinierten Atome weisen eine



0.63 mmol) in 225 mL Ethanol gegeben. Die Mischung wurde, nachdem sich tcmc gelöst hatte, unter Stickstoff 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt und anschließend so lange mit Hexan versetzt, bis eine Schleierbildung auftrat. Die Eu³⁺- und La³⁺-Komplexe bildeten in ca. 12 h Kristalle. Der Dy³⁺-Komplex wurde als Pulver isoliert. Alle Ausbeuten lagen bei mehr als 55%, und alle Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen. ¹H-NMR (CD₃CN): [La(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (-10°C): $\delta = 2.42$ (NCH₂ (äquatorial), d, $J(\text{C},\text{H}) = 14.8$ Hz), 2.56 (NCH₂ (äquatorial), d, $J(\text{C},\text{H}) = 13.6$ Hz), 2.85 (NCH₂ (axial), pseudo-t), 3.35 (NCH₂ und CH₂C(O)NH₂, m), 3.84 (CH₂C(O)NH₂, d, $J(\text{C},\text{H}) = 16.4$ Hz), 7.27 (NH₂, s), 7.81 (NH₂, s); (75°C): $\delta = 2.69$ (NCH₂, br.), 3.03 (NCH₂, br.), 3.65 (CH₂C(O)NH₂, s), 7.08 (NH₂, s), 7.68 (NH₂, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): [La(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (-20°C): $\delta = 50.1$, 54.3 (NCH₂, Ring), 58.9 (NCH₂, Amid), 178.8 (C(O)NH₂); [Eu(tcmc)][CF₃SO₃]₃ (19°C): $\delta = 76.3$, 91.5, 110 (NCH₂, Ring und Amid), 198.3 (C(O)NH₂). Die kinetischen Messungen zur RNA-Spaltung wurden wie bereits beschrieben [2a, 20] durchgeführt.

Eingegangen am 20. September,
veränderte Fassung am 15. Dezember 1993 [Z 6368]

- [1] a) R. Breslow, D.-L. Huang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1991**, *88*, 4080; b) M. Komiya, K. Matsumura, Y. Matsumoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 640; c) B. F. Rördorf, D. R. Kearns, *Biopolymers* **1976**, *15*, 1491.
- [2] a) J. R. Morrow, L. A. Buttrey, V. M. Shelton, K. A. Berback, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1903; b) J. R. Morrow, K. O. A. Chin, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3357; c) J. R. Morrow, S. Amin, C. H. Lake, M. R. Churchill, *ibid.* **1993**, *32*, 4566; d) K. O. A. Chin, J. R. Morrow, C. M. Lake, M. R. Churchill, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 656.
- [3] a) C. A. Stein, J. S. Cohen, *Cancer Res.* **1988**, *48*, 2659; b) E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 544; c) J. Goodchild, *Bioconjugate Chem.* **1990**, *1*, 165; d) U. English, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 629; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 613.
- [4] a) J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *43*, 69; b) V. N. Krishnamurthy, S. Soundararajan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 517.
- [5] J. F. Desreux, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1319.
- [6] X. Wang, T. Jin, V. Comblin, A. Lopez-Mut, E. Merciny, J. F. Desreux, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1095.
- [7] C. A. Chang, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, *28*, 237.
- [8] S. Aime, P. L. Anelli, M. Botta, F. Fedeli, M. Grandi, P. Paoli, F. Uggeri, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2422.
- [9] M. F. Tweedle, J. J. Hagan, K. Kumar, S. Mantha, C. A. Chang, *Magn. Reson. Imaging* **1991**, *9*, 409.
- [10] M. S. Konings, W. C. Dow, D. B. Love, K. N. Raymond, S. C. Quay, S. M. Rocklage, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1488.
- [11] In gepufferten Lösungen (10 mM (4-(2-Hydroxyethyl)piperazino)ethansulfosäure (HEPES)) betragen die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Spaltung von A₁₂- bis A₁₈-Oligomeren bei 37°C und ohne Katalysator $2.3 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (pH = 7.6) und für die Umesterung von **2** $5.4 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (pH = 7.4). Die Geschwindigkeitskonstante der katalysierten Reaktion ist pseudo-erster Ordnung und daher von der Konzentration des Lanthankomplexes abhängig. Zur Berechnung der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeiten müssen deshalb noch die wahren Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der katalysierten Reaktion ermittelt werden, beispielsweise aus Untersuchungen der Sättigungskinetik und/oder über die Bestimmung von Bindungskonstanten.
- [12] [Ln(edta)]-Komplexe sind bei der RNA-Spaltung inaktiv [2a].
- [13] M.-R. Spirlet, J. Rebizant, J. F. Desreux, M.-F. Loncin, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 359.
- [14] C. A. Chang, L. C. Francesconi, M. F. Malley, K. Kumar, J. Z. Gougoutas, M. F. Tweedle, D. W. Lee, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3501.
- [15] S. Amin, J. R. Morrow, C. H. Lake, M. R. Churchill, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Farblose Kristalle ($0.4 \times 0.27 \times 0.2 \text{ mm}^3$) wurden auf einem nachgerüsteten Siemens-P2₁/P3-Diffraktometer montiert. Die Daten wurden nach der gekoppelten $2\theta/\omega$ -Methode erhalten. Insgesamt wurden 5469 Reflexe gemessen (MoK_{α} , $\lambda = 0.71073$, $2\theta = 5^{\circ}-45^{\circ}$), davon 5061 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.0126$). Alle Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationseffekten korrigiert. Außerdem wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt. Der Kristall ist triklin, Raumgruppe *P*₁, $a = 10.019(1)$, $b = 12.754(2)$, $c = 16.116(3)$ Å, $\alpha = 96.614(14)$, $\beta = 92.035(13)$, $\gamma = 108.960(12)^{\circ}$, $V = 928.8(6)$ Å³, $Z = 2$. Sämtliche kristallographischen Berechnungen erfolgten mit dem Siemens-SHELXTL-PLUS-Programmpaket [17]. Die analytischen Streufaktoren für neutrale Atome wurden für anomale Dispersion korrigiert, und zwar sowohl für die Δf - als auch für die $i\Delta f'$ -Komponenten [18]. Die Struktur wurde mit Patterson-Methoden gelöst, die Parameter über die Minimierung der Funktion $\sum w(|F_0| - |F_c|)^2$ verfeinert; maximale und minimale Restelektronendichte: 0.53 bzw. $-0.84 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$. Die Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.026$ und $R_w = 0.0283$ (542 Parameter) für die 4169 Reflexe, die die Bedingung $|F_0| > 6\sigma|F_0|$ erfüllten, bzw. bei $R = 0.0358$ für alle 5061 Daten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [17] SHELXTL PLUS, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, USA, **1990**.
- [18] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 4*, Kynoch, Birmingham, Großbritannien, **1974**, S. 99–101, 149–150.
- [19] R. Kataky, D. Parker, A. Teasdale, J. P. Hutchinson, H. J. Buschmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1992**, 1347.
- [20] M. K. Stern, J. K. Bashkin, E. D. Sall, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5357.

Jacobson- und Heintschel-Peroxide**

Sei-Hum Jang, Prakash Gopalan, James E. Jackson* und Bart Kahr*

Schmidlin^[1a] titrierte 1908 Lösungen von Gombergs^[2] Triphenylmethyl-Radikal **1a** mit Sauerstoff und zeigte, daß diese aufsehenerregende hypovalente Kohlenstoffverbindung im Gleichgewicht mit einer unreaktiveren stand^[1b].

Molekulargewichtsbestimmungen an anaeroben Lösungen^[1d] ließen auf ein Dimer schließen, für das mehrere Strukturen vorgeschlagen wurden: Markownikoff (1902) beharrte auf Hexaphenylethan **2**^[4], Heintschel (1903) schlug eine „Schwanz-Schwanz“- oder *para-para*-Verknüpfung vor (**3**)^[5], Jacobson (1905) bevorzugte eine „Kopf-Schwanz“- oder Methyl-*para*-Verknüpfung (**4**)^[6]. Rund zehn Jahre später entschied sich Gomberg für **2**, das zur allgemein anerkannten Struktur wurde^[7]. NMR-Analysen bestätigten jedoch 1968 den Vorschlag von Jacobson (**4**), sehr zur Überraschung vieler Wissenschaftler, die **2** für die richtige Struktur gehalten hatten^[8]. McBride wies 1974 in einem Übersichtsartikel auf vernachlässigte chemische Befunde hin, die Jacobsons Auffassung gestützt hätten, und schloß daraus, daß Demokratie nicht immer der beste Weg für wissenschaftliche Entscheidungen sei^[9].

Ebenfalls ein Dimer – Bis(triphenylmethyl)peroxid **5**^[10] – war das Produkt der Titration von Schmidlin. Tatsächlich war es die rasche Bildung dieses Peroxids in einer Triphenylmethyllösung an Luft, die Gomberg 1900 zu der Annahme führte, daß er eine neuartige Verbindung hergestellt hätte. Seitdem wurde angenommen, daß nur Methyl-Methyl-verknüpfte Peroxide wie **5** aus Triarylmethyl-Radikalen und Sauerstoff entstehen. Wir beschreiben nun die Synthese und Charakterisierung von Jacobson- und Heintschel-Peroxiden, bei denen der Sauerstoff zwischen Methyl- und *para*- (6) bzw. *para*- und *para*-Positionen (7) von Triarylmethyl-Radikalen eingebaut ist. Vermutlich sind bereits seit langem analoge Peroxide in vielen Oxidationen von Triarylmethyl-Radikalen aufgetreten.

Wir haben vor kurzem einen Weg vorgeschlagen, um zu molekularen magnetischen Materialien zu gelangen, der auf der Komplexierung des stabilen freien Radikals Tris(2,6-dimethoxyphenyl)methyl **1c** mit Metall-Kationen beruht^[11]. In diesem Zusammenhang haben wir eine Kristallstrukturanalyse von **1c** durchgeführt^[12]. Diese ergab eine anomale Konformation, die weit von dem aus ESR-Spektrum^[13, 14] und Molekülorbitalberechnungen (siehe später) erwarteten symmetrischen *D*₃-Grundzustand abweicht (Abb. 1). Zwei Aryringe sind aus der Ko-

[*] Prof. Dr. J. E. Jackson, Dr. S.-H. Jang

Department of Chemistry and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824-1322 (USA)
Telefax: Int. + 517/353-1793

Prof. Dr. B. Kahr, Dr. P. Gopalan
Department of Chemistry, Purdue University
West Lafayette, IN 47907-1393 (USA)
Telefax: Int. + 317/494-0239

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert.