

Abb. 2. T_m -Werte aus UV-Schmelzkurven ($\lambda = 280$ nm) von **8** und $d(G_6)$ mit poly(C) (Basenverhältnis C:G = 2:1) in 150 mM NaCl/10 mM NaH_2PO_4 als Funktion des pH-Wertes. Basengesamtkonzentration: 33.8–40 μ M. Individuelle T_m -Werte ($\lambda = 250$ nm) für Triplex \rightarrow Duplex- und Duplex \rightarrow Einzelstrang-Übergänge konnten im Falle von $d(G_6)/poly(C)$ bei pH 6.8 erhalten werden.

folgt die Tripelhelixbildung von poly(C) mit **8** bereits bei pH-Werten, welche um ca. 0.5 Einheiten höher liegen. Dies führt dazu, daß die Gesamtkomplexstabilität von **8**:poly(C) diejenige des Referenzsystems bereits bei pH 7.1 übertrifft.

Die hier beschriebenen Experimente belegen klar, daß Bicyclotymidin **1** vorteilhaft zur Herstellung von stabilen, Tripelhelices bildenden Oligonucleotiden herangezogen werden kann. Es ist vorstellbar, daß die Effizienz weiter verbessert werden kann, wenn Oligonucleotide, welche **1** in Kombination mit unnatürlichen basenmodifizierten Desoxycytidin-Analoga oder mit 2'-O-alkylierten Cytidinderivaten enthalten, verwendet werden^[19]. Die Tatsache, daß Oligomere des Bicyclodesoxyguanosins (und vermutlich auch des Bicyclodesoxyadenosins) erhöhte Acceptor-eigenschaften an ihren Hoogsteen-Bindungsstellen aufweisen, ist bisher beispiellos für zuckermodifizierte DNA-Analoga und könnte den Weg zu neuen Strukturen ebnen, welche stabile Hoogsteen-Duplexe oder -Triplexe mit pyrimidinreichen DNA- oder RNA-Sequenzen bilden.

Eingegangen am 21. Oktober 1994 [Z 7417]

Stichworte: Bicyclonucleotide · DNA · Doppelhelices · Oligonucleotide · RNA · Tripelhelices

- [1] M. Tarköy, C. Leumann, *Helv. Chim. Acta*, **1994**, 77, 716–744.
- [2] E. Uhlmann, A. Peyman, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 543–584; J. Goodchild, *Bioconjugate Chem.* **1990**, 1, 165–187; J. Engels, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 1250–1254; U. Englisch, D. Gauss, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 629–646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 613–629.
- [3] N. T. Thuong, C. Hélène, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 697–723; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 666–690.
- [4] H. E. Moser, P. B. Dervan, *Science* **1987**, 238, 645–650; J.-C. François, T. Saison-Behmoaras, C. Hélène, *Nucleic Acids Res.* **1988**, 16, 11431–11440.
- [5] M. Cooney, G. Czernuszewicz, E. H. Postel, S. J. Flint, M. E. Hogan, *Science* **1988**, 241, 456–459; P. A. Beal, P. B. Dervan, *ibid.* **1991**, 251, 1360–1363.
- [6] G. Prakash, E. T. Kool, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1161–1163; C. Giovannangeli, T. Montenay-Garestier, M. Rougée, M. Chassignol, N. T. Thuong, C. Hélène, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7775–7777; S. Wang, E. T. Kool, *ibid.* **1994**, 116, 8857–8858.
- [7] a) A. Ono, P. O. P. Ts'o, L.-S. Kan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4032–4033; b) J. S. Koh, P. B. Dervan, *ibid.* **1992**, 114, 1470–1478; c) B. C. Froehler, D. J. Ricca, *ibid.* **1992**, 114, 8320–8322; d) B. C. Froehler, S. Wadwani, T. J. Terhorst, S. R. Gerrard, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5307–5310; e) S. H. Krawczyk, J. F. Milligan, S. Wadwani, B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1992**, 89, 3761–3764.
- [8] a) R. K. Jones, K.-Y. Lin, J. F. Milligan, S. Wadwani, M. D. Matteucci, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 2983–2991; b) S. Gryaznov, J.-K. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3143–3144.
- [9] K.-Y. Lin, J. S. Pudlo, R. K. Jones, N. Bischofberger, M. D. Matteucci, B. C. Froehler, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1994**, 4, 1061–1064.

- [10] R. K. Jones, S. Swaminathan, J. F. Milligan, S. Wadwani, B. C. Froehler, M. D. Matteucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9816–9817.
- [11] a) M. Tarköy, M. Bolli, B. Schweizer, C. Leumann, *Helv. Chim. Acta* **1993**, 76, 481–510; b) M. Tarköy, C. Leumann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1516–1518, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1432–1434; c) M. Egli, P. Lubini, M. Bolli, M. Dobler, C. Leumann, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 5855–5856.
- [12] M. Bolli, „Nucleinsäure-Analoga mit konformationell eingeschränktem Zucker-Phosphat-Rückgrat: Synthese und Eigenschaften“, Dissertation, Universität Bern, **1994**.
- [13] Die Rohprodukte der Oligomere **4–7** wurden durch Anionenaustausch(IA)-HPLC (Säule: Nucleogen 60 DEAE, Macherey-Nagel; Elution mit einem linearen KCl-Gradienten in 20 mM KH_2PO_4 , pH 6.0 in $H_2O:CH_3CN$, 4:1) gereinigt. Rohes **8** wurde nach IA-HPLC-Trennung (Säule: Mono-Q HR 5/5, Pharmacia, Elution mit einem linearen NaCl-Gradienten in 0.01 M NaOH) in reiner Form erhalten. Homogene Fraktionen wurden über Sep-Pak (Waters) von Puffersalzen befreit. Die Oligonucleotide **6** und **7** wurden durch matrix-assistierte Laserdesorption/ionisations-Flugzeitmassenspektrometrie MALDI-TOF-MS nach der Methode von Pieleles et al. [14] charakterisiert (m/z 4554.1 (6), 4815.7 (7)).
- [14] U. Pieleles, W. Zürcher, M. Schär, H. E. Moser, *Nucleic Acids Res.* **1993**, 21, 3191–3196.
- [15] Die Sequenz des Zielduplexes und des dritten Stranges wurde vorwiegend aus Gründen der Vergleichbarkeit gewählt. Thermodynamische Eigenschaften zur Tripelhelixbildung sind anhand dieser spezifischen Sequenz sowohl am Beispiel natürlicher DNA [16] als auch am Beispiel einer Reihe von DNA-Analoga (umgekehrte Sequenzorientierung inbegriffen) [7b–d, 8a, 9, 10] gut untersucht.
- [16] a) G. E. Plum, Y.-W. Park, S. F. Singleton, P. B. Dervan, K. J. Breslauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1990**, 87, 9436–9440; b) S. F. Singleton, P. B. Dervan, *Biochemistry* **1992**, 31, 10995–11003; c) *ibid.* **1993**, 32, 13171–13179.
- [17] L. J. Maher, III, P. B. Dervan, B. J. Wold, *Biochemistry*, **1990**, 29, 8820–8826.
- [18] R. F. Macaya, P. Schultze, J. Feigon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 781–783; R. Macaya, E. Wang, P. Schultze, V. Sklenár, J. Feigon, *J. Mol. Biol.* **1992**, 225, 755–773.
- [19] M. Shimizu, A. Konishi, Y. Shimada, H. Inoue, E. Ohtsuka, *FEBS Lett.* **1992**, 302, 155–158.

Topochemische Reaktionskontrolle in Lösung**

Henning Hopf*, Helmut Greiving, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

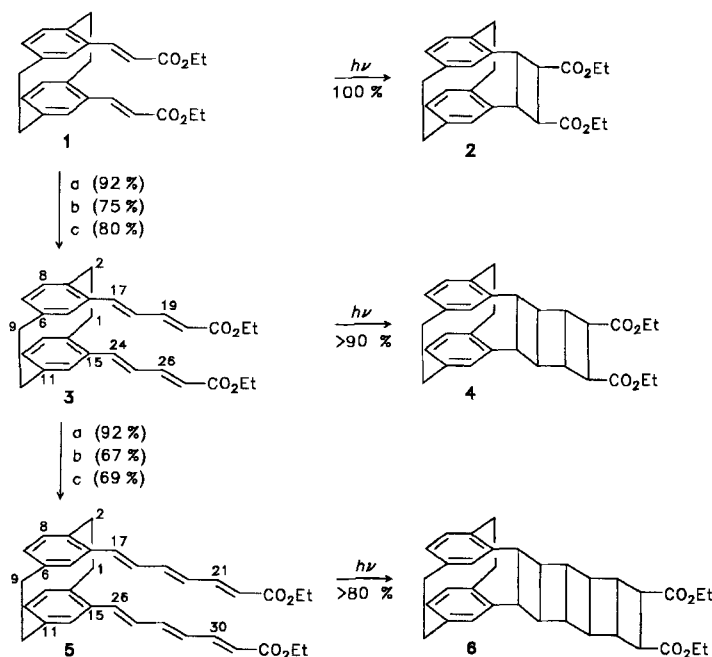
Professor Wolfgang Lüttke zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Photodimerisierung von Zimtsäure im festen Zustand ist eines der klassischen Beispiele für die topochemische Reaktionskontrolle, der Korrelation von Produktkonfiguration und der Packung der Ausgangsverbindungen im Kristallgitter^[1,2]. Zur Produktbildung kann es dabei nur kommen, wenn zwischen den Reaktanten eine bestimmte Entfernung nicht überschritten wird, die im Falle der Zimtsäuren für die [2 + 2]-Cycloaddition 360–410 pm beträgt (α - und β -Zimtsäure). Größere Grenzabstände, wie sie in den sog. γ -Strukturen der Zimtsäuren vorliegen (>470 pm), führen zur Photostabilität der Verbindungen^[2]. Will man topochemische Prinzipien in Lösung nutzen – was beispielsweise für die stereokontrollierte Synthese reizvoll ist – muß stellvertretend für das Kristallgitter als ordnungstiftendes Prinzip eine in Lösung stabile Struktur gefunden werden. Dafür eignen sich [m.n]Cyclophane besonders gut, wie wir jüngst an-

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. H. Greiving, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Telefax: Int. + 531/391-5388
Prof. Dr. P. G. Jones
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

[**] Topochemische Reaktionskontrolle in Lösung, 2. Mitteilung. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeiten. – 1. Mitteilung: Lit. [3].

hand des Cinnamophans **1** gezeigt haben^[3]. Diese durch die Alkanobrücken sterisch fixierte Bis(zimtsäure) (Abstand der olefinischen Doppelbindungen 350 pm^[3]) reagiert bei Bestrahlung sowohl im festen Zustand als auch in Lösung quantitativ zum Cyclobutan **2** (Schema 1), wobei die Quantenausbeute von 0.84 (Methanol, -90°C) die höchste ist, die je für eine Zimtsäuredimerisierung gemessen wurde^[3].



Schema 1. Herstellung von [n]Ladderanen aus pseudo-geminal substituierten [2.2]Paracyclophanpolyenen; a) DIBAL-H, Et_2O , N_2 , $-80 \rightarrow 0^{\circ}\text{C}$; b) MnO_2 , CH_2Cl_2 , N_2 , Raumtemperatur; c) NaH , $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOEt}$, THF, N_2 , Raumtemperatur.

Da sich die reagierenden Gruppen von **1** in unmittelbarer Nähe des Cyclophangerüsts befinden, ist dessen kontrollierender Einfluß vielleicht nicht überraschend. Wir haben uns deshalb die Frage gestellt, ob eine Verlängerung der Doppelbindungssysteme, durch die zwangsläufig deren Flexibilität erhöht wird, zu einem verringerten steuernden Einfluß des Cyclophanspacers führt.

Dazu wurde **1** mit Diisobutylaluminiumhydrid reduziert, das erhaltene Diol mit Braunstein zum Dialdehyd oxidiert und dieser mit Diethylphosphonoessigsäureethylester einer Wittig-Horner-Kettenverlängerung unterworfen. Der in einer Gesamtausbeute von 55% erhaltene Diester **3**, dessen all-*trans*-Struktur aus den spektroskopischen Daten^[4] folgt, wurde durch Bestrahlung (Ethanol, 150 W-Hg-Hochdrucklampe, 30 min, Raumtemperatur, Pyrex) zum Phan **4** in >90% Ausbeute umgesetzt, das bereits drei anellierte Cyclobutanringe enthält und dessen angegebene Struktur sich ebenfalls aus den spektroskopischen^[5] sowie aus röntgenographischen Daten^[6] ergibt. Daß die Stereokontrolle auch bei noch längeren pseudo-geminalen Substituenten nicht verlorenght, zeigt die Bestrahlung des auf dem obigen Weg aus **3** hergestellten tiefgelben Bis(trien)diesters **5**^[7]: Nach 60 min Bestrahlung in einer Pyrexapparatur mit einer 450 W-Hg-Hochdrucklampe bei Raumtemperatur in Methanol hatte sich dieser in das farblose [5]Ladderan **6** (83% Ausbeute) umgewandelt^[8], dessen spektroskopische Daten es eindeutig als höheres Homologes von **4** ausweisen^[9]. Die Struktur von **6** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse abgesichert (Abb. 1)^[10].

Die Vierringe von **6** sind innerhalb 1 pm planar; die Interplanarwinkel betragen $112\text{--}114^{\circ}$. Die sechs absoluten Torsions-

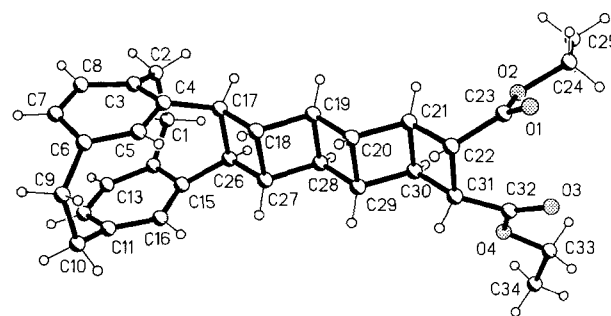
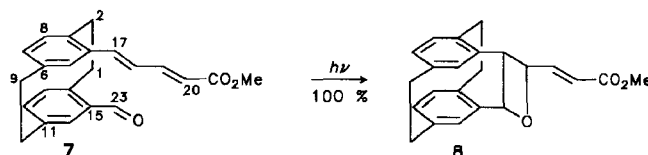


Abb. 1. Die Struktur des [5]Ladderans **6** im Kristall.

winkel um die Bindungen zwischen C18, C19, C20 und C21 sowie C27, C28, C29 und C30 liegen im Bereich $178\text{--}180^{\circ}$. Von den Bindungen zwischen den Ketten ist die erste, C17-C26, mit 162.6(3) pm sehr lang; die anderen können als etwas längere Einfachbindungen angesehen werden (156.4–157.7 pm). Die entsprechenden Abstände in **4** sind sehr ähnlich. Die Polycycloaddition von **5** ist reversibel: Sowohl beim Erhitzen (180°C) als auch beim Bestrahlen (270 nm, Methanol) wird das Bis(trien) **5** aus **6** zurückgebildet, womit sich dieses Isomerenpaar als neues photochromes System erweist.

Setzt man den aus **1** erhaltenen Dialdehyd mit einem Unterschluß des Phosphonats um, entsteht der Monoester **7**, in dem sich ein Pentadiensäuremethylesterrest direkt über dem Formylsubstituenten befindet, womit für eine intramolekulare Paterno-Büchi-Reaktion ideale Voraussetzungen geschaffen worden sind. In der Tat liefert die Bestrahlung (Ethanol, 150 W-Hg-Hochdrucklampe, Raumtemperatur, Pyrex) das erwartete Oxetan **8** in quantitativer Ausbeute^[11, 12].



Die hier vorgestellten Beispiele sollen am Beginn der Nutzung von [m.n]Phanen als Spacerelementen stehen. Abgesehen von der naheliegenden Möglichkeit des pseudo-geminalen Einbaus weiterer photo- und thermoaktiver Gruppen in [2.2]Paracyclophane, lassen sich Substituenten in diesen Molekülen auch in pseudo-*ortho*-Stellung positionieren, wodurch sich zwischen ihnen ein Pseudo-Diederwinkel von 60° ergibt. Inwieweit dadurch Reaktionswege eingeschränkt oder erschlossen werden, müssen weitere Versuche ebenso zeigen, wie die Auswirkung der Abstandsvergrößerung zwischen den reagierenden Substituenten durch Verlängerung der Phanbrücken^[13]. Eine stufenlose Einstellung des Abstandes zwischen zwei Substituenten oder funktionellen Gruppen wird sich nie realisieren lassen, durch die Verwendung von Phanen als „Stellschrauben“ sollte man diesem Ziel jedoch näher kommen können als mit anderen rigiden Spacern, zumal mit anderen aromatischen Untereinheiten als den hier verwendeten Benzolringen auch andere Pseudo-Diederwinkel als 0 und 60° erhältlich wären. Mit Phanen sollte es also möglich sein, die Polarkoordinaten von Substituenten im dreidimensionalen Raum auch in Lösung eindeutig festzulegen.

Eingegangen am 14. Oktober 1994 [Z 7403]

Stichworte: Cyclophane · Phane · Photochemie · Topochemie

- [1] M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, F. I. Sonntag, *J. Chem. Soc.* **1964**, 200–2013.
- [2] G. M. J. Schmidt, *Solid State Photochemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1976**.
- [3] H. Greiving, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, J. P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1075–1076.
- [4] NMR-Daten von **3**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (dd, $J(19,18) = J(26,25) = 11.2$ Hz, $J(19,20) = J(26,27) = 15.2$ Hz, 2H, 19-H, 26-H), 6.89 (d, $J(17,18) = J(24,25) = 15.4$ Hz, 2H, 17-H, 24-H), 6.70 (br. s, 2H, 5-H, 16-H), 6.52 (dd, $J(18,19) = J(25,26) = 11.2$ Hz, $J(18,17) = J(25,24) = 15.4$ Hz, 2H, 18-H, 25-H), 6.50 (br. s, 4H, 7-H, 8-H, 12-H, 13-H), 5.83 (d, $J(20,19) = J(27,26) = 15.2$ Hz, 2H, 20-H, 27-H), 4.19 (qd, $J(22,23) = J(29,30) = 7.1$ Hz, $J = 1.8$ Hz, 4H, 22-H, 29-H), 3.48–3.43 (m, 2H, 1a-H, 2a-H), 3.06–2.99 (m, 6H, 1b-H, 2b-H, 9-H, 10-H), 1.30 (t, $J(23,22) = J(30,29) = 7.1$ Hz, 6H, 23-H, 30-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.77$ (s, C-21, C-28), 144.70 (d, C-19, C-26), 139.71, 138.65, 136.09 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 138.27 (d, C-17, C-24), 134.98, 133.53, 126.88 (je d, C-18, C-25, C-7, C-8, C-12, C-13), 129.49 (d, C-5, C-16), 120.83 (d, C-20, C-27); 60.12 (t, C-22, C-29), 34.92 (t, C-9, C-10), 32.62 (t, C-1, C-2), 14.26 (q, C-23, C-30). [5] NMR-Daten von **4**: $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.47$ (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.8$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.6$ Hz, 2H, 7-H, 12-H), 6.20 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.8$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 6.19 (d, $J(5,7) = J(16,12) = 1.6$ Hz, 2H, 5-H, 16-H), 4.36 (br. s, 2H, 17-H, 24-H), 4.19 (q, $J(22,23) = J(29,30) = 7.1$ Hz, 4H, 22-H, 29-H), 3.59 (br. s, 2H, 20-H, 27-H), 3.42 (br. s, 2H, 19-H, 26-H), 3.18 (br. s, 2H, 18-H, 25-H), 3.15–2.96 (m, 6H, 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H), 2.61–2.54 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.30 (t, $J(23,22) = J(30,29) = 7.1$ Hz, 6H, 23-H, 30-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.73$ (s, C-21, C-28), 140.35, 140.01, 139.33 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.47, 133.01, 128.82 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16), 60.85 (t, C-22, C-29), 51.49, 45.99, 43.03, 41.93 (je d, C-17, C-18, C-19, C-20, C-24, C-25, C-26, C-27), 36.21, 32.13 (je t, C-1, C-2, C-9, C-10), 14.27 (q, C-23, C-30).
- [6] Aus Platzgründen wird hier auf die Abbildung der Struktur von **4** im Kristall verzichtet. Kristalldaten für **4**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 747.97(14)$, $b = 1664.0(4)$, $c = 1839.8(3)$ pm, $\beta = 95.76(2)^\circ$, $Z = 4$, $T = -130^\circ\text{C}$. Kristallabmessungen $0.5 \times 0.2 \times 0.15$ mm. Stoe-STADI-4-Diffraktometer, 5629 Reflexe (M_{ok} -Strahlung, $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$), davon 4028 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.048$). Strukturlösung mit Direkten Methoden. Strukturverfeinerung anisotrop auf F^2 (Programm SHELXL-93), H-Atome mit Riding-Modell. Der endgültige $wR(F^2)$ betrug 0.181, mit konventionellem $R(F) = 0.068$, für 309 Parameter. Siehe Lit. [10b].
- [7] NMR-Daten von **5**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28$ (dd, $J(21,22) = J(30,31) = 15.1$ Hz, $J(21,20) = J(30,29) = 11.3$ Hz, 2H, 21-H, 30-H), 6.72 (d, $J(17,18) = J(26,27) = 14.9$ Hz, 2H, 17-H, 26-H), 6.67 (br. s, 2H, 5-H, 16-H), 6.60 (dd, $J(19,20) = J(28,29) = 14.3$ Hz, $J(18,19) = J(28,27) = 10.8$ Hz, 2H, 19-H, 28-H), 6.52 (dd, $J(18,17) = J(27,26) = 15.0$ Hz, $J(18,19) = J(27,28) = 10.8$ Hz, 2H, 18-H, 27-H), 6.50 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.8$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 6.48 (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.8$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.5$ Hz, 2H, 7-H, 12-H), 6.29 (dd, $J(20,19) = J(29,28) = 14.2$ Hz, $J(20,21) = J(29,30) = 11.4$ Hz, 2H, 20-H, 29-H), 5.80 (d, $J(22,21) = J(31,30) = 15.2$ Hz, 2H, 22-H, 31-H), 4.19 (dd, $J(24,25) = J(33,34) = 7.1$ Hz, $J = 1.0$ Hz, 4H, 24-H, 33-H), 3.50–3.45 (m, 2H, 1a-H, 2a-H), 3.09–3.02 (m, 4H, 9-H, 10-H), 3.03–2.99 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.29 (t, $J(25,24) = J(34,33) = 7.1$ Hz, 6H, 25-H, 34-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.96$ (s, C-23, C-32), 144.26 (d, C-21, C-30), 141.16 (d, C-19, D-28), 139.62, 138.26, 136.75 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.95 (d, C-8, C-13), 134.92 (d, C-17, C-26), 132.98 (d, C-7, C-12), 130.04 (d, C-20, C-29), 129.41 (d, C-5, C-16), 128.85 (d, C-18, C-27), 120.69 (d, C-22), C-31), 60.19 (t, C-24, C-33), 35.04 (t, C-9, C-10), 32.72 (t, C-1, C-2), 14.30 (q, C-25, C-34).
- [8] Als [n]Ladderane werden aus anellierten Cyclobutaneinheiten bestehende lineare Oligo- und Polymere bezeichnet. In den bislang bekannten Synthesewegen werden diese neuartigen Polycyclen nahezu ausschließlich durch Mehrfachaddition von Cyclobutadienen hergestellt: G. Mehta, M. B. Viswanath, A. C. Kunwar, K. R. Kumar, D. S. K. Reddy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 739–740, zit. Lit.; vgl. auch J. Meinwald, J. Mioduski, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3839–3842; H. D. Martin, B. Mayer, M. Pütter, H. Höchstetter, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 695–696; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 677–678, zit. Lit.
- [9] NMR-Daten von **6**: $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.46$ (dd, $J(7,8) = J(12,13) = 7.7$ Hz, $J(7,5) = J(12,16) = 1.5$ Hz, 2H, 7-H, 12-H), 6.23 (d, $J(5,7) = J(16,12) = 1.5$ Hz, 2H, 5-H, 16-H), 6.20 (d, $J(8,7) = J(13,12) = 7.7$ Hz, 2H, 8-H, 13-H), 4.40 (br. s, 2H, 17-H, 26-H), 4.17 (q, $J(24,25) = J(33,34) = 7.1$ Hz, 4H, 24-H, 33-H), 3.55 (br. s, 2H, 22-H, 31-H), 3.17–2.91 (m, 14H, 1a-H, 2a-H, 9-H, 10-H, 18-H, 19-H, 20-H, 21-H, 27-H, 28-H, 29-H, 30-H), 2.60–2.53 (m, 2H, 1b-H, 2b-H), 1.28 (t, $J(25,24) = J(34,33) = 7.1$ Hz, 6H, 25-H, 34-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.73$ (s, C-23, C-32), 140.66, 139.89, 139.23 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 134.57, 132.87, 128.58 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16), 60.66 (t, C-24, C-33), 52.15, 48.20, 47.76, 46.15, 42.29, 41.19 (je d, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22, C-26, C-27, C-28, C-29, C-30, C-31), 36.15, 32.07 (je t, C-1, C-2, C-9, C-10), 14.16 (q, C-25, C-33).
- [10] a) Kristalldaten für **6**: triklin, $P\bar{1}$, $a = 945.32(12)$, $b = 1156.4(2)$, $c = 1315.1(2)$ pm, $\alpha = 105.291(10)^\circ$, $\beta = 98.518(10)^\circ$, $\gamma = 105.642(10)^\circ$, $Z = 2$, $T = -100^\circ\text{C}$. Kristallabmessungen $0.6 \times 0.4 \times 0.3$ mm, Siemens-P4-Diffraktometer, 4520 Reflexe, davon 4453 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.015$), $wR(F^2) = 0.129$, $R(F) = 0.047$, 345 Parameter (sonst wie bei **4**). b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401446 (**4**) und 401447 (**6**) angefordert werden.
- [11] NMR-Daten von **8**: $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.37$ (dd, $J(19,20) = 15.6$ Hz, $J(19,18) = 3.9$ Hz, 1H, 19-H), 6.77 (d, $J(16,12) = 1.7$ Hz, 1H, 16-H), 6.56–6.49 (m, 5H, 5-H, 7-H, 12-H, 20-H, 23-H), 6.25 (d, $J(8,7)$ oder $J(13,12) = 7.7$ Hz, 1H, 8-H oder 13-H), 6.18 (d, $J(8,7)$ oder $J(13,12) = 7.8$ Hz, 1H, 8-H oder 13-H), 5.59–5.57 (m, 1H, 18-H), 4.40–4.37 (m, 1H, 17-H), 3.83 (s, 3H, 22-H), 3.28–2.96 (m, 5H, CH_2), 2.89–2.78 (m, 1H, CH_2), 2.65–2.52 (m, 2H, CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 166.86$ (s, C-21), 140.61, 140.42, 139.48, 139.00, 135.97, 135.95 (je s, C-3, C-4, C-6, C-11, C-14, C-15), 147.64, 134.36, 133.61, 132.93, 129.96, 129.69, 120.35 (je d, C-5, C-7, C-8, C-12, C-13, C-16, C-19, C-20), 84.62, 77.66 (je d, C-18, C-23), 51.78, 51.56 (C-17, C-22), 36.31, 36.12, 32.26, 30.41. (je t, C-1, C-2, C-9, C-10).
- [12] Das Stammsystem 4-Formyl-15-vinyl[2.2]paracyclophan reagiert gleichfalls bei der Bestrahlung zu dem entsprechenden Oxetan: S. Hentschel, Dissertation, Braunschweig, **1989**.
- [13] Über Herstellung und Verhalten von pseudo-geminalen [m.n]Phanen mit Propano- und Butanobrücken siehe Z. Pechlivamidis, Dissertation, Braunschweig, **1992**.

μ -Nitridodieisenkomplexe mit asymmetrischem $[\text{Fe}^{\text{IV}} \equiv \text{N} - \text{Fe}^{\text{III}}]^4+$ - und symmetrischem $[\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{N} = \text{Fe}^{\text{IV}}]^5+$ -Strukturelement**

Thomas Jüstel, Thomas Weyhermüller, Karl Wieghardt*, Eckhard Bill, Marek Lengen, Alfred X. Trautwein und Peter Hildebrandt

Zweikernige μ -Nitridodieisenkomplexe mit Porphyrin- oder Phthalocyaninliganden sind durch Thermo-^[1] oder Photolyse^[3] der entsprechenden einkernigen Azidoeisen(III)-Komplexe unter N_2 -Abspaltung in guten Ausbeuten erhältlich^[1–11]. Es entstehen Verbindungen mit dem symmetrischen, linearen^[4] $[\text{Fe} = \text{N} = \text{Fe}]^{4+}$ -Strukturelement, in denen die beiden Fe-Ionen formal die Oxidationsstufe +3.5 aufweisen^[5]. Diese Komplexe haben einen ESR-aktiven $S = 1/2$ -Grundzustand^[6], der durch intramolekulare, antiferromagnetische Kopplung eines Low-spin- $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{d}^5)$ - und eines Low-spin- $\text{Fe}^{\text{IV}}(\text{d}^4)$ -Ions erreicht wird. Da die Mößbauer-Spektren auch bei tiefen Temperaturen nur ein Quadrupoldublett mit Isomerieverschiebungen im Bereich von $\delta = 0.08$ – 0.18 mm s^{-1} zeigen^[7], gehören diese Komplexe zur Klasse III nach Robin und Day^[8] mit vollständiger Delokalisierung des Überschußelektrons^[5]. Elektrochemisch^[9], aber auch naßchemisch^[10] können diese Komplexe zu Verbindungen mit einer $[\text{Fe}^{\text{IV}} = \text{N} = \text{Fe}^{\text{IV}}]^{5+}$ -Einheit oxidiert werden; sie sind allerdings strukturell noch nicht charakterisiert worden. Diese Verbindungen weisen, bedingt durch eine starke antiferromagnetische Kopplung zweier Fe^{IV} -Ionen ($S = 1$), einen diamagnetischen Grundzustand ($S = 0$) auf. Die weitere Oxidation führt zur Bildung von koordinierten Porphyrin- π -Radikalkationen^[11]. μ -Oxoverbrückte Porphyrin-^[12], Phthalocyanin-^[12] und neuerdings auch Porphycen- und Corrolkomplexe^[13] mit $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Fe}^{\text{III}}]^{4+}$, $[\text{Fe}^{3.5} - \text{O} - \text{Fe}^{3.5}]^{5+}$ - und $[\text{Fe}^{\text{IV}} - \text{O} - \text{Fe}^{\text{IV}}]^{6+}$ -Struktureinheiten sind ebenfalls bekannt.

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. T. Jüstel, Dipl.-Chem. T. Weyhermüller, Dr. P. Hildebrandt
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/3063951

Dr. E. Bill, Dipl.-Phys. M. Lengen, Prof. Dr. A. X. Trautwein
Institut für Physik der Universität Lübeck

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.