

25°C, TMS): $\delta = -4.09$ (s), -4.16 (s), -4.55 (s), -6.37 (s); MS(EI): m/z : 801 ($[M^+ - C(SiMe_3)_3]$, 5), 774 ($[(3/4M)^+]$, 8), 516 ($[(M/2)^+]$, 35), 258 ($[(M/4)^+]$, 55), 201 ($[C(SiMe_3)_3^+ - 2Me]$, 100); IR (Nujol, CsI): $\tilde{\nu}$ [cm $^{-1}$] = 1261 (sst), 1098 (st), 1018 (st), 863 (sst), 844 (sst), 800 (sst), 679 (m), 659 (m), 393 (m); UV/Vis (n -Hexan): λ_{max} [nm] (ϵ) = 243 (Sch., 31000), 249 (Sch., 39000), 255 (49000), 261 (54000), 269 (52000), 418 (3000), 444 (Sch., 1600); Elementaranalyse: ber. für $C_{40}H_{108}Al_4Si_{12}$ (1034.25): C 46.45, H 10.53; gef. C 46.2, H 10.2.

Eingegangen am 9. Februar 1998 [Z11450]

Stichwörter: Aluminium · Cluster · Hauptgruppenelemente · Niedervalente Verbindungen

- [1] a) W. Uhl, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1386; b) C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *ibid.* **1996**, *108*, 141 bzw. **1996**, *35*, 129; c) W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 1.
- [2] C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564.
- [3] S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1729.
- [4] a) E. P. Schram, N. Sugha, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *183*, 213; b) N. Wiberg in *Frontiers in Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: A. B. Bassindale, P. P. Gaspar), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**, S. 263; c) N. Wiberg, K. Amelunxen, H. Nöth, M. Schmidt, H. Schwenk, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 110; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 65; d) zu Ab-initio-Rechnungen an $[[AlSi(Bu_3)_4]]$ siehe: N. Schneider, R. Ahlrichs, H. Horn, A. Schäfer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 353; e) A. Purath, C. Dohmeier, A. Ecker, H. Schnöckel, K. Amelunxen, T. Passler, N. Wiberg, *Organometallics*, **1998**, *17*, 1894; die Kristallstruktur von $[[AlSi(Bu_3)_4]]$ erschien während der Drucklegung.
- [5] M. A. Cook, C. Eaborn, A. E. Jukes, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 529.
- [6] W. Uhl, W. Hiller, M. Layh, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1364.
- [7] a) R. D. Schlüter, A. H. Cowley, D. A. Atwood, R. A. Jones, J. L. Atwood, *J. Coord. Chem.* **1993**, *30*, 25; b) W. Uhl, R. Graupner, M. Layh, U. Schütz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, C1.
- [8] W. Uhl, S. U. Keimling, K. W. Klinkhammer, W. Schwarz, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 64.
- [9] C. Schnitter, K. Klimek, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, *Organometallics* **1998**, *17*, 2249.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{28}H_{70}Al_2O_2Si_4$, $M_r = 661.34$, monoklin, Raumgruppe $C2$, $a = 1531.2(3)$, $b = 967.5(2)$, $c = 1457.7(3)$ pm, $\beta = 116.07(2)$, $V = 1.9398(7)$ nm 3 ; $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.132$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 728$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(Mo_K) = 0.283$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Huber-Vierkreisdiffraktometer ausgerüstet mit einem Siemens-SMART-CCD-Flächenzähler gesammelt. Die Reflexe wurden bei -140°C an einem schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm 3 im Öltropfen^[20] nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $5.0 \leq 2\theta \leq 49.6^\circ$ aufgenommen. Von den 21552 gesammelten Reflexen waren 3333 unabhängig ($R_{int} = 0.033$). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[21] und gegen F^2 verfeinert.^[22] Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Lagen positioniert und nach einem Reitermodell verfeinert, welches die Drehung der Methylgruppen um ihre lokale Achse zuläßt. Max./min. Restelektronendichte nach der letzten Differenz-Fourier-Synthese $207/-174$ e nm $^{-3}$, $R = 0.027$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.060$ (alle Daten). Die Werte von $R1$ und $wR2$ sind definiert als $R1 = \sum ||F_o|| - |F_c|| / \sum |F_o||$; $wR2 = \{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2] / [\sum w(F_o^2)]\}^{1/2}$. Die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters^[23] auf 0.0(1) bestimmt. Insgesamt wurden 181 Parameter verfeinert.^[15b]
- [11] C. Böker, Dissertation, Universität Göttingen, **1995**.
- [12] a) A. Haaland, O. Stokkeland, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *94*, 345; b) R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkühl, A. Rufinska, K. Angermund, P. Betz, R. Goddard, C. Krüger, *ibid.* **1991**, *411*, 37; c) B. Cetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, H. D. Williams, *Polyhedron* **1990**, *9*, 239.
- [13] R. T. Sanderson, *Polar Covalence*, Academic Press, New York, **1983**, 147.
- [14] Das ^{27}Al -NMR-Spektrum von **2** enthielt kein Signal.
- [15] a) Kristallstrukturanalyse von **2** · $C_6H_{14}O$: $C_{46}H_{122}Al_4OSi_{12}$, $M_r = 1136.44$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 1367.8(1)$, $b = 1763.7(2)$, $c = 2966.8(3)$ pm, $V = 7.157(1)$ nm 3 ; $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.055$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 2504$, $\lambda = 71.073$ pm, $\mu(Mo_K) = 0.295$ mm $^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Die Reflexe wurden bei -130°C an einem schockgekühlten Kristall mit den Abmessungen $1.0 \times 0.5 \times 0.4$ mm 3 im Öltropfen^[20] nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $7.0 \leq 2\theta \leq 50.1^\circ$ aufgenommen. Von den 7479 gesammelten Reflexen waren 7290 unabhängig; max./min. Restelektronendichte nach der letzten Differenz-Fourier-Synthese $413/-330$ e nm $^{-3}$, $R1 = 0.046$ ($I > 2\sigma(I)$) und $wR2 = 0.117$ (alle Daten). Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[21] und gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97).^[22] Die Struktur wurde als racemischer Zwilling verfeinert. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101096“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 54. Aufl., CRC-Press, Cleveland, **1973**.
- [17] a) W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179; b) W. Uhl, *Z. Naturforsch. Sect. B* **1988**, *43*, 1113.
- [18] G. Linti, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 107.
- [19] C. Schnitter, H. W. Roesky, T. Albers, H.-G. Schmidt, C. Röpken, E. Parisini, G. M. Sheldrick, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1783.
- [20] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [22] G. M. Sheldrick, SHELXL, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [23] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876.

1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-yliden: die Realisierung von Wanzlicks Traum**

Anthony J. Arduengo III,* Jens R. Goerlich, Roland Krafczyk und William J. Marshall

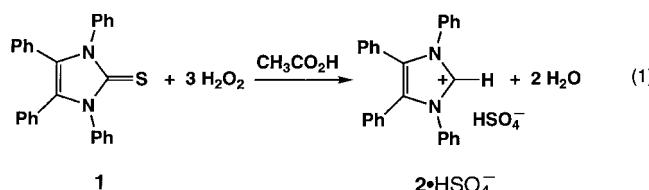
Im Jahr 1970 sagten H.-J. Schönher und H.-W. Wanzlick die Bildung der Titelverbindung **3** durch Deprotonierung des Imidazoliumperchlorates **2** · ClO_4^- mit Kalium-*tert*-butylalkoholat voraus.^[1] Das Carben **3** wurde aber weder beobachtet noch isoliert, sondern in situ mit Wasser in Gegenwart von Luftsauerstoff umgewandelt; das als Sekundärprodukt ent-

[*] Prof. A. J. Arduengo III, Dr. J. R. Goerlich, W. J. Marshall
DuPont Science and Engineering Laboratory
Experimental Station E328/225
Wilmington, DE 19880-0328 (USA)
Fax: (+1) 302-695-9694
E-mail: anthony.j.arduengo-iii@usa.dupont.com
Roland Krafczyk
Technische Universität Braunschweig

[**] DuPont Contribution No. 7713. Wir danken J. Nguyen für die NMR-spektroskopischen und S. L. Tang für die massenspektrometrischen Messungen. J.R.G. war von 1995 bis 1997 Gastwissenschaftler bei DuPont. R.K. dankt Prof. R. Schmutzler, Technische Universität Braunschweig, für die Möglichkeit eines Aufenthalts bei DuPont (1997).

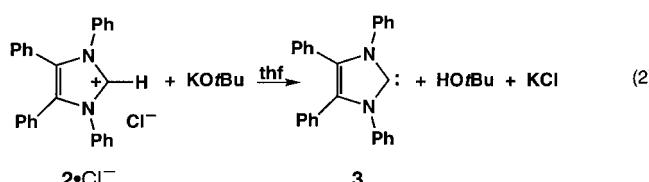
standene 1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-on wurde charakterisiert. Das offensichtliche Fehlen jedes Versuches, das gewünschte Carben **3** oder dessen Dimer zu isolieren, mag eine Folge der zu dieser Zeit vorherrschenden Vorstellung gewesen sein, daß derartige Imidazol-2-ylidene entweder dimer als Olefine^[2] oder im besten Fall als extrem labile Intermediate vorliegen.^[3] Dennoch postulierte Wanzlick aus sterischen und energetischen Gründen die Existenz des Carbens **3**.

Wir beschreiben hier die Synthese, Charakterisierung und Kristallstruktur von **3**. Durch Modifizierung der Vorschrift von Wanzlick gelang es, das Carben zu isolieren.^[1] Das Imidazoliumsalz **2**·HSO₄⁻ wurde durch Oxidation von 1,3,4,5-Tetraphenylimidazol-2-thion **1**^[4] mit einer Lösung von 30proz. wäßrigem Wasserstoffperoxid in Essigsäure erhalten [Gl. (1)].^[1] In Wanzlicks Vorschrift zur Synthese dieses Salzes war die angegebene Wasserstoffperoxidmenge nicht ausreichend, um das Hydrogensulfat **2**·HSO₄⁻ quantitativ zu bilden. Da im Produkt der Schwefel in Form des Hydrogensulfat-Gegenions enthalten bleibt und nicht, wie von Wanzlick et al. angenommen, als Schwefeldioxid verlorengeht, sind drei Mol Wasserstoffperoxid pro Mol Thion notwendig. Wanzlick und



Mitarbeiter beschrieben weiterhin die Umsetzung des ursprünglich erhaltenen Imidazoliumsalzes zum Perchlorat, das in den Versuchen, das Carben zu bilden, verwendet wurde. Möglicherweise war Wanzlicks Imidazoliumperchlorat durch in Spuren vorhandene Hydrogensulfat-Ionen verunreinigt, die ähnliche Größen und Molekulargewichte aufweisen wie Perchlorat-Ionen. Die aciden Protonen der Hydrogensulfat-Ionen könnten die erwünschte Deprotonierung beeinträchtigt haben. Unsere Erfahrungen haben gezeigt, daß Imidazoliumchloride sonst analogen Salzen mit anderen Anionen im Hinblick auf nachfolgende Deprotonierungen überlegen sind. Deshalb wurde das Hydrogensulfat-Gegenion in **2**·HSO₄⁻ mit Bariumchlorid gegen das Chlorid-Ion ausgetauscht.

Wird **2**·Cl⁻ bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in thf umgesetzt, bildet sich das stabile Carben **3** durch Eliminierung von KCl und *tert*-Butylalkohol [Gl. (2)].



Es ist ein farbloser, mikrokristalliner Feststoff, der bei 199–202 °C unter Zersetzung schmilzt. Da **3** dazu neigt, als mikrokristalliner Feststoff anzufallen, ist eine zufriedenstellende Reinigung durch Umkristallisieren problematisch. Dies mag ein weiterer Grund dafür sein, daß Wanzlick und Mitarbeiter nicht über die Isolierung des Carbens berichteten.

Allerdings kann **3** in kristalliner Form gut durch Abkühlen von thf/Hexamethyldisiloxan-Lösungen erhalten werden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** enthält mehrere Multiplets bei $\delta = 6.9$ –7.4, die allerdings wenig informativ sind. Ein Signal bei $\delta = 219.6$ im ¹³C-NMR-Spektrum ([D₈]thf) von **3** ist ein eindeutiger Beleg für das Vorliegen eines Carbens; **3** ähnelt in dieser Hinsicht bereits beschriebenen *N,N'*-Diaryl-imidazol-2-ylidenen.^[5, 6] Die Stickstoffatome in **3** geben ein Signal bei $\delta = -161.2$ im ¹⁵N-NMR-Spektrum und ähneln damit denen in bekannten *N,N'*-Diarylimidazol-2-ylidenen.^[5, 6]

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden beim Abkühlen einer thf/Hexamethyldisiloxan-Lösung von **3** erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *P*2₁2₁2₁.^[7] Im Kristall sind die Moleküle von **3** so angeordnet, daß das Carbenzentrum auf einer zweizähligen Symmetriechse liegt, die die C4-C5-Bindung des Imidazolringes in der Mitte schneidet. Eine ähnliche lokale Symmetrie wurde auch bei 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden **4**^[5] und 1,3-Dimesityl-4,5-dichlorimidazol-2-yliden nachgewiesen.^[6] Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3** und **4** sowie 1,3-Di-*p*-tolylimidazol-2-yliden **5** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Struktur von **3** im Kristall ist als KANVAS-Darstellung^[8] in Abbildung 1 gezeigt. Der

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**–**5**.

	3	4	5
<i>r</i> (C2-N1(3))	136.9(3)	136.3(1)	137.1(2), 137.5(2)
<i>r</i> (C4-C5)	136.9(5)	135.2(2)	133.4(2)
<i>r</i> (N1(3)-C5(4))	140.9(3)	139.4(1)	139.2(2), 139.4(2)
<i>r</i> (N1(3)-Ph)	144.0(3)	145.4(1)	143.0(2), 143.0(2)
<i>r</i> (C4(5)-Ph)	147.7(3)	149.0(1)	95.6(16), 96.5(19)
θ (N1-C2-N3)	102.1(3)	101.5(1)	101.2(1)
θ (C5(4)-N1(3)-C2)	113.3(2)	113.47(8)	112.9(1), 113.0(1)
θ (N1(3)-C5(4)-C4(5))	105.7(1)	105.78(5)	106.6(2), 106.2(1)
θ (C2-N1(3)-Ph)	119.5(2)	122.9(1)	123.1(1), 122.9(1)
θ (N1(3)-C5(4)-Ph)	123.3(2)	122.8(1)	124(1), 123(1)

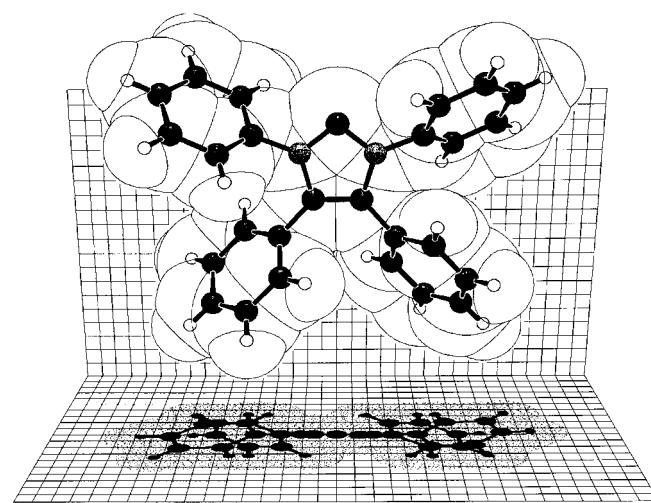


Abb. 1. KANVAS-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall.

Imidazolring von **3** ist nahezu planar, lediglich C4 und C5 liegen 0.5 pm ober- bzw. unterhalb der Ringebene. Der Bindungswinkel am Carbenzentrum beträgt 102.1°, was charakteristisch für Singulettcarbene ist.^[5, 9] Die Stickstoff-

atome sind geringfügig pyramidalisiert: Jedes liegt 2.3 pm außerhalb der durch die drei direkt gebundenen Atome aufgespannten Ebene. Die Phenytringe sind um durchschnittlich 52° aus der Imidazol-Ringebene herausgedreht und weisen eine propellerartige Anordnung auf.

In der Tat existiert die bereits 1970 von Wanzlick und Mitarbeitern beschriebene Verbindung **3** als monomeres Carben und nicht als Dimer. Unter den oben beschriebenen Bedingungen kann das Carben **3** als ein bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff stabiler Feststoff isoliert werden. Letztlich haben die ungünstigen physikalischen Eigenschaften des Carbens, die möglichen Probleme, die Ausgangsverbindung ausreichend rein zu erhalten, und die zu jener Zeit allgemein akzeptierte Vorstellung, daß Imidazol-2-ylidene instabil sind, dazu beigetragen, daß Wanzlick et al. die Isolierung von **3** nicht gelang.

Experimentelles

2·Cl⁻: Zu einer Lösung von 24.60 g (60.81 mmol) **1** in 160 mL Essigsäure wurden bei 100°C 22 mL einer 30proz. wäßrigen Wasserstoffperoxidlösung (ca. 190.0 mmol) getropft. Die so erhaltene braune Lösung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf 23°C abgekühlt. Nach 15 h wurde die Lösung im Vakuum eingeengt, wobei ein braunes Öl erhalten wurde, das **2·HSO₄** sowie Spuren von Wasser und Essigsäure enthielt. Dieses Rohprodukt wurde in 250 mL Methanol gelöst und mit einer Lösung von 14.85 g (60.81 mmol) BaCl₂·2H₂O in 50 mL Wasser versetzt. Nach Abfiltrieren des BaSO₄ wurde das Filtrat im Vakuum eingeengt; **2·Cl⁻** wurde durch Zugabe von 250 mL Diethylether als hellbrauner Feststoff ausgefällt. Dieser wurde im Vakuum getrocknet und anschließend aus Chloroform/Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 16.2 g (65.1%); Schmp. 228°C (Zersetzung); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1–7.7 (m, Ph), 10.1 (s, C2-H).

3: In einen 100-mL-Rundkolben wurden 2.03 g (4.96 mmol) **2·Cl⁻** und 20 mL thf gegeben. Nach 15 min Rühren wurden zur erhaltenen Suspension bei Raumtemperatur 0.59 g (5.29 mmol) festes Kalium-*tert*-butylalkoholat gegeben, wonach sofort eine dunkelrote Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde 20 min gerührt, und anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit warmem Toluol extrahiert (2 × 10 mL) und durch Celite filtriert. Das Filtrat wurde eingeengt; beim Abkühlen auf –25°C kristallisierte **3** aus. Ausbeute: 1.52 g (82.2%); Schmp. 199–202°C (Zersetzung). ¹H-NMR ([D₈]thf) δ = 6.9–7.4 (m, Ph); ¹³C[¹H]-NMR ([D₈]thf): δ = 127.121, 128.345 (C_{para}), 127.256, 131.466 (C_{ortho}), 128.871, 128.994 (C_{meta}), 131.197 (C_{ipso} an C4,5), 131.894 (C4,5), 142.505 (C_{ipso}), 219.587 (C2); ¹⁴N-NMR ([D₈]thf): δ = –161.21 (s); EI-MS (70 eV): *m/z*: 372.1600 [M⁺], ber. für C₂₇H₂₀N₂: 372.1626.

Eingegangen am 2. Februar 1998 [Z11419]

Stichwörter: Carbene · Carbokationen · Imidazol · Imidazolylidene

- [1] H.-J. Schönherr, H.-W. Wanzlick, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 731, 176.
- [2] D. M. Lemal, R. A. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2518.
- [3] a) A. J. Arduengo III, R. Krafczyk, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 6; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162; c) M. Regitz *ibid.* **1996**, 108, 791 bzw. **1996**, 35, 725.
- [4] S. A. Brazier, H. McCombie, *J. Chem. Soc.* **1912**, 101, 2352.
- [5] A. J. Arduengo III, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [6] A. J. Arduengo III, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12742.

[7] Kristallstrukturdaten für **3**: *T* = –95°C, Mo_{Kα}-Strahlung (Rigaku-RU300-Diffraktometer, R-AXIS-Image-Plate-Flächendetektor), Kristallabmessungen 0.18 × 0.03 × 0.25 mm³ (Parallelepiped): *a* = 1010.8(2), *b* = 963.9(2), *c* = 1035.2(2) pm, orthorhombisch, Raumgruppe *P2₁2₁2₁* (Nr. 18), *Z* = 2, $\mu_{\text{Mo}} = 0.67 \text{ cm}^{-1}$, $M_r = 372.47$, $V = 1008.6 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.226 \text{ g cm}^{-3}$, Glühfadengröße 12 × 2 mm, Anodenspannung 55 kV × 200 mA, Abstand des Kristalls zur Meßeinheit 85.0 mm, 105-μm-Pixelraster, 45 Einzelbilder, Oszillationsbereich 4.0° pro Einzelbild, Bestrahlungszeit 25.0 min pro Einzelbild, Quadratsummen-Integration, 5472 gemessene Reflexe, 4.0° ≤ 2θ ≤ 48.2°, max. *h, k, l* = 11 11 11, 1501 doppelte ($R_{\text{merge}} = 0.023$), 772 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (MULTAN) gelöst und gegen *F* mit voller Matrix verfeinert (Beugungsfaktoren aus *Int. Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV*). Kohlenstoff- und Stickstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle H-Atome wurden auf idealisierten Positionen eingeführt und mit gruppenweise gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren, die auf 1 + *B_{iso}* des jeweiligen C-Atoms gesetzt wurden, in die Berechnung einbezogen. Das Daten/Parameter-Verhältnis war 5.83. *R* = 0.035, *Rw* = 0.032, GOF = 1.43, $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.00$, max. Restelektronendichte 0.12 e Å^{–3}. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101067“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[8] Die Abbildung wurde mit dem Computergraphikprogramm KANVAS erstellt. Dieses basiert auf dem Programm SCHAKAL von E. Keller (Kristallographisches Institut der Universität Freiburg), das von A. J. Arduengo III (E.I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, DE) modifiziert wurde, so daß es die Darstellung der rückwärtigen und der Schattenebene liefert. Die Ebenen zeigen ein 50-pm-Gitter, wobei sich die Lichtquelle im Unendlichen befindet, so daß die Größe der Schatten die der Moleküle widerspiegelt.

[9] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 4180.

Schnelle Phosphodiester-Hydrolyse durch Zirconium(IV)

Reina Ott und Roland Krämer*

Die nichtenzymatische Hydrolyse des Phosphodiester-Rückgrats von Nucleinsäuren ist ein attraktives Forschungsziel in der Molekularbiologie. Konjugate aus hydrolytisch aktiven Metallkomplexen und Antisense-Oligonucleotiden könnten in naher Zukunft als „künstliche Restriktionsenzyme“ eingesetzt werden, die eine viel höhere Sequenzspezifität bei der DNA-Hydrolyse aufweisen als ihre natürlichen Vorbilder.^[1] Aber auch die Therapie von bisher nicht heilbaren Krankheiten durch „In-vivo-Stillegung“ des genetischen Codes pathogener Proteine auf RNA- oder DNA-Ebene wird angestrebt.^[2] Zur Hydrolyse der leichter spaltbaren RNA stehen bereits einige niedermolekulare Reagentien zur Verfügung. Die effiziente Hydrolyse linearer DNA^[3] unter milden Bedingungen ist mit Ce^{IV} möglich, das als harte Lewis-Säure mit großem Ladung/Radius-Verhältnis die Phos-

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Krämer, R. Ott
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster
Fax: (+49) 251-8338366
E-mail: KRAMERR@NWZ.UNI-MUENSTER.DE