

Tabelle 1. Beispiele von Reaktionen zur Herstellung von Alkalimetalloxometallen und Alkalimetallorthonitriten.

Verbindung	Reaktionsgleichung	Bedingungen T[°C]/t[h]
Na ₂ ZnO ₂ ^[12]	3 NaN ₃ + NaNO ₂ + 2 ZnO → 2 Na ₂ ZnO ₂ + 5 N ₂	390/20
t-Na ₂ Zn ₂ O ₃ ^[13]	3 NaN ₃ + NaNO ₂ + 4 ZnO → 2 Na ₂ Zn ₂ O ₃ + 5 N ₂	650/50 ^[a]
Na ₁₀ Zn ₄ O ₉ ^[14]	15 NaN ₃ + 5 NaNO ₂ + 8 ZnO → 2 Na ₁₀ Zn ₄ O ₉ + 25 N ₂	500/50
Na ₄ SiO ₄ ^[15]	3 NaN ₃ + NaNO ₂ + SiO ₂ → Na ₄ SiO ₄ + 5 N ₂	500/50
Na ₄ TiO ₄ ^[16]	3 NaN ₃ + NaNO ₂ + TiO ₂ → Na ₄ TiO ₄ + 5 N ₂	450/50
Na ₂ TiO ₂ ^[17]	NaN ₃ + TiO ₂ → NaTiO ₂ + 3/2 N ₂	900/18
Na ₄ InO ₄ ^[18]	15 NaN ₃ + 5 NaNO ₂ + 2 In ₂ O ₃ → 4 Na ₅ InO ₄ + 25 N ₂	475/50
NaCuO ^[19]	2 NaN ₃ + 2 CuO → 2 NaCuO + 3 N ₂	550/80
NaCu ₂ O ₂ ^[20]	2 NaN ₃ + 4 CuO → 2 NaCu ₂ O ₂ + 3 N ₂	625/50
Na ₄ CoO ₄ ^[21]	8 NaN ₃ + 4 NaNO ₂ + Co ₃ O ₄ → 3 Na ₄ CoO ₄ + 14 N ₂	550/20
Na ₂ NO ₃ ^[10]	4 NaN ₃ + 2 NaNO ₃ → 2 Na ₃ NO ₃ + 6 N ₂	400/24
K ₃ NO ₃ ^[11]	4 KN ₃ + 2 KNO ₃ → 2 K ₃ NO ₃ + 6 N ₂	420/24
KCuO ^[22]	KNO ₃ + 3 KN ₃ + 2 CuO → 4 KCuO + 5 N ₂	460/48
NaNiO ₂ ^[23]	NaN ₃ + NaNO ₂ + 2 NiO → 2 NaNiO ₂ + 2 N ₂	650/10 ^[b]
CsCuO ^[24]	2 CsN ₃ + 2 CuO → 2 CsCuO + 3/2 N ₂	400/24
Cs ₂ ZnO ₂ ^[25]	5 CsN ₃ + CsNO ₃ + 3 ZnO → 3 Cs ₂ ZnO ₂ + 8 N ₂	410/24
Cs ₂ NiO ₂ ^[5]	5 CsN ₃ + CsNO ₃ + 3 NiO → 3 Cs ₂ NiO ₂ + 8 N ₂	420/50
Rb ₂ NiO ₂ ^[5]	5 RbN ₃ + RbNO ₃ + 3 NiO → 3 Rb ₂ NiO ₂ + 8 N ₂	420/48
RbCuO ^[26]	2 RbN ₃ + 2 CuO → 2 RbCuO + 3/2 N ₂	450/50
Li ₂ NiO ₂ ^[27]	5 LiN ₃ + LiNO ₃ + 3 NiO → 3 Li ₂ NiO ₂ + 8 N ₂	450/50
LiCuO ^[22]	2 LiN ₃ + 2 CuO → 2 LiCuO + 3/2 N ₂	450/50
LiTiO ₂ ^[28]	LiN ₃ + TiO ₂ → LiTiO ₂ + 3/2 N ₂	820/5 ^[b]
LiTi ₂ O ₄ ^[29]	LiN ₃ + 2 TiO ₂ → LiTi ₂ O ₄ + 3/2 N ₂	820/5 ^[b]

[a] Probe abgeschreckt. [b] Reaktionszeit in Tagen.

erhalten werden. Offenbar wird die Oxidbasizität der Alkalimetallocide nicht ganz erreicht. Hingegen sind neue Natriumzinkate zugänglich geworden, die trotz intensiver Bemühungen auf dem herkömmlichen Weg bisher nicht erhalten werden konnten. Hier scheint die bessere Durchmischung der Ausgangsverbindungen und die hohe Reaktivität des *in situ* erzeugten Alkalimetallocides ausschlaggebend zu sein. Die Eleganz der Azid/Nitrat-Route wird bei der Herstellung der Alkalimetallorthonitrite augenfällig:^[10, 11] Es müssen nur die gut verfügbaren und unempfindlichen Alkalimetallnitrite mit den Aziden im richtigen Verhältnis vermischt und umgesetzt werden. So lassen sich die Reaktanten im Grammaßstab zu sehr reinen Produkten umsetzen.

Alles in allem weist der hier vorgestellte neue Syntheseweg zur Herstellung ternärer Oxide der Alkalimetalle mehrere Vorteile auf: Er ist universell einsetzbar, es werden einfach zu handhabende Ausgangsverbindungen verwendet, die sich zudem ohne größeren Aufwand durchmischen lassen, und das benötigte Alkalimetallocid entsteht *in situ* in besonders reaktiver Form.

Eingegangen am 23. Juli 1998,

ergänzte Fassung am 4. September 1998 [Z 10722]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 133–135

Stichwörter: Alkalimetalle • Festkörpersynthesen • Metalloxide • Oxidationen • Reduktionen

- [1] B. Helferich, K. Lang, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 263, 169.
- [2] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, 409, 152.
- [3] F. Bernhardt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 969.
- [4] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 201.
- [5] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 400, 311.
- [6] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 762; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 698.

- [7] H. Rieck, R. Hoppe, *Naturwissenschaften* **1974**, 61, 126.
- [8] M. Jansen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 31.
- [9] E. Zintl, H. H. von Baumbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, 198, 88.
- [10] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 70.
- [11] M. Jansen, B. Wolf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 497, 65.
- [12] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 711.
- [13] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 917.
- [14] D. Trinschek, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 245.
- [15] M. G. Barker, P. G. Gadd, *J. Chem. Res. Synop.* **1981**, 274.
- [16] J. Kissel, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, 582, 103.
- [17] P. Hagenmüller, A. Lecerf, M. Omillon, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. B* **1962**, 255, 928.
- [18] G. Wagner, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 549, 15.
- [19] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 275.
- [20] G. Tams, H. Müller-Buschbaum, *J. Alloys Compd.* **1992**, 189, 241.
- [21] M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 417, 35.
- [22] H. Klassen, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485, 101.
- [23] L. D. Dyer, B. S. Borie, G. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1499.
- [24] K. Hestermann, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 249.
- [25] K.-R. Wambach, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 444, 30.
- [26] R. Hoppe, K. Hestermann, F. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 367, 275.
- [27] H. Rieck, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 372, 193.
- [28] T. Hewston, B. Chamberland, *J. Phys. Chem. Solids* **1988**, 75, 332.
- [29] P. Lambert, M. Morrison, P. Edwards, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 332.

Ein neuer, zwölffach positiv geladener Anionenrezeptor, der gleichzeitig NO₃⁻ und PF₆⁻-Anionen einlager*

Ralf-Dieter Schnebeck, Eva Freisinger und Bernhard Lippert*

Wir haben vor kurzem das molekulare Dreieck [{(en)Pt(bpz)}₃](NO₃)₆, bestehend aus drei (en)Pt^{II}-Einheiten (en = Ethylenediamin) sowie drei über jeweils N(4) und N(4') verbrückenden 2,2'-Bipyrazin(bpz)-Liganden beschrieben.^[1] In dieser Verbindung liegen die beiden Pyrazinringe der bpz-Liganden gegeneinander verdrillt und in transoider Anordnung vor. Nun haben wir festgestellt, daß die Zugabe weiterer chelatisierender Metall-haltiger Einheiten, z.B. (en)Pd^{II}, zu Lösungen dieser Verbindung eine sofortige Rotation eines Pyrazinrings um die zentrale C(2)-C(2')-Achse

[*] Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. R.-D. Schnebeck, Dipl.-Chem. E. Freisinger
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund
Fax: (+49) 231-755-3797
E-mail: lippert@pop.uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
Wir danken R. K. O. Sigel für die Einführung in die Assoziationskonstantenbestimmung.

sowie eine Koordination des Heterometallatoms an die N(1)- und N(1')-Positionen bewirkt. Das so gebildete sechskernige Kation mit der Ladung +12 weist eine deutliche Anionenaffinität auf. Die Kristallstruktur von $\{[(en)Pt(bpz)]_3\}(\text{NO}_3)_6$ (NO₃)₄(PF₆)₈ **1** belegt, daß sowohl NO₃⁻ als auch PF₆⁻-Ionen im Hohlraum des Kations vorhanden sind. Auch in Lösung kann eine Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen dem Kation von **1** und PF₆⁻ sowie anderen Anionen nachgewiesen werden.

In Abbildung 1 ist eine Aufsicht sowie eine Seitenansicht des Kations von **1** gezeigt.^[2] Die sechs Metallatome bilden die Ecken eines gestauchten, verzerrten, trigonalen Antiprismas. Während die drei Pt-Atome ein fast gleichseitiges Dreieck der Kantenlänge 7.88(1) Å bilden, ist das Pd-Dreieck deutlich größer und annähernd gleichschenklig (8.39(1), 8.55(1), 9.77(1) Å). Die sechs Pt-Pd-Abstände weisen Werte von etwa 6.82(1) Å auf.

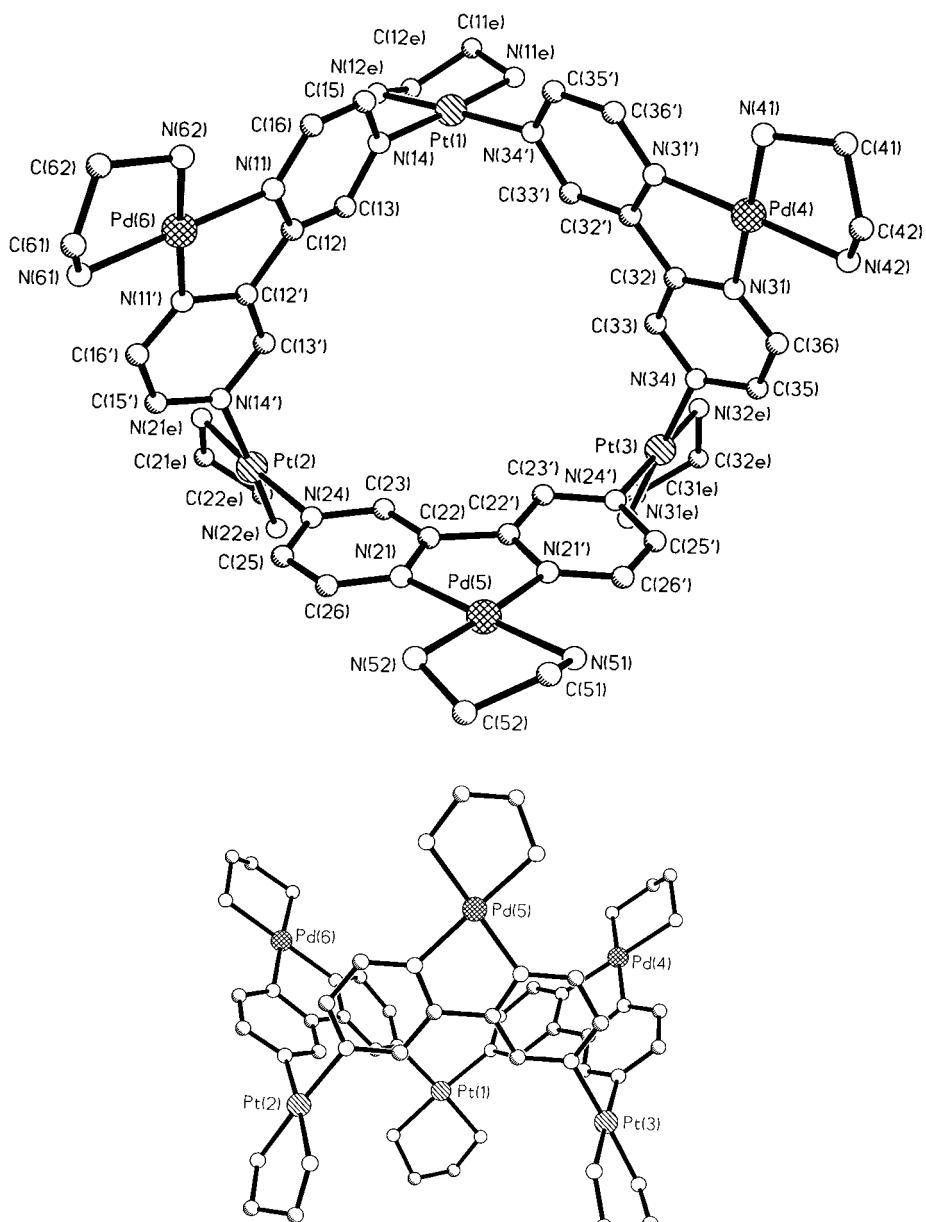


Abbildung 1. Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten) des Kations von **1**.

Die Topologie des Reaktanten $\{[(en)Pt(bpz)]_3\}(\text{NO}_3)_6$ ändert sich durch die Anlagerung der (en)Pd^{II}-Einheiten drastisch (Abbildung 2): Aus dem molekularen Dreieck entsteht eine Calixaren-ähnliche Struktur. Wie die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sowie der NMR-Untersuchungen von gelöstem **1** belegen, eignet sich diese Struktur offenbar sehr gut für die Einlagerung von Anionen. So befindet sich im Feststoff ein Nitrat-Ion in dem von drei Pt-Atomen aufgespannten Dreieck (Abbildung 3). Die drei Sauerstoffatome des Nitrat-Ions weisen auf die Lewis-sauren Pt-Zentren, und zwar so, daß jedes Pt-Atom annähernd quadratisch-pyramidal koordiniert wird (Pt-O 3.49(1), 3.26(1), 3.39(1) Å). Ähnliche Pt-O-Abstände haben wir bereits beschrieben.^[7] Weiterhin befindet sich im Zentrum des trigonalen Antiprismas ein PF₆⁻-Ion (Abbildung 4), das mit drei Spitzen des PF₆⁻-Oktaeders zu den drei Pt-Atomen weist (Pt-F 3.87(1), 4.61(1), 4.42(1) Å) und mit den anderen zu den Pd-Atomen (Pd-F 3.88(1), 3.39(1), 4.31(1) Å). Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen des Nitrat- und den Fluoratomen des PF₆⁻-Ions liegen zwischen 3.15(1) und 3.53(1) Å, bei einem P3-N10-Abstand von 4.240(8) Å. Die Anionen sind nicht fehlgeordnet.

Durch NMR-Untersuchungen läßt sich die Assoziationskonstante (K_{ass})^[8, 9] für PF₆⁻ bestimmen. Das Signal des H(3)- und des H(3')-Protons verschiebt sich beim Übergang vom reinen Nitratsalz **1*** zum gemischten PF₆⁻-NO₃⁻-Salz **1** bei Zugabe von NH₄PF₆ um $\Delta\delta = 0.27$ zu höherem Feld, während die Signale der beiden anderen Arenprotonen nur um $\Delta\delta = 0.03$ verschoben werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum (Zugabe steigender Mengen an NH₄PF₆ zu **1***) wird das ¹⁹F-Signal – wegen Kopplungen der ¹⁹F- mit ³¹P-Kernen ist dies ein Dublett – zu tieferem Feld verschoben und bei Überschuß wieder zu höherem Feld. Der maximale Effekt ($\Delta\delta = 0.36$, nach Zugabe von 4–5 Äquivalenten PF₆⁻) ist wegen der Mittelung (freies und „gebundenes“ Anion) erwartungsgemäß schwach. Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Septett gegenüber dem Signal von freien PF₆⁻-Ionen nach Zugabe von einem Äquivalent NH₄PF₆ zu **1*** um $\Delta\delta = 0.61$ zu höherem Feld verschoben. Bei steigender Konzentration an PF₆⁻-Ionen ist das ³¹P-NMR-Signal zu tieferem Feld verschoben, so daß bei hohem Überschuß die Verschiebung des freien PF₆⁻-Ions in D₂O erreicht wird. In Analogie zur Festkörperstruktur von **1** schlagen wir vor, daß das PF₆⁻-Ion auch in

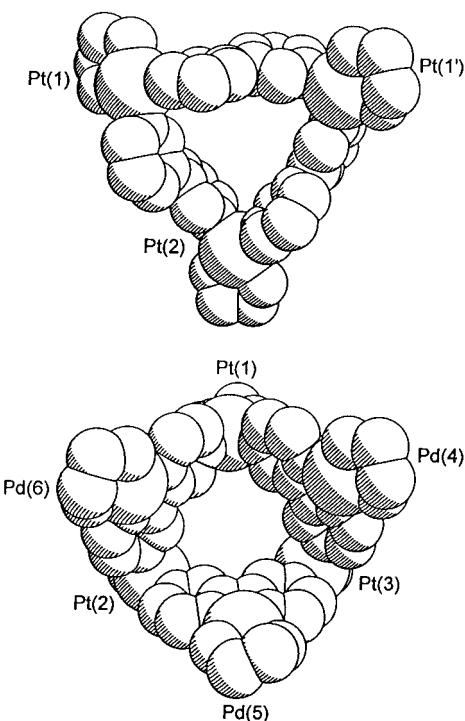


Abbildung 2. Kalottenmodelle der Kationen des dreikernigen Reaktanten $\{[(en)Pt(bpz)]_3\}(NO_3)_6$ (oben) und des sechskernigen Produkts 1 (unten).

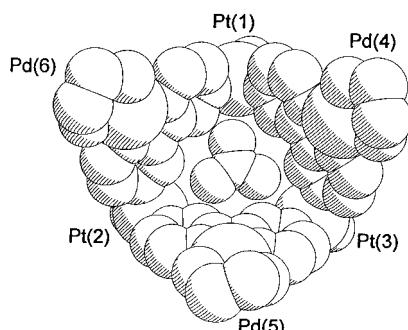


Abbildung 3. Kalottenmodell des Kations 1 mit eingelagertem NO_3^- -Ion als Boden der Calixaren-ähnlichen Struktur.

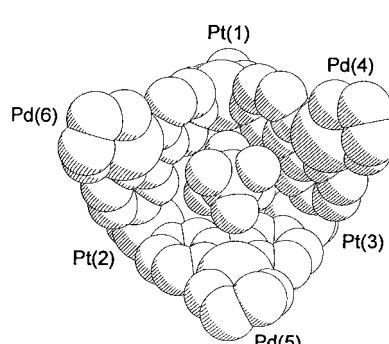


Abbildung 4. Kalottenmodell von $\{[(en)Pt(bpz)]_3(Pd(en)](NO_3)_6\}^{11+}$ mit eingelagertem PF_6^- -Ion. Das NO_3^- -Ion ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Lösung von der Pt_3 -Fläche her eingelagert wird. Eine Einlagerung von Nitrat-Ionen in Lösung lässt sich durch NMR-Untersuchungen nicht belegen.

Die aus den 1H -NMR-Daten in D_2O berechnete Assoziationskonstante beträgt $10.6 \pm 3.9 M^{-1}$ (Fehler: 3σ). Diese Assoziationskonstante scheint im Vergleich zu anderen Systemen mit Anionen-Wirt-Gast-Wechselwirkungen klein.^[10] Es ist aber zu berücksichtigen, daß die in Wasser bestimmten Assoziationskonstanten generell niedriger sind als solche, die in Gegenwart unpolarer Lösungsmittel bestimmt werden, da eine ausgeprägte Konkurrenz zwischen Solvens und Wirt vorliegt. Untersuchungen in unpolaren Lösungsmitteln stehen wegen Löslichkeitsproblemen derzeit noch aus, doch es ist anzunehmen, daß die Assoziationskonstante hier weitaus größer ist.

1H -NMR-Untersuchungen mit anderen Anionen belegen, daß **1*** in Lösung auch ein Rezeptor für die tetraedrischen Ionen ClO_4^- , BF_4^- und SO_4^{2-} ist. Dem Vergleich der ermittelten Assoziationskonstanten (Tabelle 1) zufolge werden Sul-

Tabelle 1. Assoziationskonstanten K_{ass} .

Anionen	$K_{ass} [M^{-1}] \pm 3\sigma$
PF_6^-	10.6 ± 3.9
ClO_4^-	9.6 ± 4.5
BF_4^-	4.1 ± 1.1
SO_4^{2-}	255.8 ± 57.3
TSP	0.0

fat-Ionen auffallend gut eingelagert ($255.8 \pm 57.3 M^{-1}$). Die Tatsache, daß anders als für PF_6^- , ClO_4^- - und BF_4^- -Ionen dabei aber eine Tieffeldverschiebung der $H(3)$ - und $H(3')$ -Signale auftritt, könnte darauf hindeuten, daß SO_4^{2-} -Ionen nicht wie die hier untersuchten Anionen mit **1*** wechselwirken. Möglich wäre eine Assoziation über die Pt_3 -Fläche unter Ersatz von Nitrat-Ionen. Natrium-3-(trimethylsilyl)propan-sulfonat (TSP) wird anscheinend nicht eingelagert. Die Bestimmung weiterer Assoziationskonstanten für $PtCl_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ sowie SiF_6^{2-} -Ionen scheiterten aus Löslichkeitsgründen.

Anionenrezeptoren sind ein aktuelles Forschungsgebiet.^[11] So besteht etwa im Hinblick auf Umwelteinflüsse durch Nitrat- und Phosphat-Ionen ein großes Interesse an derartigen Systemen.^[12] Unter den diversen Ansätzen der Anionenerkennung und -komplexierung sind auch solche, bei denen elektrostatische, Lewis-saure sowie koordinative Wechselwirkungen zwischen Anionen und kationischen, metallhaltigen Wirtmolekülen genutzt werden.^[13] Im hier beschriebenen Fall der simultanen Bindung der beiden Anionen NO_3^- und PF_6^- liegt offenbar eine Kombination aus den beiden erstgenannten Fällen vor. Ob **1** sich als Sensor für entsprechende Anionen eignet, müssen weitergehende Untersuchungen zeigen.

Experimentelles

1: 44.2 mg (0.186 mmol) $[(en)PdCl_2]$ werden in 10 mL H_2O suspendiert und mit 60.1 mg (0.354 mmol) $AgNO_3$ 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Der $AgCl$ -Niederschlag wird abfiltriert, das gelbe Filtrat mit 100 mg (0.0581 mmol) $\{[(en)Pt(bpz)]_3\}(NO_3)_6$ ^[1] versetzt und 2 h bei Raumtemperatur

ratur gerührt. Die orangefarbene Reaktionslösung wird filtriert, und zum Filtrat werden 140 mg (0.86 mmol) NH_4PF_6 hinzugegeben. Nach zwei Tagen kristallisiert bei 4°C gelborangefarbenes **1**· $5\text{H}_2\text{O}$ aus (63%). Korrekte Elementaranalyse für $\text{Pt}_3\text{Pd}_2\text{N}_{28}\text{C}_{36}\text{H}_{76}\text{O}_{11}\text{F}_8\text{O}_{48}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , TSP): $\delta = 2.96$ (s, 8H; CH_2), 8.86 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2H; arom.), 9.76 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H; arom.), 10.39 (s, 2H; arom.); $^{195}\text{Pt-NMR}$ (43 MHz, D_2O): $\delta = -2726$ (PtN_4).

1*: Die reine Nitratverbindung des Hexamers wird bis auf die Zugabe von NH_4PF_6 analog zu **1** in Lösung hergestellt. Sie kann anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Daten identifiziert werden: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O , TSP): $\delta = 2.97$ (s, 8H; CH_2), 8.83 (d, $^3J = 3.4$ Hz, 2H; arom.), 9.79 (d, $^3J = 3.9$ Hz, 2H; arom.), 10.66 (s, 2H; arom.); $^{195}\text{Pt-NMR}$ (43 MHz, D_2O): $\delta = -2719$ (PtN_4).

Eingegangen am 25. März,

veränderte Fassung am 21. September 1998 [Z11637]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 168–171

Stichwörter: Anionenerkennung · Palladium · Platin · Wirt-Gast-Chemie

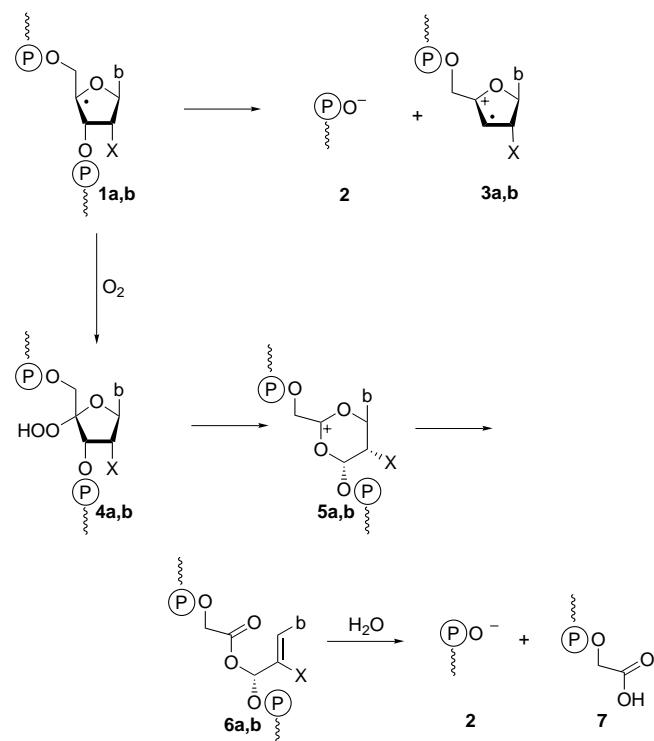
- [1] R.-D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 119.
- [2] Kristallstrukturanalyse von **1**: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{O}_{12}\text{N}_{28}\text{P}_8\text{F}_{48}\text{Pd}_3\text{Pt}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 3237.48$); monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 17.002(3)$, $b = 22.837(5)$, $c = 22.763(5)$ Å, $\beta = 93.91(3)^\circ$, $V = 8817.7(31)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.439$ g cm $^{-3}$, $F(000) = 6192$, $\mu = 5.661$ mm $^{-1}$, 10265 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R_1 = 0.0484$, $wR_2 = 0.0958$, $S = 1.169$, max./min. Restelektronendichte: 1.33/–1.24 e Å $^{-3}$, Enraf-Nonius-KappaCCD-Diffraktometer,^[3] Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphitmonochromator, Absorptionskorrektur: berücksichtigt in SCALEPACK,^[4] Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte;^[4] Strukturlösung mit Patterson-Methode,^[5] Verfeinerung nach dem Kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren,^[6] isotrope Verfeinerung der Fluoratome von vier Hexafluorophosphat-Ionen (P(5)–P(8)) wegen Fehlordnung. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101228“ 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).
- [3] NONIUS BV, KappaCCD-Programmpaket, Delft (Niederlande).
- [4] „Processing of X-ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“: Z. Otwinowsky, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1996**, *276*, 307.
- [5] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [6] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, **1993**.
- [7] C. Meiser, B. Song, E. Freisinger, M. Peilert, H. Sigel, B. Lippert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 388.
- [8] Assoziationskonstanten: Die $^1\text{H-NMR}$ -Messungen zur Bestimmung der Assoziationskonstanten wurden bei konstanter Temperatur (20°C) und konstantem pD (2.9) durchgeführt. Bei den drei unabhängigen Meßreihen wurde gelöstes Anionensalz (NH_4PF_6 , NaClO_4 , NaBF_4 und Na_2SO_4) in steigender Konzentration (0.5–10 Åquiv.) zu der reinen hexanuclearen Nitratverbindung **1*** (Konzentration: 0.01–0.02M) gegeben. Die Assoziationskonstanten werden analog Lit. [9] mit einer nichtlinearen Kleinste-Fehlerquadrate-Rechnung nach Newton-Gauß bestimmt, wobei die einzelnen Ergebnisse sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. K_{ass} (Fehler: 3σ) entspricht dem gewichteten Mittel der drei Einzelergebnisse.
- [9] H. Sigel, K. H. Scheller, V. M. Rheinberger, B. E. Fischer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1022.
- [10] P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 71.
- [11] F. P. Schmidtchen, M. Berger, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1609, zit. Lit.
- [12] a) C. F. Mason, *Biology of Freshwater Pollution*, 2. Aufl., Longman, Harlow (Großbritannien), **1991**; b) R. G. Gymer, *Chemistry: An Ecological Approach*, Harper and Row, New York, **1973**.

- [13] a) A. P. Bisson, V. M. Lynch, M.-K. C. Monahan, E. V. Anslyn, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2340; b) P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **1997**, 1361; c) S. Warzeska, R. Krämer, *Chem. Commun.* **1996**, 499; d) K. T. Holman, M. M. Halihan, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9567; e) M. Staffilani, K. S. B. Hancock, J. W. Steed, K. T. Holman, J. L. Atwood, R. K. Juneja, R. S. Burkhalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6324; f) M. Fujita, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **1996**, *54*, 953, zit. Lit.

Unterschiede zwischen 4'-RNA- und 4'-DNA-Radikalen beim anaeroben und aeroben Strangbruch**

Harald Strittmatter, Adrian Dussy, Urs Schwitter und Bernd Giese*

Der Mechanismus des DNA-Strangbruchs über 4'-DNA-Radikale **1a** wurde in den letzten Jahren weitgehend aufgeklärt (Schema 1).^[1] Unter anaeroben Bedingungen tritt ein



Schema 1. Nucleotid-Strangbruch über 4'-Radikale unter anaeroben und aeroben Bedingungen. – b = Nucleinbase, gewellte Linien = Enden des Nucleotidstrangs.

[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. H. Strittmatter, Dipl.-Chem. A. Dussy, Dr. U. Schwitter
Institut für Organische Chemie der Universität
St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)
Fax: (+41) 61-267-1105
E-mail: giese@ubaclu.unibas.ch

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.