

- [12] S. Rozen, Y. Bareket, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1457.
 [13] M. H. Hung, B. E. Smart, A. E. Feiring, S. Rozen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3187.
 [14] S. Dayan, J. Almog, O. Khodzhaev, S. Rozen, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2752.
 [15] S. Dayan, M. Kol, S. Rozen, *Synthesis* **1999**, 1427.
 [16] Die angegebenen Kristallstrukturdaten sind jeweils Durchschnittswerte für die beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit. Die Parameter unterscheiden sich für beide Moleküle um maximal 0.6° bzw. 0.2 Å.

Das erste enantiomerenreine Triangulan: (M)-Trispiro[2.0.0.2.1]nonan ist ein σ -[4]Helicen**

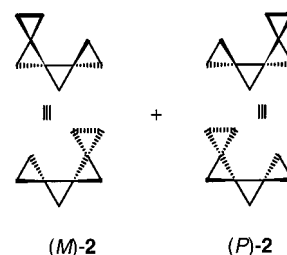
Armin de Meijere,* Alexander F. Khlebnikov, Rafael R. Kostikov, Sergei I. Kozhushkov, Peter R. Schreiner, Alexander Wittkopp und Dmitrii S. Yufit

Professor Hans-Jürgen Quadbeck-Seeger
zum 60. Geburtstag gewidmet

Enantiomerenreine chirale Verbindungen, die im üblicherweise genutzten UV/Vis-Spektralbereich zwischen 200 und 800 nm nicht optisch aktiv sind, sind als kryptochiral bezeichnet worden.^[1] Wie von Wynberg et al. vor fast 35 Jahren belegt wurde,^[2] zeigen chirale Kohlenwasserstoffe mit vier verschiedenen Alkylgruppen an ihren Chiralitätszentren selbst in reiner Form keine optische Drehung und sind demnach kryptochiral. Dies geht wahrscheinlich auf die konformative

Beweglichkeit der Alkylketten in solchen acyclischen Kohlenwasserstoffen zurück. Im Unterschied dazu sind [n]Triangulane **1**,^[3] d. h. Kohlenwasserstoffe, die ausschließlich aus spiroanellierten und dadurch abwechselnd senkrecht zueinander stehenden Cyclopropanringen bestehen, vollkommen starr. Viele der höheren [n]Triangulane ($n \geq 4$), die keine Chiralitätszentren enthalten, sind symmetriebedingt chiral,^[4] und sie sollten sich nicht kryptochiral verhalten, obwohl sie gesättigte Kohlenwasserstoffe sind.

Um diese Hypothese zu testen, haben wir eine Synthese des enantiomerenreinen (M)-[4]Triangulans (M)-**2**, des kleinsten chiralen [n]Triangulans, entwickelt.^[4] Racemisches [4]Triangulan *rac*-**2** wurde erstmals 1973 synthetisiert,^[5] und in der Zwischenzeit wurden verbesserte Synthesen^[6] sowie spek-



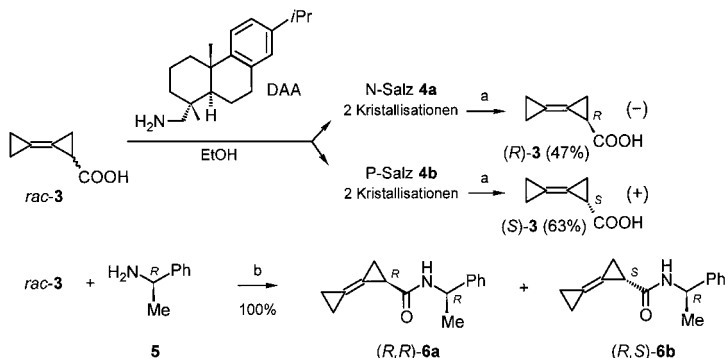
trokopische,^[7] strukturelle^[8] und thermochemische^[9] Eigenschaften von *rac*-**2** hinreichend dokumentiert. Im Grunde ist das C_2 -symmetrische Molekül (M)-**2** als Abschnitt einer Helix anzusehen, und deshalb sollte man die stereochemischen Deskriptoren für Helicene^[10] auch für (M)-**2** und ausgedehntere unverzweigte Triangulane **1** anwenden können.

Die Spaltung des Racemats der Bicyclopropylidencarbonsäure *rac*-**3**, die leicht aus Bicyclopropyliden^[11] durch Deprotonierung und Carboxylierung erhältlich ist,^[12] wurde durch Kristallisation der Mischung ihrer diastereomeren N- und P-Salze **4a** bzw. **4b**^[13] mit Dehydroabietylamin (DAA) durchgeführt (Schema 1). Zwei Kristallisationen aus Ethanol und anschließende Umsetzung mit wässrigem Natriumhydroxid sowie Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure lieferten enantiomerenreines (R)-(-)-**3** ($[\alpha]_D^{20} = -183.7$, $c = 1.00$ in $CHCl_3$, $ee = 100\%$) und (S)-(+)-**3** ($[\alpha]_D^{20} = +183.2$, $c = 1.00$ in $CHCl_3$, $ee = 100\%$).

Die absolute Konfiguration von (R)-**3** wurde anhand der relativen Konfiguration ihres (R)-(1-Phenylethyl)amids (R,R)-

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dr. S. I. Kozhushkov, Dr. P. R. Schreiner, Dipl.-Chem. A. Wittkopp
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen
 Fax: (+49) 551-39-9475
 E-mail: ameijer1@uni-goettingen.de
 Dr. A. F. Khlebnikov, Prof. Dr. R. R. Kostikov
 St. Petersburg State University, Chemical Department
 St. Petersburg (Rußland)
 Dr. D. S. Yufit
 Department of Chemistry, University of Durham
 Durham (Großbritannien)

[**] Vorabmitteilung: A. de Meijere, R. R. Kostikov, A. F. Khlebnikov, S. I. Kozhushkov, *Abstracts of Papers of the Sixth International Conference „Chemistry of Carbenes and Related Intermediates“*, St. Petersburg, Rußland, **1998**, S. 88. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-3) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R.R.K. ist dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für ein Forschungsstipendium dankbar, P.R.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. A.W. dankt der Niedersächsischen Graduiertenförderung für ein Graduiertenstipendium. Die Autoren danken den Firmen BASF, Bayer, Chemetall, Hüls und Degussa für großzügige Spenden von Chemikalien. Besonderen Dank schulden die Autoren Prof. W. König (Universität Hamburg) für seine freundliche Hilfe bei der Bestimmung der Enantiomerenreinheit der Titelverbindung, Dr. S. Grimme (Universität Bonn) für nachhaltige Hilfe bei den DFT/SCI-Rechnungen und Dr. B. Knierem (Universität Göttingen) für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.



Schema 1. Trennung der Enantiomere von *rac*-**3** und Synthese der Amide (R,R)-**6a** und (R,S)-**6b**. a) 1. wäßr. NaOH; 2. konz. HCl; 3. Kristallisation. b) $Ph_2P(O)Cl$, Et_3N , $EtOAc$, $-10^\circ C$, 1 h.

6a zugeordnet. Die Amide (*R,R*)-**6a** und (*R,S*)-**6b** wurden aus *rac*-**3** und (*R*)-(1-Phenylethyl)amin **5** nach einer bekannten Arbeitsvorschrift^[14] hergestellt (Schema 1) und durch Säulenchromatographie getrennt. Ihre Konfigurationen wurden durch Vergleich mit authentischen Proben zugeordnet, die aus den enantiomerenreinen Säuren (*R*)-(-)-**3** und (*S*)-(+)-**3** erhalten wurden, nachdem die absolute Konfiguration von (*R,R*)-**6a** durch eine Röntgen-Kristallstrukturanalyse bestimmt worden war (Abbildung 1).^[15, 16]

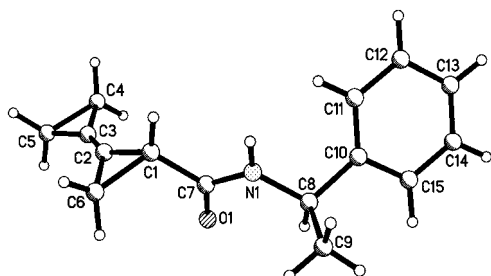
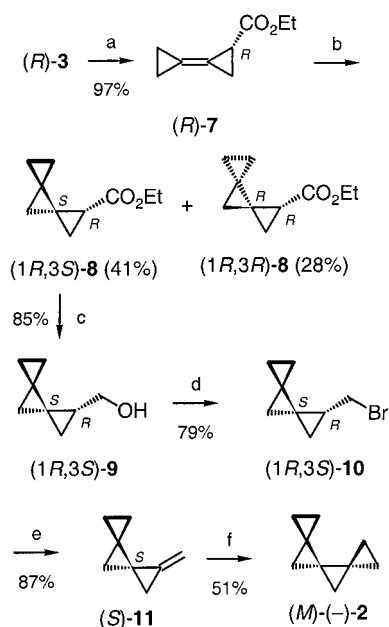


Abbildung 1. Struktur von (*R,R*)-**6a** im Kristall.^[16]

Die enantiomerenreine Säure (*R*)-**3** wurde zunächst nach einem Standardverfahren^[18] in den Ethylester (*R*)-**7**^[12, 17] überführt, und dieser wurde dann mit dem Simmons-Smith-Reagens ($\text{CH}_2\text{I}_2/\text{Zn}$),^[19] beschleunigt durch Ultraschallbehandlung,^[20] cyclopropaniert, und man erhielt eine Mischung aus Ethyl-*endo*-(1*R*,3*R*)- und Ethyl-*exo*-(1*R*,3*S*)-[3]triangulan-1-carboxylat (1*R*,3*R*)-**8** bzw. (1*R*,3*S*)-**8**.^[11a, 21] Diese Diastereomere ließen sich leicht durch Säulenchromatographie trennen und wurden in 28 bzw. 41 % Ausbeute isoliert (Schema 2). Somit wurde enantiomerenreines (1*R*,3*S*)-**8** in 19 % Gesamtausbeute aus der racemischen Säure *rac*-**3** erhalten.



Schema 2. Synthese von (1*R*,3*S*)-**8** und (1*R*,3*R*)-**8** sowie von (*M*)-(-)-**2**. a) $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, EtOH , 78°C , 2 h. b) CH_2I_2 , Zn , 1,2-Dimethoxyethan, Ultraschall, 80°C , 2 h. c) LiAlH_4 , Et_2O . d) $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{Br}_2$, Py , CH_2Cl_2 , -10°C , 1.5 h, dann 20°C , 7 h. e) $t\text{BuOK}$, DMSO , 20°C , 14 h. f) CH_2N_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, Et_2O , -5°C .

Der Ester (1*R*,3*S*)-**8** konnte in einer für die Herstellung von Triangulanan etablierten Sequenz in das enantiomerenreine (*M*)-(-)-**2** überführt werden.^[3] Dazu wurde (1*R*,3*S*)-**8** zum Alkohol (1*R*,3*S*)-**9** reduziert und dieser durch Behandlung mit Triphenylphosphan/Brom zum Brommethyl-[3]triangulan (1*R*,3*S*)-**10** umgesetzt. Die Dehydrobromierung von (1*R*,3*S*)-**10** mit Kalium-*tert*-butoxid ergab (*S*)-1-Methyldi-spiro[2.0.2.1]heptan (*S*)-**11**, und dessen Cyclopropanierung mit Diazomethan unter $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -Katalyse^[22] führte zum enantiomerenreinen (*M*)-(-)-[4]Triangulan (*M*)-(-)-**2** in 51 % Ausbeute an isoliertem Produkt nach chromatographischer Trennung im letzten Schritt, entsprechend einer Gesamtausbeute von 6 % bezogen auf *rac*-**3** und einem Enantiomerenüberschuß von 99 % laut Gaschromatographie an chiraler stationärer Phase.^[23]

Obwohl (*M*)-(-)-**2** keinen Chromophor enthält, der zu einer nennenswerten Absorption oberhalb 200 nm führen würde, zeigt es eine bemerkenswert hohe spezifische Drehung selbst bei 589 nm mit $[\alpha]_D^{20} = -192.7$ ($c = 1.18$ in CHCl_3). Die spezifische Drehung steigt beim Übergang zu kürzeren Wellenlängen mit $[\alpha]_{578}^{20} = -201.3$, $[\alpha]_{546}^{20} = -229.7$, $[\alpha]_{436}^{20} = -400.2$ und $[\alpha]_{365}^{20} = -648.2$ beträchtlich an, was auf einen stark negativen Cotton-Effekt unterhalb 200 nm hinweist.

Für ein besseres Verständnis dieser bemerkenswert hohen optischen Drehung von **2** wurden Ab-initio-Rechnungen auf einem angemessen hohen Niveau (B3LYP/6-31G(d))^[24–28] unter Anwendung der Einzelanregungs-Konfigurations-Wechselwirkung im gesamten Valenzraum (DFT-SCI auf B3LYP/TZVP-Niveau) nach Grimme^[29] durchgeführt. Die berechneten spezifischen Drehungen im gesamten Wellenlängenbereich stimmen sehr gut mit den experimentellen Werten überein und bestätigen so den stark negativen Cotton-Effekt, der mit einer entsprechend großen Elliptizität im Circular dichroismus unterhalb 200 nm einhergeht (Tabelle 1).^[30]

Tabelle 1. Vergleich der gemessenen und der berechneten (DFT/SCI-Methode) spezifischen Drehungen für (*M*)-(-)-**2**.

λ [nm]	gemessen	$[\alpha]_D^{20}$	berechnet
589	–192.7		–241.0
578	–201.3		–250.2
546	–229.7		–283.8
436	–400.2		–466.0
365	–648.2		–703.7

Die gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für (*M*)-(-)-**2** spricht nicht nur für die allgemeine Anwendbarkeit dieser Rechenmethode zur Simulation von CD-Spektren, sondern bestätigt auch, daß die optische Drehung von (*M*)-(-)-**2** eine Folge der helicalen Anordnungen der σ -Bindungen sein muß. Demnach ist [4]Triangulan ein echtes „ σ -[4]Helicen“, das erste σ -Bindungsanalogon der aromatischen [*n*]Helicene, die eine helicale Anordnung von π -Systemen enthalten und demnach zur Unterscheidung von den hier beschriebenen σ -[*n*]Helicenen besser als π -[*n*]Helicene bezeichnet werden sollten.^[35]

Aus weiteren Rechnungen dieser Art läßt sich vorhersagen, daß die optische Drehung des nächsthöheren Analogons in der Reihe chiraler Triangulane, des (*M*)-[5]Triangulans **12**,

fast zweimal so groß (Faktor 1.8) wie die von (*M*)-[4]Triangulan **2** sein sollte, die des (*M*)-[6]Triangulans **13** aber nur wenig größer (Faktor 1.1) als die von **12**. Dies hat wahrscheinlich damit zu tun, daß die Summe der Interplanarwinkel zwischen allen benachbarten Paaren von spiroverknüpften Cyclopropanringen 360° beim (*M*)-[5]Triangulan **12** beträgt, aber nur 270° beim (*M*)-[4]Triangulan **2**. Dies wird in Abbildung 2 durch die gelbe Spirale angedeutet, die je eine Methylen-

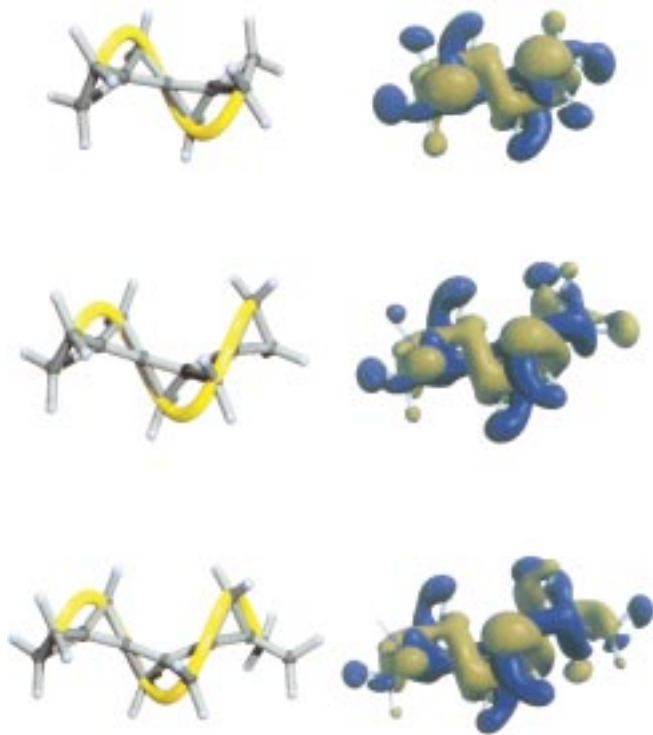


Abbildung 2. Die Helizität von (*M*)-**2** und seiner höheren Analoga (*M*)-[5]- und (*M*)-[6]Triangulan **12** bzw. **13**. Links: Veranschaulichung durch eine Spirale, die je eine Methylengruppe beider terminaler Cyclopropanringe mit den Methylengruppen der Ringe dazwischen verbindet. Rechts: Niedrigstes unbesetztes Orbital (LUMO) jedes Moleküls nach DFT-Rechnungen auf dem B3LYP/6-31G(d)-Niveau.

gruppe der terminalen Cyclopropanringe mit den Methylengruppen der dazwischen liegenden Ringe verbindet. In **12** vollzieht eine solche Spirale genau eine Windung einer Helix, während sie im (*M*)-[6]Triangulan **13** um 90° über eine vollständige Windung hinausgeht. Um unsere rechnerischen Vorhersagen zu testen, dürfte es sich lohnen, wenigstens die beiden nächsthöheren Mitglieder dieser Familie von σ -[*n*]Helicenen zu synthetisieren.

Eingegangen am 28. Juni 1999 [Z13633]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3474–3477

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Chiralität • Cyclopropanierungen • Dichtefunktionalrechnungen • Kleinringssysteme • Triangulane

- [1] K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* **1976/1977**, 15, 1. Bei genauerer Betrachtung des Begriffes „kryptochiral“ kommen Zweifel auf, ob er den Sachverhalt richtig beschreibt, denn jedes Racemat könnte man gleichfalls kryptochiral nennen. „Krypto-optisch aktiv“ erscheint uns für dieses Phänomen als geeigneter.

- [2] H. Wynberg, G. L. Hekkert, J. P. M. Houbiers, H. W. Bosch, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2635.
- [3] Übersichten: a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov in *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: B. Halton), JAI, London, **1995**, S. 225–282; b) N. S. Zefirov, T. S. Kuznetsova, A. N. Zefirov, *Izv. Akad. Nauk* **1995**, 1613–1621; *Russian Chem. Bull. (Engl. Trans.)* **1995**, 1613–1621; c) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, *Chem. Rev.* **2000**, 100, im Druck.
- [4] Die stereochemischen Eigenschaften unverzweigter Triangulane **1** sind ausführlich analysiert worden: N. S. Zefirov, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, O. V. Kokoreva, K. A. Lukin, B. I. Ugrak, S. S. Tratch, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7702–7707.
- [5] L. Fitjer, J.-M. Conia, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 832–833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 761–762.
- [6] N. S. Zefirov, K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, T. S. Kuznetsova, A. M. Domarev, I. M. Sosonkin, *Zh. Org. Khim.* **1989**, 25, 312–319; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1989**, 25, 278–284.
- [7] K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 774–776.
- [8] R. Boese, T. Haumann, E. D. Jemmis, B. Kiran, S. Kozhushkov, A. de Meijere, *Liebigs Ann.* **1996**, 913–920.
- [9] a) H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, S. I. Kozhushkov, V. N. Belov, S. P. Verevkin, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11854–11860; b) V. A. Luk'yanova, S. M. Pimenova, V. P. Kolesov, T. S. Kuznetsova, O. V. Kokoreva, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Zh. Fz. Khim.* **1993**, 67, 1145–1148; *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)* **1993**, 67, 1023–1025.
- [10] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **1985**, 127, 1–76.
- [11] a) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 502; b) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, *Org. Synth.* **1999**, zur Prüfung angenommen.
- [12] A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, N. S. Zefirov, *Synthesis* **1993**, 681–683.
- [13] Für diese Nomenklatur siehe: I. Ugi, *Z. Naturforsch. B* **1965**, 20, 405–409.
- [14] S. Bernasconi, A. Comini, A. Corbella, P. Gariboldi, M. Sisti, *Synthesis* **1980**, 385–387.
- [15] Nach der von Helmchen et al. aufgestellten Regel sollte das Stereozentrum in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe im zuerst eluierten Amid **6b** (*S*)-konfiguriert sein, im Diastereomer **6a** (*R*)-konfiguriert, was mit der Zuordnung nach der Kristall-Strukturanalyse genau übereinstimmt: a) G. Helmchen, H. Völter, W. Schühle, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1417–1420; b) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, W. Schühle, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 64–65; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 62–63; c) G. Helmchen, G. Nill, D. Flockerzi, M. S. K. Youssef, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 65–66; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 63–64.
- [16] Kristallstrukturanalyse von (*R,R*)-**6a** (C₁₅H₁₇NO, *M_r* = 227.30): Geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer verdünnten Hexan/Diethylether-Lösung gezüchtet. Beim Abkühlen des Kristalls traten Verbreiterungen der Reflexprofile auf. Dieser Prozeß ist reversibel und beginnt bei etwa 250 K. Deshalb wurde das Röntgenbeugungsexperiment bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Daten wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer des Typs Nonius CAD-4 mit Graphit-monochromatisierter MoK α -Strahlung und $\omega/2\theta$ -Scan durchgeführt. Monokline Kristalle, Raumgruppe *P*₂₁, *a* = 10.623(2), *b* = 4.803(1), *c* = 13.283(3) Å, β = 96.00(3)°, *V* = 674.0(2) Å³, *F*(000) = 244, *Z* = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.120 mg mm⁻³, μ = 0.070 mm⁻¹. Insgesamt wurden 1904 Reflexe im Bereich 2.5 ≤ θ ≤ 25° gemessen, davon waren 1631 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und durch Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode gegen *F*² verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen eingeführt und nach dem Reiter-Modell verfeinert. Abschließender *R*-Wert *wR*₂(*F*²) = 0.141 für alle Daten (153 Parameter), konventioneller *R*-Wert *R*(*F*) = 0.0524 für 587 Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*), GOF = 1.033. Die absolute Konfiguration wurde anhand der bekannten (*R*)-Konfiguration von **5** zugeordnet. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112810“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cam-

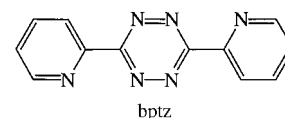
- bridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [17] K. A. Lukin, S. I. Kozhushkov, A. A. Andrievsky, B. I. Ugrak, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6176–6179.
- [18] P. K. Kadaba, *Synthesis* **1971**, 316–317.
- [19] Neuere Übersicht: L. R. Subramanian, K.-P. Zeller, *Methods in Organic Chemistry (Houben-Weyl) Vol. E 17a*, Thieme, Stuttgart, **1997**, S. 256–308.
- [20] N. S. Zefirov, K. A. Lukin, S. F. Politanskii, M. A. Margulis, *Zh. Org. Khim.* **1987**, 23, 1799–1800; *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1987**, 23, 1603–1604.
- [21] P. E. Eaton, K. A. Lukin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11370–11375.
- [22] a) R. Paulissen, A. J. Hubert, P. Teyssie, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1465–1466; b) Übersicht: Yu. V. Tomilov, V. A. Dokichev, U. M. Dzhemilev, O. M. Nefedov, *Usp. Khim.* **1993**, 62, 847–886; *Russ. Chem. Rev.* **1993**, 62, 799–838.
- [23] W. A. König, *The Practice of Enantiomer Separation by Capillary Gas Chromatography*, Hüthig, Heidelberg, **1987**.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. De Fries, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzales, J. A. Pople, *Gaussian94, Rev. E.2*; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1994**.
- [25] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1987**, 37, 785–789.
- [27] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**.
- [28] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley Interscience, New York, **1986**.
- [29] S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 259, 128.
- [30] Rechenmethoden: Die Strukturen wurden optimiert mit dem GAUSSIAN-94-Programmpaket^[24] im Rahmen der „Dichtefunktionaltheorie“ (DFT) unter Verwendung eines nichtlokalen Gradienten-korrigierten Austausch-Korrelations-Funktional nach Becke, Lee, Yang und Parr (B3LYP)^[24–26] zusammen mit einem 6-31G(d)-Basissatz.^[28] Die Singulett-Singulett-Anregungsenergien und optischen Drehwerte der niedrigstliegenden Zustände wurden aus einer Behandlung der Einzelanregungs-Konfigurations-Wechselwirkung im vollen Valenzraum (SCI) erhalten.^[29] Die CI-Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE^[31] auf dem B3LYP-Niveau mit einem TZVP-Basissatz ausgeführt.^[32, 33] Die resultierenden Circular dichroismen ergaben nach Kronig-Kramers-Transformation^[34] die spezifischen Drehwerte im ORD bei den in Tabelle 1 angegebenen Wellenlängen. Da die berechneten Daten für die Gasphase gelten und die experimentellen Werte für Lösungen erhalten wurden, sind die berechneten Werte systematisch etwas zu groß. Trotzdem ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie bemerkenswert gut, und dies unterstreicht die Qualität des hier verwendeten theoretischen Ansatzes.^[29]
- [31] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 162, 3.
- [32] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [33] A. Schaefer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 5829.
- [34] C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion - Applications to Organic Chemistry*, McGraw Hill Inc., New York, **1960**.
- [35] Auch wenn diese vorgeschlagene Nomenklatur zu einer Assoziation mit dem α -aromatischen Charakter des Cyclopropanringes (siehe: D. Cremer, *Tetrahedron* **1988**, 44, 7427–7454) führen mag, ist die Aromatizität keine Vorbedingung für die optische Drehung von Verbindungen wie **2**, da die spiroanellierten Cyclopropan-Untereinheiten senkrecht zueinander stehen.

Mit hoher Ausbeute verlaufende Eintopfsynthese eines paramagnetischen Nickelquadrats durch Anionentemplat-gesteuerten Selbstaufbau**

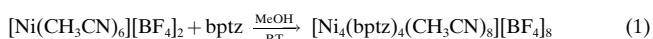
Cristian S. Campos-Fernández, Rodolphe Clérac und Kim R. Dunbar*

Die Selbstorganisation von Metallionen mit Stickstoffheterocyclen als verbrückenden Liganden ist ein Forschungsschwerpunkt in dem Bereich der supramolekularen Chemie, der sich mit Anordnungen elektronisch gekoppelter Metallzentren als Lichtsammler beschäftigt.^[1] Daß diese π -Ligandensysteme elektronische Informationen auf weiter entfernte Metallzentren übertragen können, ist ausführlich beschrieben worden,^[1–4] daß sie aber auch einen Superaustausch zwischen paramagnetischen Zentren zu fördern vermögen, ist hingegen weniger bekannt. 3,6-Bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazin (bptz) ist als Bis-Chelatligand mit seinen energetisch tiefliegenden π^* -Orbitalen als möglicher elektronischer Spacer besonders vielversprechend,^[5] wenn man die starke Kopplung bedenkt, die man zwischen den Metallzentren in $[(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\mu\text{-bptz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_4]^{4+}$ beobachtet und die zu einem K_c -Wert von 10^{15} führt.^[5f]

Bei unseren Untersuchungen entdeckten wir eine neue Anwendung für das Molekül bptz als Verbrückungsglied bei der Bildung paramagnetischer Quadrate. Aus zwei Gründen ist bptz hierfür ideal: Es ist erstens ein starres Molekül mit je einer Bipyridin-Einheit an seinen beiden Enden zur Verbrückung von zwei Metallionen, und zweitens benötigt man zur



Koordination eines oktaedrisch koordinierten Metallzentrums zwei bptz-Liganden, wenn sie *cis* zueinander angeordnet sein sollen. Diese Bevorzugung bei der Bindungsbildung wird bei den mit hohen Ausbeuten verlaufenden Eintopfreaktionen von ungeschützten, solvatisierten Kationen $[\text{M}(\text{CH}_3\text{CN})_6]^{2+}$ mit bptz in Gegenwart von Tetrafluoroborat-Ionen genutzt. Hier berichten wir über eine ungewöhnliche Bildung eines cyclischen Produkts mit hoher Ausbeute in einer Lösung von $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ mit bptz in einem molaren Verhältnis von 1:1 [Gl. (1)].^[6]



Unabhängig vom Verhältnis bptz: $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2$ entsteht bei diesen Reaktionen bei Raumtemperatur in MeOH eine tiefgrüne Lösung, aus der schließlich ein grüner Feststoff

[*] Prof. K. R. Dunbar, C. S. Campos-Fernández, R. Clérac
Chemistry Department, Texas A&M University
P.O. Box 30012, College Station, TX 77842–3012 (USA)
Fax: (+1) 409-845-7177
E-mail: dunbar@mail.chem.tamu.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Wir danken Dr. Donald Ward für seine Hilfe bei der Verfeinerung der Röntgenstrukturdaten.