

mal 4 GPa) Modifikationen im NaPb-Typ zu erhalten^[4]. Gegenüber den ND-Phasen sind die Hochdruck(HD)-Phasen etwa 4% dichter gepackt. Dieser Dichteanstieg ist in Übereinstimmung mit der Druck-Koordinationsregel: Die HD-Phasen weisen mit 7:7 eine höhere Koordination auf als die ND-Phasen mit 6:6. Hier wird über die Umwandlung der ND-Modifikation von NaGe, der bisher einzigen binären Verbindung im NaGe-Typ, in eine NaPb-Typ-Modifikation berichtet.

NaGe wurde bei ND durch Zusammenschmelzen der Elemente in Molybdäntiegeln mit Deckel unter Argon hergestellt. Um ein Abdampfen von Natrium bei der Synthesetemperatur von 800–850°C zu verhindern, wurden diese Tiegel in verschraubbaren Eisentiegeln mit Kupferdichtung in einem Hochvakuumofen erhitzt. NaGe wird durch Luft und Wasser rasch zersetzt. Daher müssen alle Arbeiten bei geöffnetem Eisentiegel unter gereinigtem Argon in einer Handschuh-Box durchgeführt werden. Die HD-Umwandlung gelang in einer Belt-Apparatur (maximal 4 GPa, 500°C) in Bornitridtiegeln. Nach Abschrecken auf Raumtemperatur und anschließendem Druckentlasten kann die HD-Phase von NaGe metastabil gehalten werden. Erhitzen dieser Phase auf etwa 300°C führt zur quantitativen Rückumwandlung in die ND-Phase.

Das Röntgen-Guinier-Diffraktogramm (Huber G 644 mit Rechnersteuerung, Cu_{Kα1}) kann tetragonal indiziert werden. Die Abfolge der Reflexe und der Gang der Intensitäten entsprechen dem NaPb-Typ^[3]. Die beste Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten wurde mit den in Tabelle 1 angegebenen Positionsparametern erzielt (32 Reflexe, $R=0.07$). In ternären Phasen NaGe_xSn_{1-x}, die in Schritten von $\Delta x=0.25$ zwischen $x=0$ und $x=1$ untersucht wurden, ist der NaPb-Typ bei ND für $0.00 \leq x \leq 0.25$ stabil und bei HD im ganzen Bereich $0.00 \leq x \leq 1.00$.

Die kristallographischen Daten der monoklinen ND-Phase im NaGe-Typ und der tetragonalen HD-Phase im NaPb-Typ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. NaGe(HD) ist isotyp zu NaSn^[5] und NaPb^[3]. Für diese drei Natriumverbindungen ändert sich das Achsenverhältnis c/a stetig. In NaGe(HD) beträgt es 1.64, in NaSn ($a=1046$, $c=1739$ pm)^[5] 1.66 und in NaPb ($a=1058$, $c=1775$ pm)^[3] 1.68. Im NaPb-Typ kristallisieren ferner die entsprechenden Silicide und Germanide der größeren Alkalimetalle K, Rb und Cs bei HD^[4], sowie deren Stannide und Plumbide bei ND^[6]. Hier beträgt c/a konstant etwa 1.63.

Gegenüber monoklinem NaGe(ND) im NaGe-Typ hat tetragonales NaGe(HD) im NaPb-Typ eine etwa 5% hö-

here Dichte (Tabelle 1). Dieser Dichteanstieg ist mit einer Erhöhung der Koordinationszahlen von 6:6 auf 7:7 verbunden. Dabei bleibt der Aufbau der Ge-Teilstruktur aus isolierten Tetraedern dreibindiger Germanium-Atome erhalten. Die Halbleitereigenschaften dieser Phasen könnten möglicherweise erst verloren gehen, wenn es gelingt, 8:8-Koordination bei viel höherem Druck als 4 GPa in NaGe zu stabilisieren. Eine solche Koordination liegt bei ND in LiGe^[7], LiSn^[8] und LiPb^[9] vor. In LiGe besteht das Ge-Teilgitter noch aus einem Raumnetzverband dreibindiger Germanium-Atome. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt jedoch schon metallisches Verhalten. In LiSn und LiPb geht auch die Dreibindigkeit der Sn- bzw. Pb-Atome verloren. Die Sn-Atome haben in LiSn vier Sn-Nachbarn, die Pb-Atome in LiPb sogar sechs Pb-Nachbarn. Hier liegen metallische Phasen vor.

Eingegangen am 22. Januar,
in veränderter Fassung am 22. März 1985 [Z 1142]

CAS-Registry-Nummer:
NaGe: 12265-93-9.

- [1] J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [2] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 313 (1961) 90.
- [3] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.
- [4] J. Evers, G. Oehlinger, G. Sextl, A. Weiß, *Angew. Chem.* 96 (1984) 512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 528.
- [5] W. Müller, K. Volk, *Z. Naturforsch.* B32 (1977) 709.
- [6] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 328 (1964) 283.
- [7] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch.* B24 (1969) 1351.
- [8] W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* B28 (1973) 246.
- [9] A. Zalkin, W. J. Ramsey, *J. Phys. Chem.* 61 (1957) 1413.

Ein Nucleolipid mit dem antiviralen Acycloguanosin als Kopfgruppe – Synthese und Liposomenbildung**

Von Helmut Rosemeyer, Michael Ahlers, Brigitta Schmidt und Frank Seela*

Nucleosid-Analoga, in denen der glykonische Rest durch eine acyclische Seitenkette ersetzt ist, wirken stark antiviral. 9-(2-Hydroxyethoxymethyl)guanin (Acycloguanosin, Acyclovir) 1, das nur die C-1'-O-4'-C-5'-Kette der D-Ribofuranose trägt, ist eine der potentesten antiviralen Substanzen, speziell gegen Herpes Simplex (Typ I und II)^[1]. Depot- und/oder Transportformen des Acycloguanosins^[2,3] müssen dessen in-vivo-Freisetzung gewährleisten. Die selektive Toxizität von 1 für virusinfizierte Zellen beruht darauf, daß es als Substrat von einer viruscodierten Thymidin-Kinase erkannt wird, die die 5'-Hydroxygruppe spezifisch phosphoryliert. Modifizierung dieser Hydroxygruppe führt zu annähernd vollständigem Verlust der Aktivität, eine Strukturveränderung der Nucleobase zu stark verminderter Wirksamkeit^[4].

Nachdem die Synthese eines anionischen Acycloguanosin-Phospholipid-Konjugates unlängst beschrieben wurde^[5], berichten wir im folgenden über Darstellung und Liposomenbildung des Nucleolipids 3, das Acycloguanosin als Kopfgruppe und das ebenfalls potentiell virostatistische

Tabelle 1. Kristallographische Daten für NaGe(ND) im NaGe-Typ [1] und NaGe(HD) im NaPb-Typ.

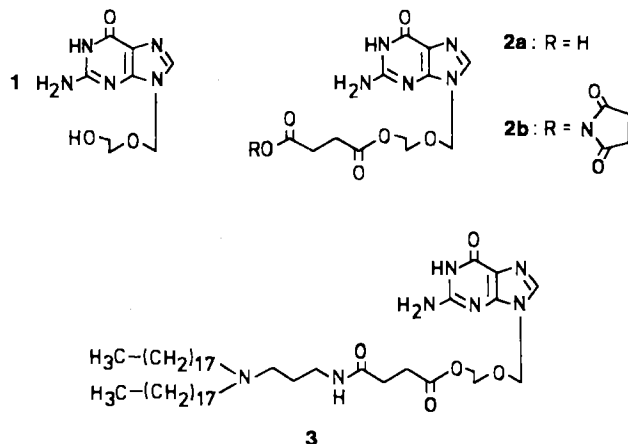
	Normaldruck-Phase [1]	Hochdruck-Phase
Raumgruppe	P2 ₁ /c	I4 ₁ /acd
Gitterkonstanten [pm]	$a=1233$ $b=670$ $c=1142$	$a=984.0 \pm 0.3$ $c=1609.6 \pm 0.6$
Winkel [°]	$\beta=119.9$	
Formeleinheiten pro Elementarzelle	16	32
Volumen der Elementarzelle [pm ³]	$817.8 \cdot 10^6$	$1559 \cdot 10^6$
$\rho_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	3.11	3.26
$\rho_{\text{best.}}$ [g/cm ³]	3.14	3.2
Punktlagen	4 Na _I , 4 Na _{II} , 4 Na _{III} , 4 Na _{IV} , 4 Ge _I , 4 Ge _{II} , 4 Ge _{III} , 4 Ge _{IV} in 4c	16 Na _I in 16f; $x=0.627$; 16 Na _{II} in 16e; $x=0.875$; 32 Ge in 32g; $x=0.065$; $y=0.136$; $z=0.930$

[*] Prof. Dr. F. Seela, Dr. H. Rosemeyer
Laboratorium für Bioorganische Chemie (Fachbereich 13)
der Universität
Warburgerstraße 100, D-4790 Paderborn

Dipl.-Chem. M. Ahlers, Dipl.-Chem. B. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18–22, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

N,N-Dioctadecyl-1,3-propandiamin als Lipidkomponente enthält. Zwischen Lipid und Acycloguanosin ist ein Succinylrest eingebaut, der an der Kopfgruppe entweder durch Esterasen oder durch verdünnte Basen unter Freisetzung des Pharmakons gespalten werden kann^[2,3]. Das hydrolysierbare, amphiphile Acycloguanosinderivat kann in Liposomen mit dem Wirkstoff als Kopfgruppe überführt werden^[6,7]. Während amphiphile Pharmaka veränderte Resorptions- und Körperverteilungseigenschaften besitzen können, besteht darüber hinaus bei Liposomen aus derartigen Molekülen die Möglichkeit, daß sie durch verschiedene zelluläre Mechanismen z. B. von Tumorzellen aufgenommen werden^[8].



Das durch Umsetzung von Acycloguanosin 1 mit Bernsteinsäureanhydrid erhältliche Succinat 2a wurde in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid mit *N*-Hydroxysuccinimid in den aktivierten Ester 2b überführt. Dieser wurde entweder isoliert oder in situ mit der primären Aminogruppe des *N,N*-Dioctadecyl-1,3-propandiamins verknüpft, das durch Alkylierung von Dioctadecylamin mit Acrylonitril und anschließender Reduktion mit LiAlH_4 dargestellt werden konnte^[9]. Die Reaktion des Lipids mit dem aktivierten Ester 2b ist nach ca. 6 h beendet; nach Silicagelchromatographie erhält man in 62% Ausbeute das Nucleolipid 3 als farblose, wachsartige Substanz.

Für die Charakterisierung des amphiphilen Verhaltens wurde das Nucleolipid in monomolekularer Schicht an der Gas-Wasser-Grenzfläche auf einem Langmuir-Trog gespreitet^[10]. Abbildung 1 zeigt die Schub-Flächen-Diagramme von 3 bei drei Temperaturen. Während das Nucleolipid unterhalb von 10°C lediglich einen festanalogen Film mit einem Kollapsdruck von 53 mN/m ausbildet, zeigen die 20°C- und 30°C-Isothermen zusätzlich einen flüssiganalogen Phasenbereich. Der Flächenbedarf des fest-

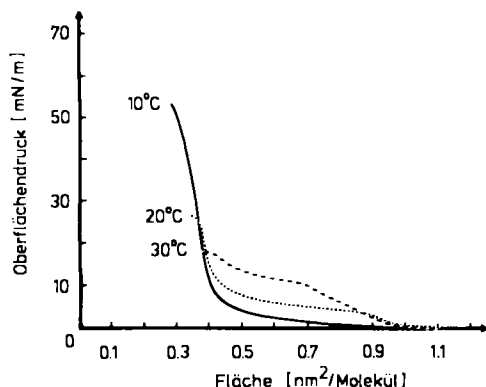


Abb. 1. Schub-Flächen-Diagramme des Nucleolipids 3 bei 10, 20 und 30°C.

analogen Films liegt mit $0.42 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$ im normalen Bereich doppelkettiger Lipidmoleküle. In einer Isobaren mit einem Druck von 10 mN/m liegt der Phasenumwandlungspunkt bei 22°C.

Wird das Nucleolipid 3 im Gemisch mit Cholesterin (30 mol-%) oder Dicytylphosphat (100 mol-%) in Wasser 15 min bei 50°C ultrabeschallt oder von Hand geschüttelt, so ergeben sich opake Lösungen^[6]. Nach Filtration (Millipore-Filter, $0.45 \mu\text{m}$) können ca. 80% des Nucleolipids als Liposomen durch Gelchromatographie von niedermolekularem Material befreit und als opake Lösung mit starker UV-Aktivität ($\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$) erhalten werden; diese Liposomen sind mindestens vier Wochen stabil. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen ihre sphärische Gestalt. Die durch einfaches Schütteln erhaltenen Liposomen weisen einen mittleren Durchmesser von ca. 2000 bis 5000 Å, die durch Ultraschallbehandlung einen von ca. 300 bis 1000 Å auf.

Der Befund, daß das Nucleolipid 3 nur in Gegenwart von Cholesterin oder Dicytylphosphat als Vermittler Liposomen bildet, mag auf die relativ geringe Hydrophilie der Kopfgruppe zurückzuführen sein. Ein sterischer Effekt der Kopfgruppe ist auszuschließen, da der Flächenbedarf des festanalogen Films von 3 ($0.42 \text{ nm}^2/\text{Molekül}$) im normalen Bereich doppelkettiger Lipide liegt.

Arbeitsvorschriften und physikalische Daten

2b: Das Succinat 2a [2] (325.3 mg, 1 mmol) und *N*-Hydroxysuccinimid (115.3 mg, 1 mmol) werden in wasser- und aminfreiem Dimethylformamid (10 mL) gelöst und auf ca. 5°C abgekühlt. Anschließend fügt man Dicyclohexylcarbodiimid (206 mg, 1 mmol) hinzu und läßt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Während dieser Zeit wird mehrmals ausgefallener Dicyclohexylharnstoff abfiltriert. Dann wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgedampft, der Rückstand in Wasser (100 mL) aufgenommen und das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert. Umkristallisation aus 2-Propanol ergibt 312 mg (79%) des kristallinen Esters 2b. $\text{Fp} = 130\text{--}133^\circ\text{C}$. Dünnschichtchromatographie (DC) (Silicagel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 8:2, v/v): $R_f = 0.6$; UV (MeOH): $\lambda_{\text{max}} = 253, 272 \text{ nm}$ (sh) ($\epsilon = 14300, 9800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$): $\delta = 10.64$ (s, 1 H, NH), 7.80 (s, 1 H, H-8), 6.51 (s, 2 H, NH₂), 5.37 (s, 2 H, H-1'), 4.12 (t, 2 H, H-4' oder H-5', $J = 4.0 \text{ Hz}$), 3.66 (t, 2 H, H-4' oder H-5', $J = 4.1 \text{ Hz}$), 2.91 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Succinat}$, $J = 5.9 \text{ Hz}$), 2.80 (s, 4 H, $2 \times \text{CH}_2\text{-Succinimid}$), 2.65 (t, 2 H, $\text{CH}_2\text{-Succinat}$, $J = 5.9 \text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_6]\text{Me}_2\text{SO}$): $\delta = 170.6, 169.6$ und 167.8 (3 C=O), 156.4 (C-6), 153.6 (C-2), 151.2 (C-4), 137.2 (C-8), 116.4 (C-5), 71.7, 66.2 und 62.9 ($\text{CH}_2\text{-N-9}$, CH_2O , CH_2CO_2), 27.9 und 25.6 ($2 \text{ CH}_2\text{-Succinat}$), 25.2 ($2 \text{ CH}_2\text{-Succinimid}$).

3: Das Succinat 2a (325.3 mg, 1 mmol) und *N*-Hydroxysuccinimid (230.6 mg, 2 mmol) werden in 15 mL wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst und wie oben beschrieben zum aktivierten Ester 2b umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion (DC-Kontrolle) werden 10 mL DMSO abdestilliert und der Rückstand mit 20 mL Chloroform verdünnt. Man fügt *N,N*-Dioctadecyl-1,3-propandiamin (650 mg, 1.12 mmol) zur Lösung hinzu und rührt weitere 6 h bei Raumtemperatur. Silicagelchromatographie ($6 \times 40 \text{ cm}$, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 95:5, v/v) ergibt eine Hauptzone, aus der sich nach Eindampfen 550 mg (62%) des Lipids 3 isolieren lassen. $\text{Fp} = 67\text{--}68^\circ\text{C}$ (nicht korrigiert); DC (Silicagel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, 9:1, v/v): $R_f = 0.45$; UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 257, 272 \text{ nm}$ (sh) ($\epsilon = 13700, 19300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.9$ und 170.6 (2 C=O), 158.7 (C-6), 154.2 (C-2), 152.0 (C-4), 137.6 (C-8), 117.2 (C-5), 72.6, 67.2 und 63.1 ($\text{CH}_2\text{-N-9}$, CH_2O , CH_2CO_2), 48.0, 46.3 und 41.1 (NCH_2), 31.9–22.6 (aliphatische CH_2 -Gruppen), 13.9 (2 CH_3).

Eingegangen am 24. Januar,
in veränderter Fassung am 27. Februar 1985 [Z 1145]

CAS-Registry-Nummern:

1: 59277-89-3; 2a: 59298-42-9; 2b: 96328-27-7; 3: 96328-28-8; Succinanhydrid: 108-30-5; *N*-Hydroxysuccinimid: 6066-82-6; *N,N*-Dioctadecyl-1,3-propandiamin: 15337-59-4.

- [1] H. J. Schaeffer, L. Beauchamp, P. de Miranda, G. B. Elion, D. J. Bauer, P. Collins, *Nature (London)* 272 (1978) 583.
- [2] E. Colla, E. de Clercq, R. Busson, H. Vanderhaeghe, *J. Med. Chem.* 26 (1983) 602.
- [3] H. Rosemeyer, F. Seela, *Makromol. Chem.* 185 (1984) 687.
- [4] a) J. L. Kelley, M. P. Krochnal, H. J. Schaeffer, *J. Med. Chem.* 24 (1981) 1528; b) F. Seela, A. Kehne, H.-D. Winkler, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 137.
- [5] C. J. Welsh, J. Chattopadhyaya, *Nucleic Acids Res., Symp. Ser.* 14 (1984) 261.

- [6] H. Bader, H. Ringsdorf, B. Schmidt, *Angew. Makromol. Chem.* 123/124 (1984) 457.
 [7] M. Emmelius, L. Gros, G. Hörpel, H. Ringsdorf, B. Schmidt, unveröffentlicht.
 [8] T. Matsushita, E. K. Ryu, C. I. Hong, M. Mac Coss, *Cancer Res.* 41 (1981) 2707.
 [9] T. H. Cronin, US-Pat. 4034040 (5. 7. 1977).
 [10] D. Day, H. Ringsdorf, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 16 (1978) 205.

Elektrochemische Oxidation von Anthracen und 9,9'-Bianthryl zum Di- bzw. Tetrakation**

Von Michael Dietrich, John Mortensen und Jürgen Heinze*

Die elektrochemische Reduktion unsubstituierter Arene zu stabilen hochgeladenen Anionen wurde vor kurzem erstmals beschrieben^[1]. So gelang unter anderem der elektrochemische Nachweis des Tetraanions von 9,9'-Bianthryl 1 und des Hexaanions von Decacyclen. Bereits zuvor hatten Müllen et al. unabhängig^[2] 1 sowie eine Reihe von Anulenderivaten durch Alkalimetalle in ihre Tetraanionen überführt und anhand von NMR-spektroskopischen Befunden neue Anwendungen der Hückelschen $4n+2$ -Regel für solche hochgeladenen Perimetersysteme gefunden.

Entsprechende Tetrakationen konnten bisher weder durch chemische noch durch elektrochemische Oxidation erhalten werden. Die hochgeladenen Kationen reagieren leicht mit nucleophilen Verunreinigungen oder meist mit dem nucleophilen Lösungsmittel; es kommt daher noch mehr auf die richtige Wahl und die Reinigung des Lösungsmittels an als bei der kathodischen Reduktion. 1979 beschrieben Tinker und Bard^[3] die anodische Oxidation von Thianthren und anderen Arenen in flüssigem SO_2 und konnten zeigen, daß dieses Lösungsmittel aufgrund seiner geringen Nucleophilie hervorragend zur Erzeugung reaktiver Kationen geeignet ist.

Mit einer optimierten Probenvorbereitung (Reinigung von SO_2 mit Al_2O_3)^[1,4] gelang es nun, das extrem reaktive Dikation von Anthracen 2^[5] sowie erstmals das Tetrakation von 1 in flüssigem SO_2 anodisch zu erzeugen und cyclovoltammetrisch zu charakterisieren.

Alle Messungen wurden in $\text{SO}_2/\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ mit einer Pt-Elektrode durchgeführt. Die Potentiale wurden gegen eine Ferrocen-Referenz geeicht und dann auf Potentiale vs. Ag/AgCl im wäßrigen Medium umgerechnet.

Wegen der hohen Reaktivität von 2^+ sind bisher bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mV/s und -70°C nur quasireversible Voltammogramme des $2/2^+$ -Redoxpaares beobachtet worden. Aus den Spitzenstromverhältnissen wurde eine mittlere Lebensdauer des Kations von 0.5 s abgeleitet^[7].

Abbildung 1 zeigt das Voltammogramm der Oxidation von 2 bei -50°C . Man erkennt zwei gut ausgebildete reversible Stufen, die mit $\Delta E^0 = 770 \text{ mV}$ (-50°C) eine Semichinonbildungskonstante von $2.48 \cdot 10^{17}$ ergeben. Die Spitzenstromverhältnisse belegen für das Radikalkation eine Lebensdauer, die weit über die Meßzeitskala der Cyclovoltammetrie hinausreicht; im Falle des Dikations wurde die mittlere Lebensdauer unter den experimentellen Bedingungen auf ca. 10 s abgeschätzt. Die extrem hohe Reaktivität des Dikations wird durch die Beobachtung dokumentiert, daß in SO_2 , das mit P_2O_5 gereinigt worden war, 2^{2+} immer durch irreversible Folgereaktionen abgereagert. Auf-

fällig ist, daß die Gesamtstufenhöhe der Dikationenbildung etwas kleiner ist als die der Monokationenbildung; das zeigt eine reversible Dimerisierung ($K \approx 50 \text{ mol/s}$) des Radikalkations mit dem Substrat an, wie sie auch bei Pyren und anderen Arenen gefunden wird^[1].

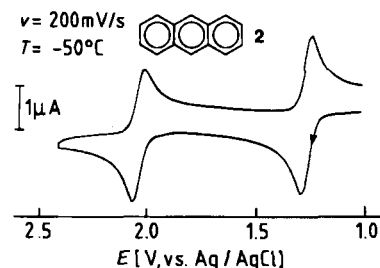


Abb. 1. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 2 in SO_2 (Arbeitselektrode: Pt).

Die Oxidation von 1 in vier reversiblen Redoxschritten (Abb. 2) führt zum nach unserer Kenntnis ersten Tetrakation eines unsubstituierten Arens^[8]. Da auf der Anionen-seite ebenfalls vier Elektronen übertragen werden können, ist 1 prinzipiell ein achtstufiges Redoxsystem. Der Standardpotentialabstand ($E_1^0 = 1.267$; $E_2^0 = 1.482$; $E_3^0 = 2.170$; $E_4^0 = 2.348 \text{ V vs. Ag/AgCl}$) zwischen der ersten und vierten Redoxstufe von 1 beträgt bei -50°C 1.080 V. Dies korreliert sehr gut mit dem Wert von 1.070 V, der sich bei der Reduktion von 1 in Tetrahydrofuran in Gegenwart von $\text{Na}^+/\text{[15]Krone-5}$ ergibt. Die effektiven Ionenradien der jeweiligen Gegenionen PF_6^- und $\text{Na}^+/\text{[15]Krone-5}$ sind mit 3.5 und 3.6 Å (senkrecht zur Molekülebene) sehr ähnlich, so daß man auf gleichwertige elektrostatische Abschirmungseinflüsse (Ionenpaareffekte) im positiv und negativ geladenen Redoxsystem schließen kann.

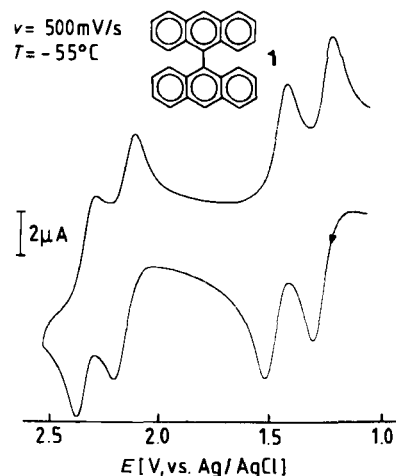


Abb. 2. Cyclovoltammogramm der Oxidation von 1 in SO_2 (Arbeitselektrode: Pt).

Die Lebensdauer des elektrochemisch erzeugten Tetrakations 1^{4+} liegt unter den experimentellen Bedingungen bei etwa 1 s. Wir vermuten, daß Spuren nucleophiler Verunreinigungen wie F^- Folgereaktionen auslösen.

Eingegangen am 25. Januar,
in veränderter Fassung am 4. März 1985 [Z 1147]

CAS-Registry-Nummern:
1: 1055-23-8; 2: 120-12-7.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Heinze, M. Dietrich, Dr. J. Mortensen
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] J. Mortensen, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 333; J. Heinze, *Angew. Chem.* 96 (1984) 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 831.