

Ein Reaktionsmechanismus, der die Autokatalyse erklärt und mit den kinetischen Daten im Einklang steht, ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Die Matrize T bildet zunächst mit A und B reversibel einen gemischten Komplex

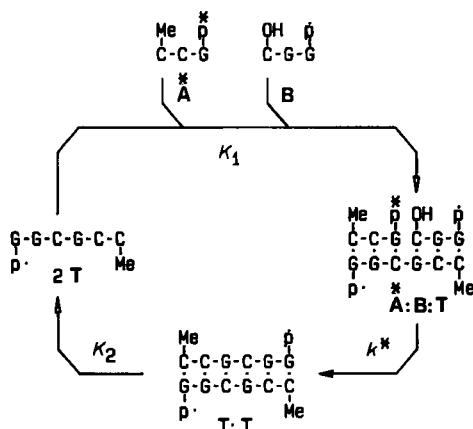


Abb. 3. Reaktionsmechanismus für die autokatalytische Matrizenproduktion. Die Reaktionspfeile mit weißen Spitzen symbolisieren reversible Reaktionen, der mit der schwarzen Spitze kennzeichnet einen irreversiblen Vorgang.

$\dot{A}:B:T$, der durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den komplementären Basen zusammengehalten wird. Kondensation überführt $\dot{A}:B:T$ irreversibel in die selbstkomplementäre Doppelstrang-Spezies $T:T$. Diese kann reversibel in zwei Matrizenmoleküle T dissoziieren, die unter Komplexbildung mit \dot{A} und B erneut in den katalytischen Kreislauf eingeschleust werden. Aus thermodynamischen und kinetischen Daten vergleichbarer Oligonucleotide^[10] kann geschlossen werden, daß unter den Reaktionsbedingungen die meisten Matrizenmoleküle als $T:T$ -Komplex, ein kleiner Anteil als $\dot{A}:B:T$ -Komplex und nur ein verschwindend geringer Anteil als Einzelstrang-Spezies T vorliegen. Da man annehmen muß, daß die Geschwindigkeit der Phosphodiesterbildung in $\dot{A}:B:T$ langsam ist gegenüber allen reversiblen Schritten (insbesondere gegenüber der Dissoziation von $T:T$), kann das System in Bezug auf die Komplexbildungen als zu jeder Zeit äquilibriert betrachtet werden. Folglich läßt sich die Gleichgewichtskonzentration von $\dot{A}:B:T$ durch die Gleichgewichtskonzentration von $T:T$ ausdrücken. Mit

$$K_1 = \frac{[\dot{A}:B:T]}{[\dot{A}][B][T]} \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[T:T]}{[T]^2}$$

ergibt sich für die Geschwindigkeit der matrizen gesteuerten Kondensation, die nach erster Ordnung in $\dot{A}:B:T$ verläuft:

$$\frac{d[T:T]}{dt} = k^*[\dot{A}:B:T] = k^* K_1 K_2^{-1/2} [\dot{A}][B][T:T]^{1/2}$$

Hiernach ist für die $T:T$ -Bildung in Bezug auf $T:T$ eine Reaktionsordnung von $1/2$ zu erwarten. Da die Gleichgewichtskonzentration $[T:T]$ nur wenig verschieden von der halben Gesamtkonzentration $c(T)$ der Matrizenmoleküle sein sollte, liefert der Ausdruck gleichzeitig eine Deutung für k_a im autokatalytischen Term des empirisch gefundenen Geschwindigkeitsgesetzes.

Wir haben zeigen können, daß die den Nucleinsäuren inhärente Fähigkeit zur Selbstreplikation bereits auf der Stufe eines chemischen – keinerlei enzymatische Hilfe erfordernden^[11] – Modellsystems nachweisbar ist. Obwohl

die Geschwindigkeit der autokatalytischen Matrizenproduktion unter den gewählten Reaktionsbedingungen vergleichsweise gering gegenüber dem nicht autokatalytischen Beitrag ausfällt, ist der Effekt der Autokatalyse per se nicht übersehbar. Weitere Experimente müssen zeigen, ob Autokatalyse auch in anderen Modellsystemen aus Oligonucleotiden auftritt und ob und inwieweit sie durch Wahl geeigneter „Umweltfaktoren“ und „Energiequellen“ noch verstärkt werden kann. Sollte dies gelingen, so sind bei kontinuierlicher Reaktionsführung eine Reihe interessanter Selbstorganisationsprozesse zu erwarten, die Selektionsvorgängen in biologischen Systemen ähneln^[12].

Eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 21. Juli 1986 [Z 1825]

- [1] R. Naylor, P. T. Gilham, *Biochemistry* 5 (1966) 2723.
- [2] L. E. Orgel, R. Lohrmann, *Acc. Chem. Res.* 7 (1974) 368; R. Lohrmann, L. E. Orgel, *J. Mol. Biol.* 142 (1980) 555; T. Inoue, L. E. Orgel, *Science* 219 (1983) 859; C. B. Chen, T. Inoue, L. E. Orgel, *J. Mol. Biol.* 181 (1985) 271.
- [3] T. Inoue, G. F. Joyce, K. Grzeskowiak, L. E. Orgel, J. M. Brown, C. B. Reese, *J. Mol. Biol.* 178 (1984) 669.
- [4] N. H. Horowitz, S. L. Miller, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 20 (1962) 423; S. L. Miller, L. E. Orgel: *The Origins of Life on the Earth*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA 1974.
- [5] M. Eigen, P. Schuster: *The Hypercycle*, Springer, Berlin 1979.
- [6] H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* 93 (1981) 495; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 500.
- [7] W. A. Denny, W. Leupin, D. R. Kearns, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2372, zit. Lit.
- [8] Triethylammoniumsalze: ¹H-NMR (360 MHz, D₂O, 0.1 M NaCl, 0.1 M Na₂PO₄/Na₂DPO₄, pD=7.5): A: δ =8.04 (s; 8-H, Gua), 7.65, 7.59 (d; 6-H, Cyt), 6.24, 6.16, 6.06 (t; 1'-H), 5.96, 5.91 (d; 5-H, Cyt), 3.36 (s; 5'-OCH₃); B: δ =8.00, 7.81 (s; 8-H, Gua), 7.46 (d; 6-H, Cyt), 7.31, 6.98, 7.18, 7.22 (ABCD; o-Chlorphenyl), 6.17, 6.01, 5.87 (t; 1'-H), 5.90 (d; 5-H, Cyt); T: δ =7.98, 7.86, 7.86 (s; 8-H, Gua), 7.67, 7.58, 7.47 (d; 6-H, Cyt), 7.10–7.42 (m; o-Chlorphenyl), 3.39 (s; 5'-OCH₃).
- [9] Z. A. Shabarova, N. G. Dolinnaya, V. L. Drutsa, N. P. Melinkova, A. A. Purmal, *Nucleic Acids Res.* 9 (1981) 5747; Z. A. Shabarova, M. G. Ivanovskaya, M. G. Isagulians, *FEBS Lett.* 154 (1983) 288.
- [10] N. G. Dolinnaya, E. S. Gromova, *Usp. Khim.* 52 (1983) 138; S. M. Freier, D. D. Albergo, D. H. Turner, *Biopolymers* 22 (1983) 1107.
- [11] Das am besten untersuchte System zur enzymatischen Replikation von RNA in vitro ist Q β -RNA/Q β -Replikase; siehe dazu: C. K. Biebricher, *Evol. Biol.* 16 (1983) 1.
- [12] Nach Eigen und Schuster ist für selbstreplizierende Moleküle, die unter konstanter Organisation um ihre Bausteine konkurrieren, Darwinsches Selektionsverhalten zu erwarten, wenn die Reaktionsordnung der Autokatalyse >0 und ≤ 1 ist; siehe dazu [5], S. 12.

Synthese des ersten Triphosphabutadiens**

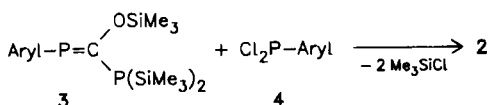
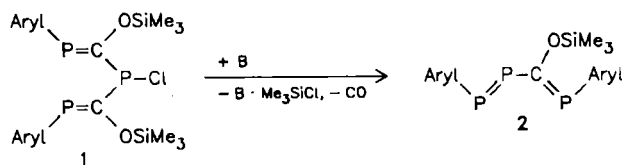
Von Rolf Appel*, Bärbel Niemann, Winfried Schuhn und Falk Knoch

Der Ersatz von Kohlenstoffatomen des Butadiens durch dikoordinierte Phosphoratome gelang bereits mehrfach (Mono- und Diphosphabutadiene^[1]). Wir berichten nun über die Synthese des ersten 1,2,4-Triphospha-1,3-butadiens, d. h. einer Verbindung, in der eine PP- und eine PC-Doppelbindung konjugiert sind.

Erstmals erhielten wir das Triphosphabutadien 2 bei der Umsetzung des 3-chlorsubstituierten 1,3,5-Triphospha-1,4-pentadiens 1^[2] mit Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in Toluol^[3]. Aus der zunächst gelben, später roten Lösung entweicht lang-

[*] Prof. Dr. R. Appel, B. Niemann, W. Schuhn, Dr. F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 52. Mitteilung über niederkoordinierte Phosphorverbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert. – 51. Mitteilung: R. Appel, C. Casser, F. Knoch, B. Niemann, *Chem. Ber.* 119 (1986) 2609.



Aryl = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl;

B = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en,

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

sam Kohlenmonoxid, und das Trimethylsilylchlorid-Addukt der Base fällt aus. Das rote Triphosphabutadien 2 bleibt in Lösung und kann nach Abziehen des Lösungsmittels kristallin isoliert werden (Fp = 168°C). 2 konnte unabhängig durch Kondensation des Diphosphpropens 3^[4] und des Dichlorphosphans 4^[5] hergestellt werden^[6].

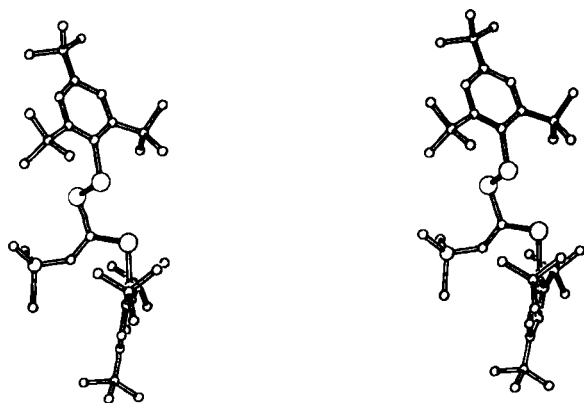


Abb. 1. Stereobild der Struktur von 2 im Kristall.

Die Konstitution von 2 ist durch korrekte Elementaranalyse und durch eine Molekulargewichtsbestimmung belegt. Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[7] sind die Doppelbindungen cisoid angeordnet (Abb. 1). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt das für ein ABX-System erwartete Muster mit stark tieffeldverschobenem AB-Teil (PP-Doppelbindung) und einem X-Teil im Bereich von (PC)-Doppelbindungen^[8].

Eingegangen am 27. Juni 1986 [Z 1836]

[1] a) R. Appel, H. Kunze, F. Knoch, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3151; b) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *ibid.* 116 (1983) 938; c) R. Appel, U. Kündgen, F. Knoch, *ibid.* 118 (1985) 1352; d) R. Appel, P. Fölling, W. Schuhn, F. Knoch, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1661; e) G. Märkl, H. Seypka, *ibid.* 27 (1986) 171.

[2] R. Appel, P. Fölling, B. Josten, H.-V. Wenzel, W. Schuhn, F. Knoch, unveröffentlicht.

[3] **Arbeitsvorschrift:** Zu einer Lösung von 4.11 g (5 mmol) 1 in 25 mL Toluol gibt man bei Raumtemperatur 620 mg (5.5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Dann läßt man ca. 3 d rühren (³¹P-NMR-Kontrolle), wobei sich die zunächst gelbe Lösung rot verfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig warmem Dioxan/Acetonitril (1:1) gelöst. Kristallisation im Kühlschrank (4°C), Ausbeute 2.1 g (61%) 2.

[4] a) siehe [1d]; b) P. Fölling, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1984.

[5] M. Yoshifuji, I. Shima, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4587; 104 (1982) 6167.

[6] **Arbeitsvorschrift:** 2.8 g (5 mmol) 3 und 1.7 g (5 mmol) 4 werden in Substanz zusammengegeben und im Vakuum (5 Torr) bei 50°C mehrere Tage

gerührt. Das sich bildende Öl wird in 10 mL Dioxan aufgenommen, wobei 2 als rotes Pulver ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird es aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 1.0 g (30%); Fp = 168°C.

[7] Röntgen-Strukturanalyse von 2: Raumgruppe *P*1, *a* = 1042.4(3), *b* = 1482.9(5), *c* = 1584.1(5) pm, α = 65.50(3), β = 85.59(2), γ = 85.90(2)°, *V* = 2219.5(13) × 10⁶ pm³, ρ = 1.02 g/cm³, *Z* = 2. Direkte Methoden (SHELXTL), asymmetrischer Datensatz mit 9672 Reflexen, davon 3905 mit *F* > 6σ(*F*) beobachtet. *R* = 0.071, *R*_w = 0.059. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: P=C 170, C-P 181, P=P 204, P...P 324; P=C-P 118, C-P=P 97, P=C-P=P (Dieder) 49. Beide *p*-*t*Bu-Gruppen sind fehlgeordnet und wurden in zwei alternativen Positionen isotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51971, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[8] Signifikante NMR-Daten: ³¹P-NMR (32.2 MHz, externe H₃PO₄, C₆D₆): ABX-System mit δ_A = 414.6, δ_B = 394.3, δ_X = 161.1 (*J*_{AB} = 510, *J*_{AX} = 113, *J*_{BX} = 60 Hz). ¹H-NMR (90 MHz, C₆D₆): δ = -0.05 (s, 9H; SiMe₃), 1.27 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.31 (s, 9H; *p*-*t*Bu), 1.62 (s, 18H; *o*-*t*Bu), 1.68 (s, 18H; *o*-*t*Bu), 7.58 (m, 4H; Aryl-H). MS: *m/z* (Auswahl) 684 (*M*⁺, 2%), 627 (*M*⁺ - *t*Bu, 20%), 571 (*M*⁺ - 2*t*Bu, 17%), 481 (*M*⁺ - 2*t*Bu - OSiMe₃, 15%), 307 (ArylPP⁺, 2%).

Nitromethan als d¹,d¹-Mehrfachverknüpfungsreagens für das Carbonyldianion-Synthons – eine einfache Synthese von Chalcogran**

Von Goffredo Rosini*, Roberto Ballini, Marino Petrini und Emanuela Marotta

Ein Hauptziel in der modernen organischen Synthese ist es, die Verfahren auszubauen, die es ermöglichen, C-Atome und funktionelle Gruppen zu verknüpfen. Wir berichteten kürzlich über neue Einsatzmöglichkeiten funktionalisierter Nitroalkane als Reagentien, die Alkylanion-Synthons entsprechen, bei der Synthese komplizierter organischer Moleküle^[1].

Eine in vielen biologisch aktiven Naturstoffen (z. B. Insektenpheromonen^[2]) enthaltene funktionelle Gruppe ist die Spiroacetalgruppe, so daß großes Interesse an Syntheseverfahren für diese Einheit besteht. Wir beschreiben nun einen neuen Weg zu 1,6-Dioxaspiro[4.4]nonan-Derivaten, bei dem Nitromethan als d¹,d¹-Mehrfachverknüpfungsreagens^[3] verwendet wird. Als Zielverbindung wählten wir 2-Ethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan (Chalcogran 7), den Hauptbestandteil im Aggregationspheromon des Borkenkäfers *Pityogenes chalcografus* (L.), auch Kupferstecher genannt. Seit der Aufklärung der Struktur von 7 durch Francke et al.^[4] wurden einige Synthesen von racemischem^[4,5] und von optisch aktivem 7^[6] beschrieben.

Die 1,4-Addition von Nitromethan 1 an 1-Penten-3-on 2 (ohne Lösungsmittel, in Gegenwart von Aluminiumoxid^[7], 6 h bei Raumtemperatur) liefert 3^[8], dessen 1,4-Addition an Acrolein 4 unter gleichen Reaktionsbedingungen zu 5^[8] führt. Durch Reduktion von 5 mit NaBH₄ in EtOH wird der offenkettige Chalcogran-Vorläufer 1,7-Dihydroxy-4-nitrononan 6 erhalten. Die Umwandlung der Nitro- in eine Carbonylgruppe mit TiCl₄ in wäßriger Lösung^[9] führt unter spontanem Ringschluß zum gewünschten Chalcogran ((*E*)-7/(*Z*)-7 = 39/61)^[8].

[*] Prof. Dr. G. Rosini, Dr. E. Marotta
Istituto di Chimica Organica dell'Università
Viale Risorgimento n. 4, I-40136 Bologna (Italien)

Dr. R. Ballini, Dr. M. Petrini
Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università
Via S. Agostino n. 1, I-62032 Camerino (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Ministero della Pubblica Istruzione Italiens gefördert. E. M. dankt der AGIP Petroli S.p.A. für ein Forschungsstipendium.