

(15 mmol) 3,3'-Bis(tosylamino)azobenzol und 3.56 g (10 mmol) 1,3,5-Tris-(brommethyl)benzol, jeweils gelöst in 250 mL wasserfreiem Dimethylformamid, getropft. Nach 2 h Rühren wird das Reaktionsgemisch im Vakuum bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit 150 mL halbkonz. Salzsäure versetzt und 12 h gerührt. Der abfiltrierte Feststoff wird mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Das feste Produktgemisch (ca. 10 g) wird auf Kieselgel aufgezogen und unter Lichtausschluß mit Dichlormethan/Aceton (40:1) eluiert. Die Fraktionen mit R_f -Werten von 0.35 bis 0.50 werden im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und mit Dichlormethan aufgenommen, wobei die Hexatosylverbindung **6a** als hellgelber Feststoff abfiltriert, mit wenig Dichlormethan gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wird: 1.08 g (12.1%) mit $F_p = 352\text{--}354^\circ\text{C}$.

85 mg **6a** werden bei Raumtemperatur in 4–5 mL 80proz. (Vol.-%) Schwefelsäure suspendiert und bis zur klaren Lösung gerührt (1–2 h). Es wird auf 50 mL Eis gegossen und mit 5 N Natronlauge alkalisch gestellt, wobei das Hexaamin **6b** als oranger Feststoff anfällt: 38 mg (92.7%), $F_p > 350^\circ\text{C}$, Zers. ab 200°C . $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten liegen vor. Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) deuten auf den Einschluß von 2 mol Wasser pro mol **6b** hin.

Eingegangen am 18. April,
veränderte Fassung am 27. Juni 1988 [Z 2709]

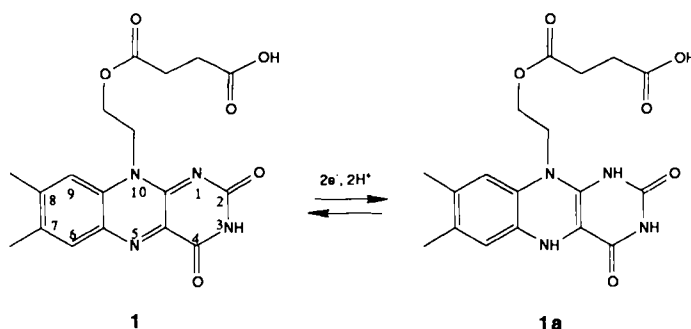
- [1] a) S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* 121 (1984) 67; b) K. H. Neumann, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 520.
- [2] G. Kämpf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 255.
- [3] a) H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* 88 (1955) 1390; b) K. Odashima, A. Itai, Y. Ititaka, K. Koga, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 4478; c) H.-J. Schneider, R. Busch, *Chem. Ber.* 119 (1986) 747.
- [4] Für alle Verbindungen liegen $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten (außer für **6a**) und korrekte Elementaranalysen (außer für **1b**) vor.
- [5] a) L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 1; b) B. K. Vriesema, J. Butler, R. M. Kellog, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 110; c) B. Klierer, L. Rossa, F. Vögtle, *Kontakte (Merck)* 1984 (1), 3; d) K. Meurer, F. Lupertz, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4433.
- [6] P. Ruggli, E. Leupin, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1845.
- [7] N. Hatanaka, N. Watanabe, M. Matsumoto, *Heterocycles* 24 (1986) 1987.
- [8] Y. Takata, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 71 (1951) 1474.
- [9] a) J. Griffiths, *Chem. Soc. Rev.* 1 (1972) 481, zit. Lit.; b) H. Rau, *Angew. Chem.* 85 (1973) 248; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 224, zit. Lit.
- [10] G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 3528.
- [11] a) H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 (1971) 1343; b) H. Bisle, H. Rau, *Chem. Phys. Lett.* 31 (1975) 264; c) H. Bisle, M. Römer, H. Rau, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 80 (1976) 301; d) E. R. Talaty, J. C. Fargo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1967, 65; e) N. Nishimura, T. Sueyoshi, H. Yamanaka, E. Imai, S. Yamamoto, S. Hasegawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 49 (1976) 1381; f) H. Görmér, H. Gruen, D. Schulte-Frohlinde, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3031.
- [12] Zur Klärung dieser Frage werden zeitaufgelöste spektroskopische Messungen durchgeführt. Vgl. auch G. Hallas, R. Marsden, J. D. Hepworth, D. Mason, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 123; G. Wettermark, M. E. Langmuir, D. G. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 476.
- [13] Die unvollständige thermische Reisomerisierung der isolierten Isomere von **6b** führt jeweils zur theoretisch möglichen Höchstzahl an Isomeren: (Z,Z,Z)-**6b**: vier; (E,Z,Z)-**6b**: drei; (E,E,Z)-**6b**: zwei.
- [14] Flash-Kieselgel, Dichlormethan/Aceton 20:1, Raumtemperatur, Rotlicht.
- [15] a) G. S. Hartley, R. J. W. Le Fèvre, *J. Chem. Soc.* 1939, 531; b) A. H. Cook, D. G. Jones, *ibid.* 1953, 1309; c) U. Funke, H.-F. Grützmaier, *Tetrahedron* 43 (1987) 3787.
- [16] Die Konzentrationen der chromatographisch isolierten Konfigurationsisomere wurden anhand eines pseudoisobestischen Punktes ihrer UV-Spektren angenähert. Die angegebenen ϵ -Werte sind somit untere Grenzen.
- [17] Zu einer 10proz. Lösung von Polycarbonat in Tetrahydrofuran werden unter Rühren 5–10 μmol **4b** gegeben. Die Lösung wird in eine Petri-Schale gegossen, und das Lösungsmittel wird bei 55°C abgedampft. Die so entstandenen Filme werden mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 313\text{ nm}$ und $\lambda = 436\text{ nm}$ bestrahlt.
- [18] a) H. Rau, *J. Photochem.* 26 (1984) 221; b) H. Rau, E. Lüddecke, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1616.
- [19] a) D. J. Cram, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1039; b) E. Weber, F. Vögtle, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 1149; c) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89; d) F. P. Schmidchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 36 (1988) 8; e) F. Diederich, *Angew. Chem.* 100 (1988) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 372.

Eine über Antikörper gesteuerte Redoxreaktion**

Von Kevan M. Shokat, Christian H. Leumann,
Renee Sugawara und Peter G. Schultz*

Die Entdeckung monoklonaler Antikörper ermöglicht die Erzeugung hochselektiver Rezeptoren für eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher Liganden^[1]. In jüngster Zeit ist die hohe Bindungsaffinität und -spezifität von Antikörper-Bindungsstellen genutzt worden, um selektive Katalysatoren für Acyl-Transferreaktionen^[2] sowie C-C-Verknüpfungs-^[3] und -Fragmentierungsreaktionen^[4] zu entwickeln. Wir berichten hier, wie man mit Antikörper-Bindungsstellen die Thermodynamik von Redoxreaktionen beeinflussen kann. Die Veränderung der Flavin-Redoxpotentiale durch Bindung an Antikörper ist ein erster Schritt zur Entwicklung von Antikörpern zu katalytischen stereoselektiven Reduktionen mit Hilfe von Cofaktoren.

Die oxidierte Form des Flavins **1** unterscheidet sich in ihrer Konformation und ihren elektronischen Eigenschaften erheblich vom reduzierten 1,5-Dihydro-Derivat **1a**^[5]. Durch die Zweielektronen-Übertragung wird das Dipolmoment um 40% verringert, und aus N^1 wird eine als H-Donor geeignete NH-Gruppe^[6]. Der $\text{p}K_a$ -Wert von $\text{N}^1\text{-H}$ beträgt 6.5, so daß **1a** in neutraler Lösung vorwiegend als Anion vorliegt. Das reduzierte Flavin **1a** hat eine entlang der $\text{N}^5\text{-N}^{10}$ -Achse gekrümmte Konformation, während die oxidierte Form **1** planar ist (die errechnete Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen ist jedoch mit $1\text{--}2\text{ kcal mol}^{-1}$ gering)^[6]. Aufgrund dieser strukturellen Unterschiede sollten spezifische Antikörper für oxidiertes Flavin **1** dieses sehr viel besser binden als die reduzierte Form. Die unterschiedliche Stabilisierung von oxidiertem und reduziertem Flavin bei Bindung an den Antikörper (Ig) sollte dann dazu führen, daß der Ig·**1a**-Komplex stärker reduzierend wirkt als das freie Flavin **1a**.



Die Periodat-Oxidation von Riboflavin ergab 10-(Formylmethyl)riboflavin, welches nach Natriumborhydrid-Reduktion mit Bernsteinsäureanhydrid zur Säure **1**^[14] reagierte. Gegen dieses Hapten **1** wurden – nach Bindung an

[*] Prof. P. G. Schultz, K. M. Shokat
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. C. H. Leumann
Institut für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum
Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Dr. R. Sugawara
IGEN Incorporated
Rockville, MD 20852 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. S. Department of Energy, Projekt C87-101226 (P. G. S.), und vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (C. H. L.) unterstützt. Wir danken Dr. W. McIntire und Dr. T. Singer für hilfreiche Beiträge zu dieser Arbeit.

die Trägerproteine Rinderserumalbumin und Schnecken-Hämocyanin mit wasserlöslichem Carbodiimid^[7] – wie beschrieben Antikörper erzeugt^[8]. Es wurden sechs Klone erhalten, die durch Protein-A-Chromatographie von Maus-Ascites gereinigt wurden^[9]. Die Einheitlichkeit dieser Klone konnte durch Gelelektrophorese an Natriumdodecylsulfat-Polyacrylamid und Anfärbung mit Coomassie-Blau nachgewiesen werden^[10].

Die Bindungskonstante des Flavins **1** an einen der monoklonalen Antikörper wurde durch Fluoreszenzlöschung bestimmt^[11] (durch Bindung an den Antikörper wird die Fluoreszenz des Flavins vollständig gelöscht). Die Dissoziationskonstanten für den Antikörper-Ligand-Komplex betragen $8 \cdot 10^{-9}$ M für **1** und $6 \cdot 10^{-8}$ M für Riboflavin^[12]. Das UV-Spektrum von antikörpergebundenem **1** zeigte eine bathochrome Verschiebung um 15 nm (von 443 nach 458 nm) und eine Schulter bei 482 nm; das Maximum bei 375 nm war dagegen nicht merklich verschoben. Diese Veränderungen der Spektren weisen auf Wechselwirkungen des Flavins mit aromatischen Aminosäureseitenketten in der Antikörper-Bindungsstelle hin^[13].

Die Reduktionspotentiale wurden in entgastem Lösung unter Argon durch Titration mit Dithionit in Gegenwart von redoxaktiven Farbstoffen gemessen^[13]. So ließ sich der Antikörper-Flavin-Komplex durch Dithionit-Titration in Gegenwart von Benzylviologen ($E_m(\text{Farbst.}) = -358$ mV) reduzieren (Abb. 1). Die Reduktion des Benzyl-

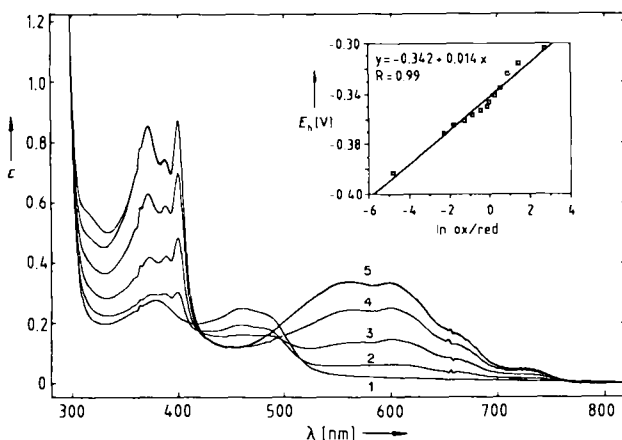


Abb. 1. Dithionit-Titration von antikörpergebundenem Flavin **1** in Gegenwart von Benzylviologen unter Luftausschluß (Dithionit (5 mM), **1** (30 µM), Antikörper (31 µM), Benzylviologen (30 µM), 0.1 M Phosphatlösung, pH = 7.0). 1: oxidiertes **1** und oxidiertes Benzylviologen; 2-4: teilweise reduziertes Flavin **1** und teilweise reduziertes Benzylviologen nach Zugabe von 0.5, 1.0 und 1.5 Äquivalenten Dithionit; 5: vollständig reduziertes Flavin **1** und vollständig reduziertes Benzylviologen nach Zugabe von 2.0 Äquivalenten Dithionit. Die Antikörper-Konzentration (Ig) wurde mit Hilfe der Absorption bei 280 nm über die Formel $E_{1cm}^{0.1\%} = 1.37$ bestimmt [2b]. Diagramm oben rechts: E_h [V] gegen $\ln([1]_{ox}/[1]_{red})$.

viologens bewirkt einen Anstieg der Absorption bei 598 nm; in diesem Bereich absorbiert Flavin nicht. Das Reduktionspotential des gebundenen Flavins ließ sich über den Abfall der Absorption bei 440 nm berechnen. Über die Nernst-Gleichung

$$E_h = E_m(\text{Farbst.}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[\text{Farbst.}_{ox}]}{[\text{Farbst.}_{red}]} \right)$$

kann das Potential direkt bestimmt werden, und durch Auftragung von E_h gegen $\ln([Flavin]_{ox}/[Flavin]_{red})$ erhält man $E_m(1 \cdot \text{Ig})$ (kleines Diagramm in Abb. 1). Das Reduk-

tionspotential des antikörpergebundenen Flavins wurde auf diese Weise zu -342 mV bestimmt; es liegt damit um 136 mV niedriger als das Reduktionspotential des ungebundenen Flavins ($E_m(1) = -206$ mV). Bei der Dithionit-Reduktion des Antikörper-Flavin-Komplexes in Abwesenheit von Benzylviologen wurden keine Absorptionsbanden beobachtet, die vom protonierten blauen ($\lambda_{max} = 570$ nm) oder deprotonierten roten ($\lambda_{max} = 480$ nm) Semichinon-Radikal herrühren könnten. Durch thermodynamische Berechnungen ließ sich die Dissoziationskonstante für den Antikörper-Dihydroflavin-Komplex zu $3 \cdot 10^{-4}$ M berechnen, d.h. der Antikörper bindet das oxidierte Flavin um mehr als fünf Größenordnungen stärker als das reduzierte.

Da der Antikörper-Flavin-Komplex stärker reduzierend wirkt als das freie Flavin, ist zu erwarten, daß Verbindungen mit Reduktionspotentialen zwischen -206 und -342 mV zwar durch den Antikörper-Flavin-Komplex, nicht jedoch durch das freie, gelöste Flavin **1a** reduziert werden. Um dies zu beweisen, haben wir die Reduktion des Farbstoffs Safranin T ($E_m(\text{Farbst.}) = -289$ mV, siehe Abb. 2) untersucht. Der Antikörper-Flavin-Komplex wurde zunächst mit der stöchiometrischen Menge Dithionit reduziert, dann wurde nach und nach die entsprechende Menge an Safranin T zugesetzt. Es konnte eine schnelle Oxidation des Ig·**1a**-Komplexes beobachtet werden (Anstieg der Absorptionen bei 375 und 458 nm), während keine Absorptionsbanden für oxidiertes Safranin T (510 nm) mehr nachgewiesen werden konnten. Das heißt, antikörpergebundenes **1a** ist tatsächlich in der Lage, Safranin T zu reduzieren (siehe Abb. 2). Im Anschluß an die vollständige Oxidation des Flavins wurde Sauerstoff zugesetzt, um Safranin T zu oxidieren (Abb. 2, Kurve 4). Wie erwartet, ist dagegen die Reduktionskraft des freien Flavins **1a** nicht ausreichend, um Safranin T zu reduzieren.

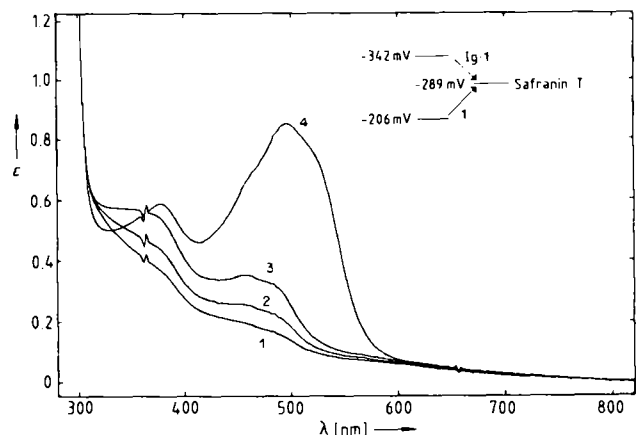
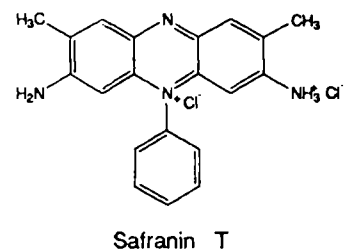


Abb. 2. Zugabe von Safranin T zu reduziertem, antikörpergebundenem Flavin **1** (Safranin T (6 mM), **1** (30 µM), Antikörper (31 µM), gleiche Reaktionsbedingungen wie bei Abb. 1 angegeben). 1: Reduziertes Flavin **1**; 2-3: teilweise oxidiertes Flavin **1** nach Zugabe von 0.3 und 0.8 Äquivalenten Safranin T; 4: nach Zugabe von Sauerstoff.

Durch Bindung an einen Antikörper konnte also das Reduktionspotential des Flavins 1 verändert werden; der Grund ist die weit bessere Bindung des oxidierten Flavins gegenüber dem Dihydroflavin. Mit dem Antikörper-Flavin-Komplex sind Redoxprozesse zugänglich, die mit freiem Flavin nicht ablaufen. Die zusätzliche Einführung von Substrat-Bindungsstellen in solche Antikörper sollte es ermöglichen, sie als Katalysatoren für stereoselektive Reduktionen zu verwenden.

Eingegangen am 26. April,
veränderte Fassung am 7. Juni 1988 [Z 2724]

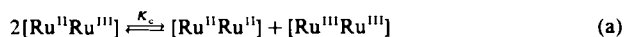
- [1] D. Pressman, A. Grossberg: *The Structural Basis of Antibody Specificity*. Benjamin, New York 1968.
- [2] a) S. Pollack, J. Jacobs, P. G. Schultz, *Science (Washington)* 234 (1986) 1570; b) A. Tramantano, K. Janda, R. A. Lerner, *ibid.* 1566; c) J. Jacobs, P. G. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2174; d) A. Napper, S. J. Benkovic, A. Tramantano, R. A. Lerner, *Science (Washington)* 237 (1987) 1041.
- [3] P. G. Schultz, D. Y. Jackson, J. W. Jacobs, R. Sugawara, S. H. Reich, P. A. Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] P. G. Schultz, *Science (Washington)* 240 (1988) 426.
- [5] a) F. Müller, *Top. Curr. Chem.* 108 (1983) 71; b) V. Massey, P. Hemmerich, *Biochem. Soc. Trans.* 8 (1980) 246.
- [6] L. H. Hall, M. L. Bowers, C. N. Durfor, *Biochemistry* 26 (1987) 7401.
- [7] B. Erlanger, *Methods Enzymol.* 70 (1980) 85.
- [8] a) B. Hurn, S. Chantler, *Methods Enzymol.* 70 (1980) 104; b) R. Sugawara, C. Prato, J. Sippel, *Infect. Immun.* 42 (1983) 863; c) E. Engvall, J. Perlmann, *J. Immunol.* 109 (1972) 129.
- [9] G. Kornvall, H. Grey, R. Williams, *J. Immunol.* 105 (1970) 1116.
- [10] V. Laemmli, *Nature (London)* 227 (1970) 680.
- [11] M. Nishikimi, Y. Kyodoku, *J. Biochem.* 73 (1973) 1233.
- [12] Flavinbindende Antikörper wurden schon früher isoliert: a) M. Y. Chang, F. K. Friedman, S. Beychok, J. S. Shyong, E. F. Osserman, *Biochemistry* 20 (1981) 2916; b) M. J. Barber, D. C. Eichler, L. P. Solomonson, B. A. Ackrell, *Biochem. J.* 242 (1987) 89.
- [13] a) D. Edmondson, T. Singer, *J. Biol. Chem.* 248 (1973) 8144; b) B. Burleigh, G. Foust, C. Williams, *Anal. Biochem.* 27 (1969) 536.
- [14] 1: $F_p = 194\text{--}198^\circ\text{C}$; UV/VIS (0.1 N NaOH): $\lambda(\lg \epsilon) = 269$ (4.71), 355 (4.25), 450 nm (4.26); $^1\text{H-NMR}$ (D_2O /Dimethylsulfoxid): $\delta = 2.09$ (t, 2 H, $J = 11$ Hz), 2.23 (t, 2 H, $J = 4$ Hz), 2.35 (s, 3 H), 2.42 (s, 3 H), 4.37 (t, 2 H), 4.80 (t, 2 H), 7.83 (s, 2 H), 11.35 (br. s, 1 H); FAB⁺-MS (Hochauflösung): 387.1305 ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6$, MH^+).

Ein stabiles Bis(chelat)-Analogon des Creutz-Taube-Ions**

Von Wolfgang Kaim*, Volker Kasack, Herbert Binder, Eberhard Roth und Jeanne Jordanov

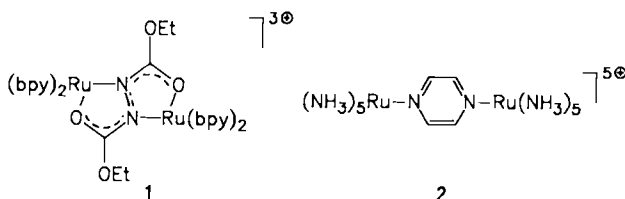
Die Elektronenstruktur des gemischtvalenten ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$) „Creutz-Taube-Ions“ 2 ist seit seiner Isolierung vor 20 Jahren^[1] Gegenstand zahlreicher theoretischer und experimenteller Untersuchungen^[2–4]. Kontrovers diskutiert werden vor allem das Ausmaß der (De-)Lokalisation zwischen den Metallzentren ($\text{Ru}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{III}}$ oder $\text{Ru}^{2.5}\text{Ru}^{2.5}$) und die Rolle des Brückenliganden^[2,4]. Während mit Rutheniumammin-Komplexfragmenten in protischen Lösungsmitteln auch eindeutig delokalisierte Gemischtvalent-Komplexe der Klasse III-A beschrieben wurden^[2], konnten mit den weitverbreiteten und redoxkatalytisch wichtigen

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^n$ -Fragmenten^[5] bis vor kurzem nur Gemischtvalent-Verbindungen mit niedriger Stabilität gegenüber Disproportionierung erhalten werden ($K_c < 10^3$)^[6].



Erst kürzlich haben wir Verbindungen dieser Komplexfragmente vorstellen können, die aufgrund starker Ligand-Metall-Wechselwirkung große Komproportionierungskonstanten K_c aufweisen^[7]; allerdings konnten die gemischtvalenten Stufen aufgrund stark anodischer Verschiebung der Metall-Oxidationspotentiale nicht isoliert werden. Immerhin werden die Komplexe durch den Übergang von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+/3+}$ in aprotischen Medien löslich, so daß komplizierende Säure-Base-Gleichgewichte und Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen vermeidbar sind.

Bei Versuchen, durch Verwendung von reduzierten Formen sehr π -elektronenarmer Bis(chelat)-Liganden stabile, möglichst delokalisierte Bis(chelat)-Analoge des Creutz-Taube-Ions darzustellen, haben wir mit reinen N-Systemen^[8a] oder auch mit *o*- und *p*-semichinoiden Liganden^[9] statt gemischtvalenter Zweikernkomplexe nur stabile ligandzentrierte, d.h. Radikalanionen enthaltende Zwischenstufen^[10a] charakterisieren können. Wir berichten hier über einen paramagnetischen Zweikernkomplex 1 mit weitgehend reduziertem Azodicarbonsäurediethylester(adc)-Brückenliganden, der sich den spektroskopischen Messungen zufolge als erstes isolierbares Bis(chelat)-Analogon des Creutz-Taube-Ions 2 formulieren läßt.



Komplex 1 wird direkt durch Umsetzung des Brückenliganden mit *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ in 1,2-Dichlorethan (DCE) erhalten; die benachbarten Oxidationsstufen sind durch Reduktion mit Zn bzw. Oxidation mit Ag^+ zugänglich. Wegen der Stereogenität der beiden äquivalenten Metallzentren ist mit dem Entstehen von *meso*/DL-Diastereomeren zu rechnen^[7,9c]; ein Effekt dieser Isomerie auf die hier diskutierten spektroskopischen Daten ist jedoch nicht erkennbar.

Cyclovoltammetrie in DCE/0.1 M Bu_4NClO_4 zeigt zwei reversible Stufen bei +0.38 und +0.89 V gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE), die Komproportionierungskonstante K_c (a) für die Zwischenstufe 1 beträgt damit $4.4 \cdot 10^8$ (vgl. $K_c = 4 \cdot 10^6$ für 2^[1,2]). Dieser hohe Wert begünstigt die Isolierung der paramagnetischen Stufe 1 und steht im übrigen in Einklang^[7] mit den großen Molekülorbital(MO)-Koeffizienten an N und O im niedrigsten unbesetzten MO (LUMO) von Azodicarbonsäure-Derivaten^[9c].

Im Gegensatz zu zahlreichen ein- und zweikernigen Radikalanion-Komplexen des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Fragments^[8,9] zeigt die paramagnetische Zwischenstufe 1 weder bei Raumtemperatur noch bei 77 K ein EPR-Spektrum; erst unterhalb von etwa 50 K wird ein rhombisches Signal ohne Hyperfeinstruktur beobachtbar (Abb. 1). Sehr rasche Relaxation ist kennzeichnend für metallzentrierte paramagnetische Übergangsmetallkomplexe^[3,10] [Gl. (b) A]. Es können hierfür jedoch auch nahe benachbart liegende angeregte

[*] Prof. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. V. Kasack, Prof. Dr. H. Binder
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80
Dr. J. Jordanov, Dipl.-Chem. E. Roth
Département de Recherche Fondamentale,
Centre d'Etudes Nucléaires
85X, F-38041 Grenoble Cedex (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk, der Flughafen Frankfurt am Main AG und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Degussa AG für Chemikalienspenden sowie Prof. Dr. H. Elias und Dr. K. J. Wannowius (Darmstadt) für die Möglichkeit zu NMR-Absorptionsmessungen.