

ren^[11]; Koexistenz heißt in diesem Zusammenhang, daß die effizienteste Matrize die weniger effizienten Matrizen nicht vollständig verdrängen kann. Wir stimmen Szathmary zu, wenn er behauptet^[11], daß der hier beschriebene Wachstumstyp – historisch gesehen – dem exponentiellen Wachstum in einer RNA-Welt vorausgegangen sein muß: er ermöglicht eine autokatalytische Verstärkung bei gleichzeitigem Erhalt einer Vielfalt von „Sequenzmodulen“, wie sie zum Aufbau komplexer, funktioneller Moleküle, z. B. Ribozyme, unbedingt erforderlich erscheint. Mit der richtigen „Chemie“ ausgerüstet, zeichnen sich Minimalmodelle für Selektion und/oder Koexistenz selbstreplizierender Oligonucleotid-Derivate nunmehr am Horizont der Bioorganischen Chemie ab.

Eingegangen am 10. Oktober 1990 [Z 4237]

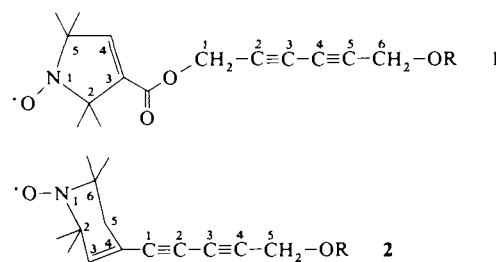
- [1] Übersichten: a) L. E. Orgel, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 7 (1987) 9–16; b) G. F. Joyce, *ibid.* 7 (1987) 41–51; c) G. F. Joyce, *Nature (London)* 338 (1989) 217–224; d) G. von Kiedrowski in *Verband der Chemischen Industrie (Hrsg.): 40 Jahre Fonds der Chemischen Industrie*, VCI-Selbstverlag, Frankfurt am Main 1990, S. 197–218.
- [2] G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* 98 (1986) 932–934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 932–935.
- [3] Die als Quadratwurzelgesetz bezeichnete Gleichung $dc_T/dt = ac_T^{1/2} + b$ beschreibt die Anfangsgeschwindigkeit der Matrizensynthese als Summe eines autokatalytischen ($ac_T^{1/2}$) und eines nicht-autokatalytischen (b) Geschwindigkeitsanteils. Aus der Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Quadratwurzeln aus den Matrizenanfangskonzentrationen c_T gehen die Parameter a und b als Steigung bzw. als Ordinatenabschnitt hervor. Diese Parameter werden in [1 b] mit K_a und K_b , in [2] mit k_a und k_b und in [5] mit α und β bezeichnet. Sie dürfen nicht mit den hier verwendeten zusammengesetzten Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b verwechselt werden, wenngleich sie im Spezialfall einer vollständigen Aktivierung der Phosphatkomponente mit diesen Größen wie folgt zusammenhängen: $a = k_a c_A c_B$, $b = k_b c_A c_B$.
- [4] G. von Kiedrowski, B. Wlotzka, J. Helbing, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1259–1261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1235–1237.
- [5] W. S. Zielinski, L. E. Orgel, *Nature (London)* 327 (1987) 346–347.
- [6] T. Tjivikua, P. Ballister, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1249–1250.
- [7] J. Helbing, *Dissertation*, Universität Göttingen 1990.
- [8] M. Matzen, G. von Kiedrowski, unveröffentlicht.
- [9] Ergebnisse aus NMR-Titrationsstudien [6] legen nahe, daß im Rebekischen System der Komplex **M** stabiler als der Duplex **D** ist (siehe Abb. 2): $K_2 = 630 \text{ M}^{-1}$, $K_1 = 3600 \text{ M}^{-1}$ (der letztgenannte Wert entzieht sich einer direkten Messung und wurde von den Autoren geschätzt) [6]. In diesem Fall wäre das Quadratwurzelmodell nicht mehr anwendbar und das Rebekische System entspräche eher einem exponentiellen Replikator (Reaktionsordnung des Autokatalysators näher an 1 als an 1/2). Ersetzt man in Gleichung (a) den Exponenten 1/2 jedoch gegen 1, so liefert die nichtlineare Regression eine signifikant schlechtere Anpassung, wobei zu bemerken ist, daß die Stufung in der Kurvenschar nicht den gemessenen Verhältnissen entspricht. Für dieses exponentielle Modell ($\exp(-k_d t)$) entfällt betragen die Regressionskoeffizienten: $k_a = 2.02 \pm 0.08 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_b = (2.22 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$; die Fehlerquadratsumme liegt mit $S = 1.73 \times 10^{-8} \text{ M}^2$ um den Faktor 6.6 höher als im Quadratwurzelmodell.
- [10] M. Eigen, P. Schuster: *The Hypercycle. A Principle of Natural Self-Organization*, Springer, Berlin 1979, S. 12.
- [11] E. Szathmary, *J. Theor. Biol.* 138 (1989) 55–58.

Synthese und Charakterisierung von Radikal-substituierten Diacetylen-Derivaten**

Von Douglas W. Wiley*, Joseph C. Calabrese, Richard L. Harlow und Joel S. Miller

Zur Herstellung polymerer Ferromagnete wurden einige diradikalische Di-*N*-Oxid-diacetylene synthetisiert, da Di-

acetylene in der Regel so kristallisieren, daß topochemische Polymerisationen möglich sind^[1]. Obwohl mehrere polymorphe Verbindungen charakterisiert wurden, kristallisierte keine mit parallelen und nahe beieinanderliegenden $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ -Fragmenten, was für die topochemische Polymerisation im Einkristall notwendig wäre^[2]. Aufgrund unseres Interesses an ferromagnetischen molekularen Materialien^[3], haben wir nun 3-(6-Hydroxyhexa-2,4-diinylloxycarbonyl)-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-dihydropyrryl-1-oxid **1a** und 4-(5-Hydroxypenta-1,3-diinyl)-2,2,6,6-tetramethyl-1,2,5,6-tetrahydropyridyl-1-oxid **2a** sowie die entsprechenden *p*-Toluolsulfonate **1b/2b**, *p*-Methoxybenzolsulfonate **1c/2c** und *n*-Butoxycarbonylmethylcarbamoyl-Derivate **1d/2d** hergestellt. Bei symmetrischen Diacetylenen mit diesen Substituenten sowie bei den unsubstituierten Alkoholen findet die topochemische Polymerisation im Kristall leicht statt^[1]. Es war deshalb zu hoffen, daß die unsymmetrischen Diacetylene **1** und **2** geeignete Kristallpackungen aufweisen. Leider kristallisierten nur die beiden Alkohole; **1b–d** wurden als reine Öle erhalten, **2b–d** sind bei Raumtemperatur instabil.



a, R = H; **b**, R = $\text{OSO}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$; **c**, R = $\text{OSO}_2\text{-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$; **d**, R = $\text{CONHCH}_2\text{CO}_2n\text{Bu}$

1a wurde durch Kondensation von Hexa-2,4-diin-1,6-diol mit 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-dihydropyrryl-1-oxid synthetisiert^[4a], während **2a** durch oxidative Kupplung von 4-Ethynyl-2,2,6,6-tetra-methyl-1,2,5,6-tetrahydropyridyl-1-oxid und Propargylalkohol hergestellt wurde^[4b]. Die Derivate wurden durch Umsetzung von **1a** und **2a** mit den entsprechenden Sulfonylchloriden bzw. mit *n*-Butylisocyanatacetat erhalten.

Nach Röntgenstrukturanalysen sind die Bindungslängen von **1a**^[5] und **2a**^[6] normal. Die $\text{C}\equiv\text{C}$ - und $\text{CC}-\text{CC}$ -Abstände betragen 1.183 bzw. 1.382 Å für **1a** und 1.191 bzw. 1.396 Å für **2a**. Im festen Zustand liegt **1a** als Kopf-Schwanz-Dimer vor, das über Wasserstoffbrücken ($\text{NO}\cdots\text{HO}$ -Abstand: 1.84 (5) Å) verbunden ist. Diese Wasserstoffbrücken verknüpfen die Moleküle zu Ketten mit gleichmäßig ausgerichteten Hexadiingruppen. Jedoch ist der Abstand zwischen den Hexadiingruppen relativ groß, und im besten Fall ergeben sich Paarungen mit einem Abstand von ca. 4.27 Å – zu groß für eine topochemische Polymerisation. Auch **2a** zeigt im Kristall eine starke Kopf-Schwanz-Wasserstoffbrückenbindung [$\text{NO}\cdots\text{O} = 2.726(2)$ Å und $\text{NO}\cdots\text{HO} = 1.862(35)$ Å], die die Moleküle parallel ausrichtet. Die Moleküle sind so gestapelt, daß die Tetrahydropyridylringe leicht gegeneinander verschoben und die Zentren zweier direkt benachbarter Diacetylengruppen 5.8 Å voneinander entfernt sind. Der Winkel, den jeder stabförmige Diacetylenrest mit dem Diacetylen-Diacetylen-Vektor bildet, beträgt 41.9°. Als günstig für topochemische Polymerisationen wurde von Baughman und Chance^[8] eine Vektorlänge von 4.4 bis 5.4 Å und ein Winkel zwischen dem stabförmigen Diacetylenrest und dem Vektor von 39 bis 58° beschrieben. Somit würden, selbst wenn der kürzeste Abstand zwischen den endständigen Kohlenstoffatomen der beiden Stäbe nur 3.90 Å beträgt – was nahe genug für eine Bindungsbildung wäre –, die Veränderungen innerhalb der Kristallpackung zu starken Änderungen

[*] Dr. D. W. Wiley, Dr. J. C. Calabrese, Dr. R. L. Harlow, Dr. J. S. Miller
Central Research & Development
Experimental Station E 328
Du Pont
P. O. Box 80328, Wilmington, DE 19880-0328 (USA)

[**] Veröffentlichung Nr. 5674. – Wir danken F. E. Barney, A. P. Berry, W. J. Marshall, R. S. McLean und H. Williams für ihre Hilfe bei dieser Arbeit.

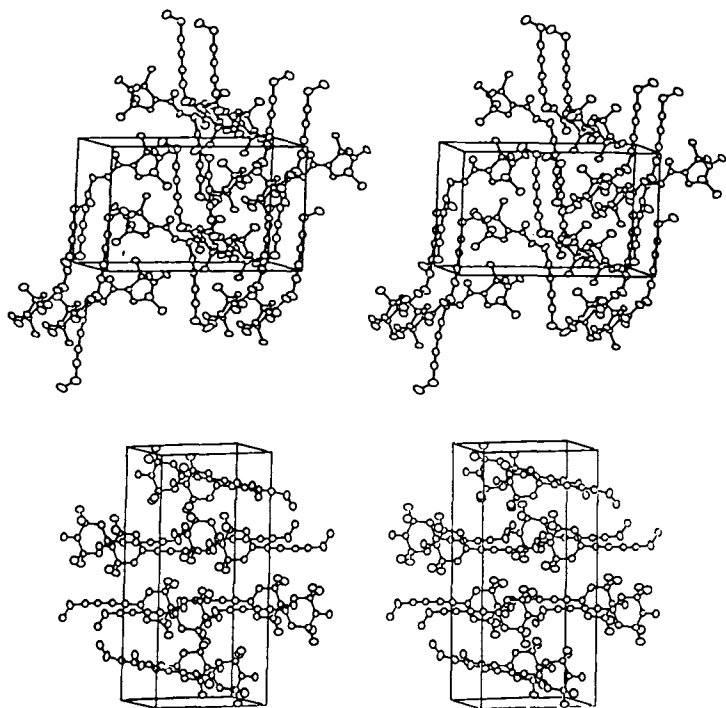


Abb. 1. Oben: Stereobild einer Elementarzelle von 1. Unten: Stereobild einer Elementarzelle von 2.

gen der Gitterenergie führen und eine leichte Polymerisation ausschließen. Es überraschte deshalb nicht, daß weder bei **1a** noch bei **2a** durch Bestrahlung mit Elektronen eine Veränderung des Aussehens oder des magnetischen Momentes induziert werden konnte.

Die magnetischen Suszeptibilitäten von **1a–d** und **2a** gehorchen zwischen 3 und 300 K der Curie-Weiß-Gleichung $\chi_M = C/(T - \theta)$ mit effektiven magnetischen Momenten von 1.72 bis 1.77 μ_B und θ -Werten von -0.26 bis -5.77 K; dies ist in Übereinstimmung mit einem ungepaarten Elektron ($S = 1/2$) pro Molekül. **2b–d** zersetzten sich langsam bei Raumtemperatur und ergaben schlechte Elementaranalysen und geringere magnetische Momente. Die EPR-Spektren von festen **1a** und **2a** bei 294 K enthalten jeweils nur eine Linie bei 2.011 bzw. 2.069 G mit $\Delta H_{pp} = 15$ bzw. 32 G. In sauerstofffreiem Toluol zeigen alle Verbindungen die erwartete Aufspaltung in drei Linien mit Zentrum bei 2.011 G ($\Delta H = 14.5 \pm 1$ G).

Experimentelles

1a: Eine THF-Lösung von 3-Carboxy-2,2,5,5-tetramethyl-2,5-dihydropyrrol-1-oxid und Hexa-2,4-dien-1,6-diol wurde mit Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von 4-Dimethylaminopyridin als Katalysator bei 22 °C ca 15 h gerührt. Anschließend wurde Dicyclohexylharnstoff abfiltriert und THF abdestilliert. Der Rückstand, bestehend aus dem Monoester **1a** und dem entsprechenden Diester, wurde durch Chromatographie an Kieselgel getrennt. Flash-Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether:EtOAc (3:2) ergab reines **1a** (44%); zum Umkristallisieren wurde Hexan:EtOAc (4:1) benutzt.

2a: Eine Lösung von 4-Ethynyl-2,2,6,6-tetramethyl-1,2,5,6-tetrahydropyridyl-1-oxid und Propargylalkohol (1:4) wurde in Methanol:Pyridin (1:1) mit Kupferacetat 3 h bei 22 °C gerührt. Bei Verdünnen mit Wasser fiel unlösliches Kupplungsprodukt aus zwei Molekülen des Tetrahydropyridyl-1-oxids aus. Extraktion mit Ether, Einengen und Entfernen des Pyridins durch Zugabe von 2 N HCl ergab das Rohprodukt. Durch Flash-Chromatographie an Kieselgel mit CHCl_3 :EtOAc (9:1) wurden weiteres Dimer und andere Verunreinigungen abgetrennt. Umkristallisieren aus Hexan:EtOAc (4:1) ergab reines **2a** (Ausbeute: 35%).

Die Sulfonate **1b**, **c** und **2b**, **c** wurden durch langsame Zugabe von wäßrigem KOH zu kalten Lösungen von Alkohol und Sulfonylchlorid dargestellt. Die Carbamoylverbindungen **1d** und **2d** wurden durch Umsetzung von **1a** bzw. **2a** mit *N*-Butylisocyanat in THF mit Triethylamin als Katalysator (24 h bei 0 °C) erhalten. Mit Standardprozeduren wurde aufgearbeitet und gereinigt.

Eingegangen am 19. Oktober 1990 [Z 4245]

- [1] D. Bloor, R. R. Chance, *NATO ASI Ser. E* 102 (1985) (Polydiacetylenes).
- [2] a) Yu. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov, V. N. Spector, *Nature* 326 (1987) 370; A. L. Buchachenko, R. P. Shibaeva, L. P. Rozenberg, A. A. Ovchinnikov *Kim. Fiz.* 6 (1987) 773; D. J. Sandman, G. P. Hamill, M. Levinson, P. G. Rossoni, E. A. Yost, G. C. Papaefthymiou *MRS Symp. Proc.* 173 (1990) 567; J. S. Miller, D. T. Glatzhofer, R. Laversanne, S. Chittipeddi, P. Vaca, T. B. Brill, M. D. Timken, C. J. O'Connor, J. H. Zhang, J. C. Calabrese, A. J. Epstein *Chem. Mater.* 2 (1990); b) Y. Cao, P. Wang, Z. Hu, S. Ki, L. Zhang, J. Zhao *Solid State Commun.* 68 (1988) 817; *Synth. Met.* 27 (1988) B625; c) D. W. Wiley, J. C. Calabrese, J. S. Miller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 1523.
- [3] J. S. Miller, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3850; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Chem. Rev.* 88 (1988) 201.
- [4] a) **1a:** $T_f = 105.5 - 106.5$ °C; korrekte Elementaranalyse; das Massenspektrum zeigt einen Peak bei m/z 276 (M^+) sowie weitere intensive Peaks bei 246 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$) und 153. Thermogravimetrie (TGA) und Differential Scanning Calorimetry (DSC) (10 K pro min) zeigten keine Änderung an bis zum Schmelzpunkt von 107 °C. Danach ging eine leichte exotherme Reaktion einem endothermen Gewichtsverlust von 8–9% über einen Bereich von 160–190 °C voran. Bei 250–280 °C setzte eine schnellere Zersetzung ein mit einem Gewichtsverlust von insgesamt 50%, die bei 350 °C abgeschlossen war. b) **2a:** $T_f = 119.3 - 120.1$ °C. **2a** ist im festen Zustand vollkommen stabil, wird aber in organischen Lösungsmitteln dunkel und verliert seine für ein freies Radikal charakteristischen Eigenschaften. Korrekte Elementaranalyse; das Massenspektrum zeigt einen Peak bei m/z 232 (M^+) sowie einen bei 202 ($M^+ - \text{CH}_2\text{O}$). TGA und DSC (10 K pro min) zeigten keine Änderung bis zum Schmelzpunkt bei 117–121 °C. Danach trat eine scharfe exotherme Reaktion ein. Kleine Proben zeigten geringen Gewichtsverlust von 3–5% bis 170 °C, wogegen größere Proben bis zu 60% ihres Gewichtes auch bei einer niedrigeren Temperatur (140 °C) verloren. Dieses rührt von einem Herausspritzen des Materials aus dem Probenhalter her.
- [5] Ein Kristall mit den Abmessungen $0.25 \times 0.15 \times 0.36$ mm wurde aus MeOH/H₂O gezüchtet; orthorhombisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 19); $a = 8.217(2)$, $b = 10.465(2)$, $c = 17.119(2)$ Å; $V = 1472.1$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.247$ g cm⁻³; $\mu_{\text{Mo}} = 0.85$ cm⁻¹ bei -60 °C; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3923 Reflexe, Graphit-Monochromator MoK α -Strahlung. Die Struktur wurde unter Verwendung von 1285 Daten mit $I > 2\sigma(I)$ bis zur Konvergenz bei $R = 0.047$ und $R_w = 0.039$ verfeinert. Siehe auch [7].
- [6] Ein Kristall mit den Abmessungen $0.35 \times 0.21 \times 0.43$ mm wurde aus wäbrigem 40% MeOH gezüchtet; monoklin, $P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 5.784(2)$, $b = 22.158(3)$, $c = 10.541(3)$ Å; $\beta = 104.05(1)$ °; $V = 1310.5$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.177$ g cm⁻³; $\mu_{\text{Mo}} = 0.73$ cm⁻¹ bei -70 °C; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, 3249 Reflexe, Graphit-Monochromator, MoK α -Strahlung. Die Struktur wurde unter Verwendung von 1513 Daten mit $I > 3\sigma(I)$ bis zur Konvergenz bei $R = 0.050$ und $R_w = 0.051$ verfeinert. Siehe auch [7].
- [7] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] R. Baughman, R. R. Chance, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1985) 705.

Enantioselektive Protonierung eines einfachen Enols: Aminoalkohol-katalysierte Ketonbildung aus dem photochemisch erzeugten 2-Methylinden-3-ol**

Von Françoise Henin*, Jacques Muzart*, Jean-Pierre Pete, Anastase M'boungou-M'passi und Hermann Rau

In den vergangenen Jahren haben wir uns mit der asymmetrischen Protonierung von Dienolen beschäftigt, die in einer Norrish-Typ-II-Photoumlagerung aus α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen erzeugt werden^[1]. Beim von uns

[*] Dr. F. Henin, Dr. J. Muzart, Prof. Dr. J.-P. Pete, A. M'boungou-M'passi
Unité des Réarrangements Thermiques et Photochimiques
Associée au C. N. R. S.
Université de Reims Champagne-Ardenne
F-51062 Reims (Frankreich)

Prof. Dr. H. Rau
Fachgebiet Physikalische Chemie
Institut für Chemie der Universität Hohenheim
W-7000 Stuttgart 70

[**] Diese Arbeit wurde von der DRCI (Reisestipendien für F. H. und J. M.) gefördert. Wir danken A. Woll und B. Vogler für effiziente Mitarbeit.