

($\Delta\delta \leq 0.59$). Das Vorliegen zweier β -glycosidischer Bindungen in **4** und **7** ergibt sich aus den Dubletts bei $\delta = 4.6 - 5.1$ mit $J = 7.5 - 8$ Hz für 1-H und 1'-H. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Acetal- α,α -diglucosids **6** geben 1-H und 1'-H Signale bei $\delta = 5.41 - 5.52$ mit $J = 3.5$ Hz. Das Signal von 1"-H erscheint in den Spektren von **4**–**7** als Triplet bei $\delta = 4.64 - 5.05$ mit $J = 5.5 - 7.5$ Hz.

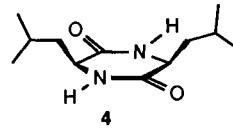
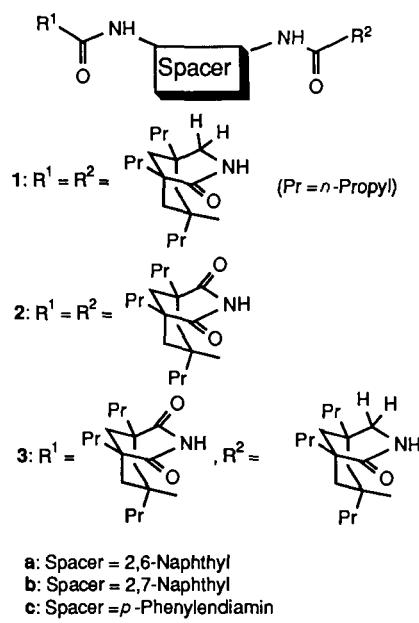
Ein eingegangen am 15. Februar 1991 [Z 4445]

CAS-Registry-Nummern:

1, 19126-95-5; **3a**, 66-25-1; **3b**, 75-07-0; **3c**, 78-84-2; **3d**, 630-19-3; **3e**, 104-53-0; **3f**, 100-52-7; **4a**, 133851-55-5; **4b**, 133851-56-6; **4c**, 133851-57-7; **4d**, 133851-58-8; **4e**, 133851-59-9; **4f**, 133851-60-2; **6a**, 133851-61-3; **7a**, 133851-62-4; **10**, 114828-10-3; Aceton, 67-64-1.

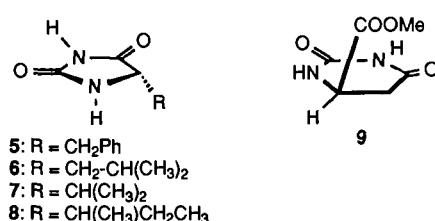
- [1] N. Sharon (Hrsg.): *Complex Carbohydrates, their Biochemistry, Biosynthesis and Functions*, Addison Wesley, Reading, MA, USA 1975; R. R. Schmidt, *Angew. Chem. 98* (1986) 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 212; H. Paulsen, *ibid. 94* (1982) 184 bzw. 21 (1982) 155.
- [2] J. Schurz, *Nachr. Chem. Tech. Lab. 36* (1988) 388; J. Daub, *ibid. 36* (1988) 896.
- [3] L. F. Tietze, *Angew. Chem. 95* (1983) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 22* (1983) 828.
- [4] T. Sato, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc. 112* (1990) 901; D. Schinzer, *Synthesis 1988*, 263; J. Zimmermann, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta 70* (1987) 1104; T. Mukaijama, M. Murakami, *Synthesis 1987*, 1043; A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett. 25* (1984) 3075; A. Mori, K. Ishihara, H. Yamamoto, *ibid. 27* (1986) 987; K. Maruoka, S. Nakai, M. Sakurai, H. Yamamoto, *Synthesis 1986*, 130; K. A. Nelson, E. A. Mash, *J. Org. Chem. 51* (1986) 2721; W. S. Johnson, C. A. Harbert, B. E. Ratcliffe, R. D. Stipanovic, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 6188.
- [5] Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von 315 mg (0.75 mmol) **1** und 108 μL (0.90 mmol) **3a** in 10 mL Dichlormethan werden unter Rühren unter Schutzgas und Feuchtigkeitsausschluß bei -78°C 28 μL (0.15 mmol) Trimethylsilyltriflat zugegeben. Nach 3 d bei -78°C wird die Reaktion durch Zugabe von 0.20 mL einer 1:1-Mischung von Ethanol/Triethylamin abgebrochen. Chromatographie an Kieselgel (*tert*-Butylmethylether/Petrolether 3:1) ergibt 239 mg (83 %) von **4a** als farblosen Schaum. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (t, $J = 6$ Hz, 3H; CH_3), 1.20–1.42 (m, 6H; 3"-H₂, 4"-H₂, 5"-H₂), 1.56–1.70 (m, 2H; 2"-H₂), 1.99, 2.00, 2.01, 2.03, 2.06, 2.09, 2.13 (7 s, 24 H; CH_3CO), 3.62–3.78 (m, 2H; 5-H, 5'-H), 4.08–4.34 (m, 4H, 6-H₂, 6'-H₂), 4.62 (d, $J = 8$ Hz, 1H; 1-H), 4.82 (d, $J = 8$ Hz, 1H; 1'-H), 4.92–5.30 (m, 7H; 2-H, 2'-H, 1"-H, 3-H, 3'-H, 4-H, 4'-H).
- [6] Für analoge Glycosidierungen, die zu acyclischen Acetal-monoglycosiden führen, siehe: L. F. Tietze, R. Fischer, *Angew. Chem. 93* (1981) 1002; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 696; *Tetrahedron Lett. 22* (1981) 3239. Verbindungen dieses Typs werden bei der Entwicklung selektiver Antitumormittel eingesetzt: L. F. Tietze in E. Borowski, D. Shugar (Hrsg.): *Molecular Aspects of Chemotherapy*, Pergamon, Oxford 1990, S. 55.
- [7] L. F. Tietze, R. Fischer, H.-J. Guder, *Synthesis 1982*, 946.

men zugrunde. Um diese Prozesse besser zu verstehen, wurden in den letzten Jahren viele „kleine“ abiotische Rezeptormoleküle zur enantioselektiven Komplexierung neutraler Substrate synthetisiert^[1]. Die Natur bietet mit dem Antibiotikum Vancomycin ein bekanntes Beispiel solcher relativ kleiner Wirtmoleküle. Dieser Makrocyclus verhindert die Synthese bakterieller Zellwände, indem er hochselektiv an die carboxyterminale Sequenz D-Alanyl-D-alanin der Peptidoglycan-Vorstufen bindet^[2].



Wir stellten kürzlich das synthetische Rezeptormolekül **1a** vor, dessen Enantiomere das cyclische Dipeptid Diketopiperazin **4** mit bemerkenswerter Enantioselektivität binden (Differenz von mehr als 2.5 kcal mol^{-1} in den relativen Bindungsaffinitäten)^[3]. Hier berichten wir über Bindungsstudien mit weiteren neutralen Substraten, und zwar den cyclischen L-Hydantoinen **5–8**, L-Hydroorotäuremethylester **9** und den linearen Dipeptiden **10–15**.

Die Hydantoinen **5–8** und der Hydroorotäuremethylester **9** werden durch das (+)- und (–)-Enantiomer des Dilac-



N-Cbz-A1-A2-NHBn (N-Cbz = *N*-Carbobenzoxy
Bn = Benzyl)

- 10:** A1 = Glycin; A2 = L-Leucin
- 11:** A1 = L-Leucin; A2 = Glycin
- 12:** A1 = L-Isoleucin; A2 = Glycin
- 13:** A1 = A2 = L-Isoleucin
- 14:** A1 = A2 = Glycin
- 15:** A1 = A2 = L-Alanin

Enantioselektive Komplexierung flexibler und starrer Substrate durch molekulare Erkennung**

Von Michael Famulok, Kyu-Sung Jeong,
Ghislain Deslongchamps und Julius Rebek, Jr.*

Den Wechselwirkungen chiraler Wirkstoffe mit ihren Rezeptoren liegen hoch enantioselektive Erkennungsmechanis-

[*] Prof. J. Rebek, Jr., Dr. M. Famulok^[+], Dr. K.-S. Jeong,

Dr. G. Deslongchamps^[+]

Department of Chemistry

Massachusetts Institute of Technology

Cambridge, MA 02139 (USA)

[+] Neue Adresse: Department of Molecular Biology

Wellman-9, Massachusetts General Hospital

Boston, MA 02114 (USA)

[+] Neue Adresse: Département de Chimie, Université Laval
Québec, QC, G1K 7P4 (Kanada)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der Hoechst Celanese gefördert. M. F. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Science-Foundation-Stipendium, G. D. dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada für ein Postdoktoranden-Stipendium.

tams **1b** komplexiert. Zur Komplexierung von Dipeptiden untersuchten wir die achiralen Diimide **2** und das chirale Imidlactam **3c**. Die Enantiomere von **3c** wurden an einer chiralen Pirkle-Säule^[4] getrennt. Die absolute Stereochemie der Rezeptor-Enantiomere (+)-**1b**, (-)-**1b**, (+)-**3c** und (-)-**3c** wurde nicht bestimmt. Assoziationskonstanten wurden durch ¹H-NMR Titrationen gemessen^[5]. Die Ergebnisse dieser Bindungsstudien zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Assoziationskonstanten [M^{-1}] und $\Delta\Delta G$ -Werte [$\Delta\Delta G = \Delta G(-)-\text{Enantiomer} - \Delta G(+)-\text{Enantiomer}$] für die Bindung des chiralen Rezeptors **1b** mit den Substraten **5–9** und **14** [a], der achiralen Rezeptoren **2b** mit **14**, **2c** mit **12** und **14** [a] und des chiralen Rezeptors **3c** mit **10–15**.

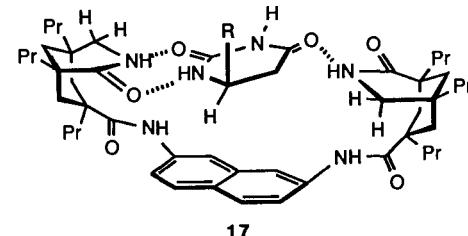
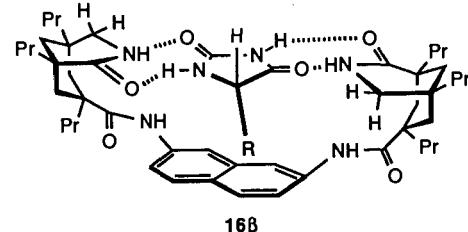
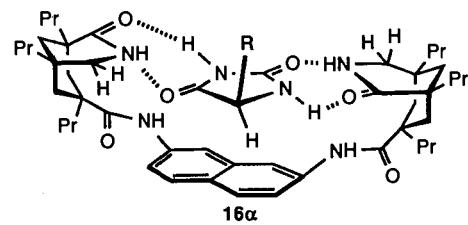
Substrat	Assoziationskonstanten $K_a [M^{-1}]$ von					$\Delta\Delta G$ [kcal mol ⁻¹]
	(-)- 1b	(+)- 1b	2b	2c	(-)- 3c	(+)- 3c
5	4800	1720				-0.6
6 [b]	1050	390				-0.6
7	7080	705				-1.4
8	7070	650				-1.4
9	380	2110				1.0
10			1672	1003		-0.3
11				4736	2340	-0.4
12			9000	4250	2320	-0.4
13				62	134	0.5
14	186 [a]	900	5900		2920 [a]	
15				320	405	0.2

[a] Mit dem achiralen **14** wurden die chiralen Rezeptoren **1b** und **3c** als Racemate eingesetzt. [b] Die niedrigen Assoziationskonstanten kommen daher, daß die CDCl_3 -Lösung 10% [D_2THF] enthielt.

Die Hydantoinen **5** und **6**, die sich von Phenylalanin und Leucin ableiten, binden an **1b** mit einer Differenz in den relativen Bindungsaaffinitäten von $-0.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ zugunsten von (-)-**1b**. Verzweigung am β -Kohlenstoffatom des Substrats, wie bei den aus Valin und Isoleucin erhaltenen Hydantoinen **7** und **8**, erhöht die Differenzierung der Enantiomere deutlich ($\Delta\Delta G = -1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). L-Hydroorotäuremethylester **9** bindet schwächer als die Hydantoinen (Tabelle 1). Mit $\Delta\Delta G = 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegen die relativen Bindungsaaffinitäten von **1b** mit **9** in der Größenordnung der Werte, wie sie auch bei der enantioselektiven Erkennung anderer neutraler Substrate beobachtet wurden^[11].

Diese Ergebnisse sind in Einklang mit dem in Schema 1 vorgeschlagenen Bindungsmodus. Im Komplex **16** können bis zu vier Wasserstoffbrücken zwischen den Substraten **5–8** und dem Rezeptor **1b** gebildet werden. Molecular-Modelling-Studien an **16** zeigen, daß die β -CH₂-Gruppe der Substrate **5** und **6** es der γ -verzweigten Seitenkette ermöglicht, aus ungünstigen sterischen Wechselwirkungen mit dem Rezeptor herauszurotieren. Eine solche Rotation ist mit der CH(CH₃)₂- und CH(CH₃)CH₂CH₃-Gruppe der Substrate **7** bzw. **8** nicht möglich. Der Sechsring des Hydroorotäuremethylesters ist zu groß, um optimal in die Bindungsnische zu passen. Deshalb kann **9** höchstens drei Wasserstoffbrückenbindungen mit **1b** bilden, was zu geringeren Bindungskonstanten führt. Das Vorzeichen der $\Delta\Delta G$ -Werte für Hydroorotäuremethylester **9** ändert sich im Vergleich zu den $\Delta\Delta G$ -Werten der Hydantoinen **5–8**. Dieser Unterschied wird durch die vorgeschlagenen Strukturen der Komplexe **16** und **17** in anschaulicher Weise deutlich. Die Enantioselektivitäten der Rezeptoren für L-Hydantoin und L-Hydroorotäuremethylester sind mit die höchsten, die derzeit für neutrale Substrate gefunden wurden.

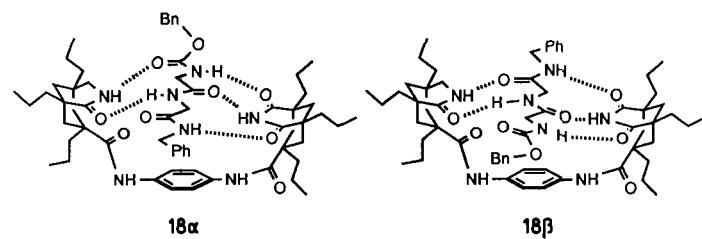
Bei der Bindung des chiralen, nicht C_2 -symmetrischen Rezeptors **3c**^[6] an die flexiblen Dipeptidsubstrate **10–13** ist die Enantioselektivität meßbar ($\Delta\Delta G = -0.3$ bis $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$), jedoch deutlich geringer als mit den starren Substraten **7–9**. Ein chiraler, C_2 -symmetrischer Makro-



Schema 1. Vorschlag für die Bindung der Enantiomere von **1b** mit den Hydantoinen **5–8** (**16**) und Hydroorotäuremethylester **9** (**17**).

cyclus, der kürzlich von *Still* et al.^[7] vorgestellt wurde, zeigt bemerkenswerte enantioselektive Bindung an Acetyl-L-alanin-Derivate, einschließlich der Dipeptide $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-L-Ala-L-Ala-OBn/CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-D-Ala-D-Ala-OBn}$ ($\Delta\Delta G \approx 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Das achirale Diimid **2c** bindet an das achirale Dipeptid **14** mit einer Bindungskonstante von 5900 M^{-1} . Das entsprechende *rac*-**3c** komplexiert **14** mit einer halb so großen Assoziationskonstante ($K_a = 2920 \text{ M}^{-1}$, siehe Tabelle 1). Diese Ergebnisse sind in Einklang mit den Bindungsmodi, die in Schema 2 gezeigt sind.



Schema 2. Vorschlag für die Komplexierung von N-CBz-Gly-Gly-NHBn **14** durch **3c**.

Im Diimid-Rezeptor **2c** hat das Peptid vier Möglichkeiten, in die Bindungsnische zu passen, wohingegen mit **3c** nur zwei Bindungsvarianten möglich sind (Schema 2). Es resultiert ein statistischer Faktor von zwei, der für die relativen Affinitäten von **2c** und **3c** für das Dipeptid **14** gefunden wird. Den gleichen Trend beobachten wir mit dem chiralen Peptid **12**, das an das achirale Diimid **2c** mit $K_a = 9000 \text{ M}^{-1}$ und an (-)-**3c** mit $K_a = 4250 \text{ M}^{-1}$ bindet (Tabelle 1)^[8].

Die fünf Wasserstoffbrückenbindungen in **18**α, β müssen nicht unbedingt einer Bindungskonstanten entsprechen, die höher ist als die im Komplex **16**. Bindungskonstanten für

starre, cyclische Moleküle reichen von ca. 7000 M^{-1} (**7**, **8**) bis zu 70000 M^{-1} (**4**)^[3a, b], obwohl nur vier Wasserstoffbrücken im Komplex vorhanden sind. Im Bindungsschema, das von *Still* et al. für Dipeptidkomplexe vorgeschlagen wird^[7], sind drei Wasserstoffbrücken vorhanden. Die in CDCl_3 gemessenen Bindungskonstanten liegen allerdings nur in der Größenordnung von 10 bis 100 M^{-1} . Ob die im Hinblick auf starrer Substrate niedrigeren Bindungskonstanten solcher linearer (wohl auch sehr flexibler) Moleküle darauf zurückzuführen sind, daß diese weniger optimal in der Bindungsschei passen, oder darauf, daß das Peptid seine Tertiärstruktur während der Komplexierung ändert („induced fit“, möglicherweise Bildung intramolekularer Wasserstoffbrücken), bleibt zu untersuchen. Derzeit studieren wir den Bindungsmodus von Komplex **18** und die Tertiärstruktur der unkomplexierten Peptide NMR-spektroskopisch.

Die Bindung linearer Dipeptide durch **3c** ist empfindlich gegenüber sterischen Effekten. Das (–)-Enantiomer von **3c** bindet N-CBz-L-Leu-Gly-NHBn **11** und N-CBz-L-Ile-Gly-NHBn **12** deutlich besser als N-CBz-L-Ile-L-Ile-NHBn **13** (K_a -Werte: **11** 4736 M^{-1} , **12** 4250 M^{-1} , **13** 62 M^{-1} , siehe Tabelle 1). Mit einer großen Seitenkette am carboxyterminalen Ende (**10**: $K_a = 1672\text{ M}^{-1}$) ist die Bindungskonstante fast dreißigmal höher als mit **13**. Kleine Seitenketten in beiden Aminosäureresten, wie im N-CBz-L-Ala-L-Ala-NHBn **15**, ergaben vergleichsweise niedrige Bindungskonstanten (**15**: $K_a = 320\text{ M}^{-1}$). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß **3c** selektiv für Glycin-haltige Dipeptide ist.

Das Dilactam **1b** erweitert das Spektrum der Rezeptoren für die enantioselektive Komplexierung von Neutralmolekülen. Die Struktureigenschaften dieser Verbindungen ermöglichen ein planvolles Design enantioselektiver Rezeptoren für starre, cyclische Gastmoleküle. Die Enantioselektivität der asymmetrischen chiralen Imidlactame **3c** in den Bindungsstudien mit flexiblen Dipeptiden ist vergleichsweise gering, obwohl relativ hohe Bindungskonstanten erhalten wurden. Zur Zeit entwickeln wir Nischenmoleküle mit chiralen Spacern für die enantioselektive Peptiderkennung.

Eingegangen am 14. Januar 1991 [Z4381]

- [1] a) P. D. Castro, T. M. Georgiadis, F. Diederich, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 5835; b) W. C. Still in S. M. Roberts (Hrsg.): *Molecular Recognition-Chemical and Biochemical Problems*, Royal Soc. Chem., London 1989, S. 197; c) P. E. J. Sanderson, J. D. Kilburn, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 8314; d) Ein allgemeinerer Beitrag findet sich bei: Y. Dobashi, A. Dobashi, H. Ochiai, S. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6121, zit. Lit.
- [2] a) J. P. Walther, D. H. Williams, D. J. M. Stone, N. J. Skelton, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5638; b) N. Pant, A. D. Hamilton, *ibid.* **110** (1988) 2002; c) Y. Suzuki, S. Nishiyama, S. Yamamura, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 6043.
- [3] a) K.-S. Jeong, A. V. Muehldorf, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 6144; b) K.-S. Jeong, T. Tjivikua, A. V. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Farnulok, J. Rebek, Jr., *ibid.* **112** (1990) 201.
- [4] W. H. Pirkle, T. Pochapsky, *Chem. Rev.* **89** (1989) 347. Trennbedingungen für **3c**: isokratische Eluierung an einer „Pirkle Pilot Prep“-Säule (1.3.5-Dinitrophenylglycin) mit Ethylacetat/Hexan (70/30). (+)-Enantiomer $[\alpha]_D^{20} = +37.8^\circ$; (–)-Enantiomer $[\alpha]_D^{20} = -37.0^\circ$. **1b**: isokratische Eluierung mit Chloroform/Isopropylalkohol (95/5). (+)-Enantiomer $[\alpha]_D^{23} = +64^\circ$; (–)-Enantiomer $[\alpha]_D^{23} = -63^\circ$.
- [5] Die Assoziationskonstanten wurden in CDCl_3 aus den Daten der ^1H -NMR-Titrationen durch nichtlineare Anpassung der kleinsten Fehlerquadrate der Sättigungskurven bestimmt; der angenommene Fehler beträgt $\pm 10\%$. Beobachtete ^1H -NMR-Signale waren die der Lactam-NH-Gruppe in **1b**, der Imid-NH-Gruppe in **2** und der aromatischen Protonen in **3c**. Die Titrationen wurden bei 295 K ($\pm 1\text{ K}$) durchgeführt. In den Untersuchungen über Peptidkomplexierung mit **2** erhielten wird die höchsten Bindungskonstanten in Verbindung mit dem *p*-Phenylendiamin-Spacer **c**. Deshalb war **3c** der einzige Imidlactam-Rezeptor, den wir für diese Studie synthetisierten. Wir stellten zusätzlich den (racemischen) Dilactam-Rezeptor **1c** her, der jedoch in CDCl_3 unlöslich war.
- [6] Die Synthese von **3c** wird in einer ausführlichen Publikation beschrieben werden.

- [7] R. Liu, P. E. J. Sanderson, W. C. Still, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 5189.
- [8] **14** bindet an das Diimid **2b** mit einem fünfmal höheren K_a -Wert als an das entsprechende Dilactam **1b** (siehe Tabelle 1). Das weist darauf hin, daß alle drei Bindungsstellen von mindestens einer Imdfunktion im Rezeptor für starke Bindung der Aminobenzyl-geschützten Dipeptide nötig sind. N-CBz-Gly-Gly-methylester, ein Dipeptid, dem die zusätzliche Amidgruppe fehlt, die durch die Aminobenzylgruppe in **14** erhalten wird, bindet die Diimide **2b** und **2c** mit einem zehn- bis fünfzehnmal schlechteren K_a -Wert als **14**. Diese Ergebnisse stützen das Bindungsschema **19**, in dem die carboxyterminale NH-Gruppe in **14** eine Wasserstoffbrücke mit der Imidgruppe im Rezeptor **3c** bildet.

Über die elektrochemische Oxidation von Cs^\oplus und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem Schwefeldioxid und in Acetonitril**

Von Christophe Jehoulet und Allen J. Bard*

In einer kürzlich erschienenen Arbeit^[1] wurde behauptet, daß Cs^\oplus (als OTeF_5^\ominus -Salz) in Acetonitril in Gegenwart von Et_4NPF_6 an einer Pt-Elektrode bei etwa $+3\text{ V}$ (Bezug: gesättigte Kalomelelektrode (SCE)), d.h. nahe der Oxidationsgrenze von MeCN, elektrochemisch oxidiert werden kann. Die Zugabe eines Cryptanden senkte das Potential für die Oxidation auf 2.7 V gegen SCE. Ähnliche Oxidationswellen wurden mit den OTeF_5^\ominus -Salzen von K^\oplus , Rb^\oplus und $n\text{Bu}_4\text{N}^\oplus$ nicht beobachtet. Die Oxidation von Cs^\oplus bei einem so relativ niedrigen Potential widerspricht jedoch unseren Ergebnissen zur elektrochemischen Oxidation in flüssigem SO_2 ^[2-4], dessen Oxidationsgrenze mit $> +5\text{ V}$ gegen SCE bei wesentlich positiverem Potential liegt als die von MeCN. Kürzlich konnten wir zeigen^[4], daß mit CsAsF_6 als Leitsalz in flüssigem SO_2 Untersuchungen bis $+5\text{ V}$ ohne erkennbare Oxidation von Cs^\oplus möglich sind.

Im folgenden berichten wir über cyclovoltammetrische Untersuchungen an Cs^\oplus und anderen Alkalimetall-Ionen in flüssigem SO_2 , nach denen diese Ionen, allerdings nur bei beträchtlich positiveren Potentialen als den in der MeCN-Arbeit^[1] genannten, oxidiert werden können. Wir verwendeten dazu eine Ultramikroelektrode (UME)^[5] mit 10 oder $25\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser, um den Lösungswiderstand zu minimieren und ohne Leitsalz arbeiten zu können^[3, 4]. Inwieweit die Salze hydratisiert werden können und wie sich eine solche Hydratisierung auf die elektrochemische Reaktion auswirkt, wurde ebenfalls untersucht. Zudem haben wir die Verbindungen auch in MeCN versucht zu oxidiieren.

Bei diesen neuen Untersuchungen konnten wir einige unserer früheren Ergebnisse mit CsAsF_6 als Leitsalz in SO_2 ^[4] nicht reproduzieren. Zum Beispiel fanden wir jetzt als maximale Löslichkeit von CsAsF_6 bei -70°C einen Wert von etwa 4 mM und eine Oxidation von Cs^\oplus bei weniger positiven Potentialen. Abbildung 1 A zeigt das Cyclovoltammogramm (CV) einer gesättigten (4 mM) Lösung an einer $10\text{-}\mu\text{m}$ -UME in SO_2 ohne Zusatz eines Leitsalzes. (Die Löslichkeit von CsAsF_6 und den anderen Alkalimetallsalzen in flüssigem SO_2 ist sehr niedrig.) Auch bei größeren Scangeschwindigkeiten (bis zu 20 Vs^{-1}) zeigte das mit einer UME (10 oder $25\text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser) aufgezeichnete CV keine kathodische Umkehrwelle, was auf eine geringe Stabilität des Oxidationsprodukts hinweist. Das Halbwellenpotential $E_{1/2}$ betrug für

[*] Prof. A. J. Bard, Dr. C. Jehoulet
Department of Chemistry
The University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Electrochemistry in Liquid SO_2 , 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unter der Nummer CHE 8901450 gefördert. – 9. Mitteilung: [4].