

phie an einer 10 × 210 mm AG-50-W-X8 (200–400 mesh)-Säule in der H⁺-Form (Biorad, München) wurde die freie Säure hergestellt. Danach wurde die schwach gelbe Lösung mit Natron- oder Kalilauge auf pH 8.0 gebracht und lyophilisiert. Der Rückstand wurde in 200 mL Methanol aufgenommen und mit knapp 2% Wasser eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die sehr schwer löslichen Natrium- oder Kaliumsalze wurden abfiltriert und mit Methanol und Aceton gewaschen.

Die Synthese der D-Ascorbinsäure aus D-xyl-2-ulosonat erfolgte nach [12].

Die Reduktion der N-Acetylneuraminsäure zur 5-Acetyl-3,5-didesoxy-erythro-L-manno-nononsäure wurde bei 38 °C mit *P. mirabilis* statt mit *P. vulgaris* nach [5a] durchgeführt. Die Reaktionslösung aus 40 mL Wasser war 100 mM an Substrat als Natriumsalz, 100 mM an Formiat sowie 1 mM an Benzylviologen und enthielt 0.2 g (Trockengewicht) *P. mirabilis*-Zellen. Der pH wurde mit 1 N Ameisensäure bei 7.0 konstant gehalten. Ausbeute 98%.

Eingegangen am 2. April 1993 [Z 5969]

- [1] I. Thanos, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, F. Krauss, H. Simon, *Meth. Enzymol.* **1987**, *136*, 302–317; S. Neumann, H. Simon, *FEBS Lett.* **1984**, *167*, 29–32.
- [2] E. Breitmaier, G. Haas, W. Voelter, *Atlas of Carbon-13 NMR Data*, Heyden, London, **1979**; J. Wu, A. S. Serianni, *Carbohydr. Res.* **1991**, *210*, 51–70.
- [3] Wir wandelten z.B. *rac*-Glycerat nahezu quantitativ in eine 1:1-Mischung aus 3-Hydroxypyruvat und (*S*)-Glycerat um. Die analoge Reaktion ließ sich auch mit *rac*-(3*E*)-2-Hydroxy-4-phenylbutenoat durchführen, und aus dem entstehenden 1:1-Gemisch von (3*E*)-2-Oxo-4-phenylbutenoat und (2*S*,3*E*)-2-Hydroxy-4-phenylbutenoat konnten beide Komponenten in reiner Form isoliert werden (unveröffentlichte Ergebnisse).
- [4] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, J. Thanos, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 541–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 539–553.
- [5] a) A. Schummer, H. Yu, H. Simon, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9019–9034; b) D. Bonnaffé, H. Simon, *ibid.* **1992**, *48*, 9695–9706.
- [6] C. Schinschel, H. Simon, *J. Biotechnol.*, im Druck.
- [7] P. C. C. Smits, EP-A 0151498, **1985** (Cl. C 07 H 7/027).
- [8] C. Schinschel, H. Simon, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, *38*, 531–536.
- [9] H. K. W. Kallwass, *Enzyme Microb. Technol.* **1992**, *14*, 28–35.
- [10] H. K. W. Kallwass, J. K. Hogan, E. L. A. Macfarlane, V. Martichonok, W. Parris, C. M. Kay, M. Gold, J. B. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10704–10710.
- [11] S. Moore, K. P. Link, *J. Biol. Chem.* **1940**, *133*, 293–311.
- [12] K. Gätzi, T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta* **1938**, *21*, 456–463.

Der erste neutrale adamantanoide Eisen(III)-Chelatkomplex: spontane Bildung, Struktur und Elektrochemie**

Von Rolf W. Saalfrank*, Bernd Hörner, Dietmar Stalke und Josef Salbeck

Einer der interessantesten neuen Aspekte der Synthesechemie ist die endohedrale Chemie, d. h. die Chemie im Inneren von Käfigen^[1]. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, intra-

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, Dipl.-Chem. B. Hörner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Dr. D. Stalke^[+]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen
Priv.-Doz. Dr. J. Salbeck^[++]
Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg

[+] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.

[++] Elektrochemie.

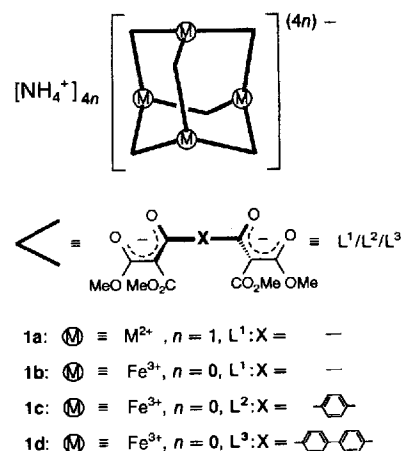
[**] „Adamantanoide“ Chelatkomplexe, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. B. H. dankt dem Freistaat Bayern für ein Promotionsstipendium, J. S. Herrn Prof. J. Daub, Universität Regensburg, für die Unterstützung seiner Arbeiten. – Herrn Priv.-Doz. Dr. H. U. Hummel, Universität Erlangen-Nürnberg, danken wir für zahlreiche Ratschläge, Herrn Prof. Dr. R. Glaser, Ben-Gurion University of the Negev, Beersheva, Israel, für anregende Diskussion. Herrn Prof. Dr. F. Vögtle und Frau S. Schuth, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme des FAB-Massenspektrums, Herrn Prof. Dr. A. X. Trautwein, Herrn Dr. E. Bill und Herrn Dipl.-Phys. C. Butzlaff, Medizinische Universität zu Lübeck, für die Anfertigung eines Mößbauer-Spektrums sowie für magnetische Messungen. – 2. Mitteilung: [J].

molekulare Hohlräume mit variablem Innendurchmesser leicht aufbauen zu können.

Bei der Umsetzung von Malonsäuredimethylester mit Methylmagnesiumiodid oder mit Methylolithium/Metall(II)-chlorid und Oxalylchlorid bei –78 °C in Tetrahydrofuran und anschließendem Aufarbeiten mit wäßriger Ammoniumchloridlösung erhielten wir durch spontane Selbstorganisation^[1, 3, 4] die vierkernigen Chelatkomplexe **1a** (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn)^[1, 5].

Der doppelt zweizählige Brückenligand L¹ entsteht formal durch Templat-Verknüpfung von zwei Malonsäuredimethylester-Monoanionen mit Oxalylchlorid zu 2,3-Dihydroxy-1,3-butadien-1,1,4,4-tetracarbonsäuretetramethylester und dessen anschließende spontane doppelte Deprotonierung.

Wir waren nun davon überzeugt, daß die Größe des Hohlraums der Tetrametall(4–)-Ionen **1a** durch geeignete Spacer maßgeschneidert werden kann. Außerdem sollte es gelingen, anstelle der Anionen in **1a** neutrale vierkernige Metallchelatkompexe zu erhalten, sofern man anstelle von M²⁺-Ionen M³⁺-Ionen einsetzt.



Dazu haben wir nun 2,2'-Terephthaloyldimalonsäuretetramethylester^[6] bei 20 °C mit Natriumhydrid zweifach deprotoniert, das korrespondierende Dianion L² mit Eisen(III)-chlorid-Lösung umgesetzt und nach Aufarbeitung rubinrote Kristalle erhalten. Der Mikroanalyse und den FAB-MS-Daten (FAB = Fast Atom Bombardment) zufolge handelt es sich bei dem erhaltenen Produkt der Zusammensetzung Fe₄L₆ um den vierkernigen Eisen(III)-Chelatkomplex **1c** (Einzelheiten siehe^[8]).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von Fe₄L₆ **1c** ermöglichen keine eindeutige Aussage über die Struktur des Komplexes. Wir haben deshalb von **1c** eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt^[9]. Demnach liegt **1c** im Kristall als neutraler, adamantanoide, vierkerniger Eisen(III)-Chelatkomplex (Abb. 1) vor, der erste seiner Art^[12]. Den Kern des Komplexes **1c** bildet ein nahezu idealer Tetraeder, in dessen Ecken sich vier Fe^{III}-Ionen befinden. Die sechs Tetraederkanten werden jeweils durch den doppelt zweizähligen, zweifach negativ geladenen Brückenliganden L² verklammert (Abstände gegenüberliegender Phenylringzentren ≈ 10 Å). Jedes der vier Fe^{III}-Ionen ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben^[13] (Abb. 2).

Bei oktaedrischen Komplexen des Typs MA₃B₃ [für zweizählige Liganden: M(AB)₃] sind prinzipiell zwei Enantiomerenpaare [(*D*)-, (*A*)-*fac* und (*A*)-, (*A*)-*mer*] möglich^[14]. Der Fe₄L₆-Komplex **1c** hat im Kristall exakte S₄-Symmetrie und ist somit achiral (*meso*-Form). Das bedeutet, daß in **1c** die Liganden L² um die vier Eisenzentren jeweils facial ange-

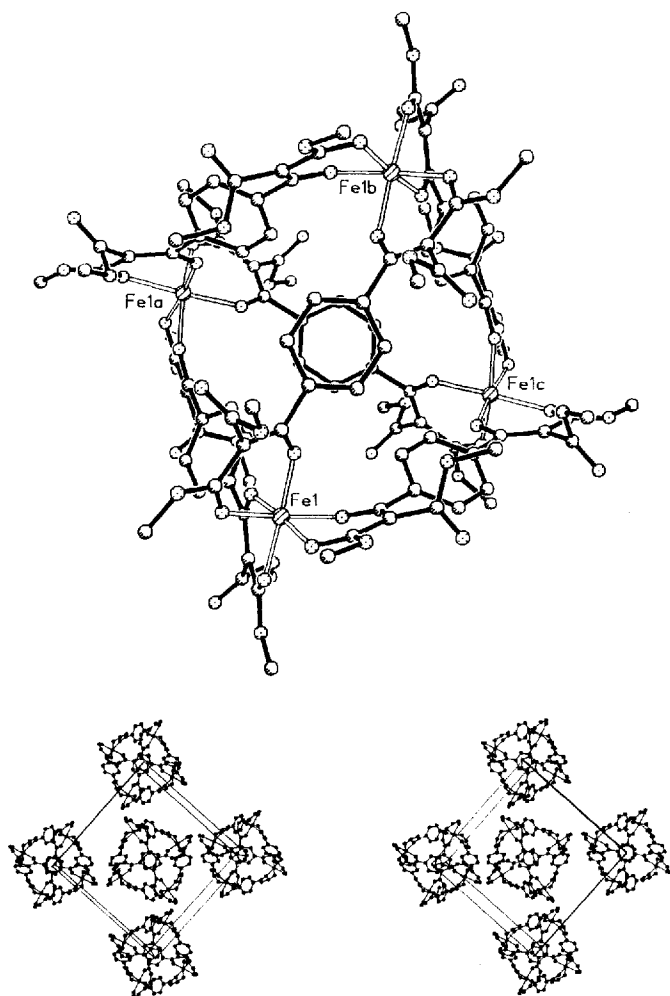


Abb. 1. Oben: Struktur von **1c** im Kristall (Ansicht entlang der kristallographischen S_4 -Achse; ohne H-Atome; O-Atome: punktiert). Unten: Stereobild der Kristallpackung von **1c** (Ansicht entlang der kristallographischen S_4 -Achse; aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurden die Methoxy- und Methoxycarbonyl-Gruppen sowie die Kristallsolventien $C_4H_{10}O$, C_3H_6O und H_2O nicht dargestellt).

ordnet sind, und von den vier Eisenzentren jeweils zwei die gleiche Konfiguration aufweisen [(Δ,Δ)-/(Λ,Λ)-*fac*]. Dies steht im Gegensatz zu den chiralen, racemischen, T -symmetrischen M^{2+} -Komplexen in **1a** ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn$),

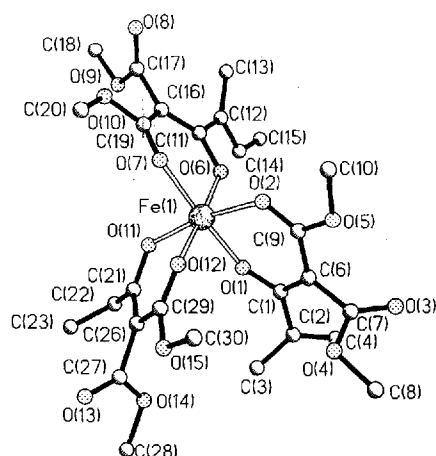


Abb. 2. Koordinationssphäre eines Fe^{3+} -Ions in **1c**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $Fe(1)-O(1)$ 1.946(4), $Fe(1)-O(2)$ 2.039(4), $Fe(1)-O(6)$ 1.926(4), $Fe(1)-O(7)$ 2.016(4), $Fe(1)-O(11)$ 1.950(4), $Fe(1)-O(12)$ 2.043(4), $Fe(1) \cdots Fe(1a)$ 10.028, $Fe(1) \cdots Fe(1b)$ 10.375; $O(1)-Fe(1)-O(2)$ 85.66(15), $O(6)-Fe(1)-O(7)$ 85.7(2), $O(11)-Fe(1)-O(12)$ 85.0(2).

bei denen alle vier Metallzentren jeweils identisch [($\Delta,\Delta,\Delta,\Delta$)-*fac* oder ($\Lambda,\Lambda,\Lambda,\Lambda$)-*fac*] koordiniert sind^[1, 5].

Im Cyclovoltammogramm unter aprotischen Bedingungen^[1, 5] erscheint die Reduktion des $Fe_4L_6^{2+}$ -Komplexes **1c** als quasireversibles Signalpaar zentriert bei -550 mV (Abb. 3 links). Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 250 mVs^{-1} beträgt 170 mV, wobei der Reduktionspeak etwas verbreitert ist ($E_p - E_{p/2} = 135$ mV), aber keine weitere Aufspaltung zeigt^[1, 6]. Im Dünnschichtvoltammogramm bei einer Schichtdicke von $15 \mu\text{m}$ und einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mVs^{-1} erscheint die Reduktion ebenfalls als quasireversibles Signalpaar mit einer Peakpotentialdifferenz von 60 mV. Die Halbwertsbreiten der Peaks sind unter diesen Bedingungen ebenfalls vergrößert ($\Delta E_{p/2} = 220$ mV für die Reduktion, 170 mV für die Reoxidation), die Signale sind aber nicht weiter strukturiert. Dünnschichtcoulometrie ergibt, daß unter jedem Signal vier Elektronen übertragen werden, wobei ein Multisweepexperiment zudem die völlige chemische Reversibilität des Redoxprozesses zeigt. Diese Reversibilität wird auch durch spektroelektrochemische sowie durch voltabsorptometrische Messungen bestätigt. Bei der spektroelektrochemischen Verfolgung der Reduktion ergibt sich eine kontinuierliche Änderung der Absorptionssignale, ohne erkennbare Intermediate für einen partiell reduzierten Komplex. Auffallend ist, daß das längstwellige Absorptionssignal von **1c** bei 450 nm während der Reduktion nicht völlig verschwindet, sondern nur auf ein Viertel der ursprünglichen Extinktion zurückgeht und zudem keine weiteren, längerwelligeren Absorptionen für gemischtvalente Spezies auftreten (Abb. 3 rechts). Im UV-Bereich sind die spektralen Veränderungen analog. Demnach besteht zwischen den vier Eisenzentren in **1c** keine, oder nur eine sehr schwache elektronische Wechselwirkung („Metallautismus“). Der Redoxvorgang ist somit formal ein Ein-Potential-Vier-Elektronen-Transfer^[1, 7, 20].

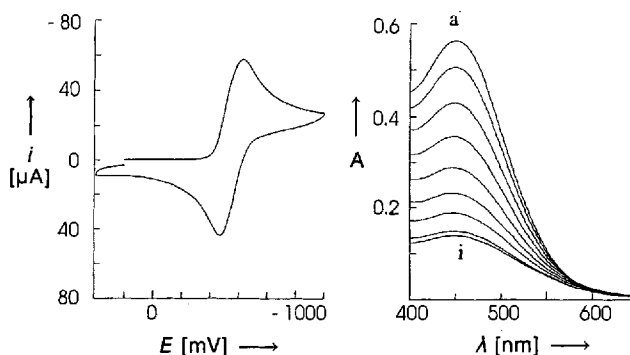


Abb. 3. Links: Cyclovoltammogramm von **1c** in Acetonitril/0.1 M Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, $c = 10^{-3} \text{ M}$, Vorschubgeschwindigkeit 250 mVs^{-1} . Potentialangaben vs. Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+). Rechts: Spektroelektrogramm während der Reduktion von **1c** in Acetonitril/0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat. Potentiale (a-i): $-300, -400, -500, -550, -600, -700, -750, -800$ mV (vs. Fc/Fc^+).

Mit den elektrochemischen Befunden in Einklang stehen ferner die Ergebnisse Mößbauer-spektroskopischer und magnetischer Messungen an **1c**. Das Mößbauer-Spektrum zeigt ein durch Relaxation verbreitertes Signal mit einer Isomerieverschiebung δ bei 293 K von 0.6 mm s^{-1} . Magnetische Messungen (SQUID-Suszeptometer, Temperaturbereich $10\text{--}300 \text{ K}$) ergeben für das effektive magnetische Moment μ_{eff} einen temperaturunabhängigen Wert von $11.55 \mu_B$ ^[24]. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem berechneten Wert des magnetischen Momentes ($\mu_{\text{ber.}} = 11.83 \mu_B$) für

vier magnetisch isolierte High-spin-Eisen(III)-Zentren überein, die im untersuchten Temperaturbereich keine kooperativen Phänomene aufweisen^[23].

Über den einfachen Eisen(III)-Chelatkomplex **1b** und den Eisen(III)-Chelatkomplex **1d** mit Biphenyl als Spacer berichten wir an anderer Stelle.

Eingegangen am 13. März 1993 [Z 5922]

- [1] R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H.-U. Hummel, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 292–294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311–314.
- [2] T. Weiske, T. Wong, W. Krätschmer, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 242–244; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 183–185; H. Hopf, *ibid.* **1991**, *103*, 1137–1139 bzw. **1991**, *30*, 1117–1118; C. Seel, F. Vögtle, *ibid.* **1992**, *104*, 542–563 bzw. **1992**, *31*, 528–549.
- [3] P. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 92–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 69–72; J.-M. Lehn in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), VCH, Weinheim, **1992**, S. 447–462.
- [4] Übersichten: J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319.
- [5] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 878–880; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851–853.
- [6] Synthese in Anlehnung an Lit. [7] ausgehend von Malonsäuredimethylester, Triethylamin, wasserfreiem Magnesium(II)-chlorid und Terephthaloylchlorid in Acetonitril bei –10 °C (16 h) und Aufarbeiten mit 15proz. Salzsäure.
- [7] M. W. Rathke, M. A. Nowak, *Synth. Commun.* **1985**, *15*, 1039–1049; M. W. Rathke, M. A. Nowak, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2624–2626; M. W. Rathke, P. J. Cowan, *ibid.* **1985**, *50*, 2622–2624.
- [8] **1c** (Arbeitsvorschrift): Man gibt bei 20 °C 1.18 g (3 mmol) 2,2-Terephthaloyldimalonsäuretetramethylester [6] in 40 mL wasserfreiem THF (unter Stickstoff) zu 0.2 g (8 mmol) Natriumhydrid in 10 mL THF, rührt 1 h, tropft eine Lösung von 0.3 g (2 mmol) Eisen(III)-chlorid in 40 mL THF innerhalb von 15 min zu, rührt 16 h, filtriert die Lösung an der Luft durch ein Faltenfilter, engt das Filtrat auf 15 mL ein und setzt 50 mL Aceton zu. Nach 3 d können aus der Lösung rubinrote Mikrokristalle isoliert werden. Ausbeute: 0.73 g (57%). Zers. ab 150 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol-Matrix): m/z 2578 $[\text{Fe}_4\text{L}_2^+ + \text{H}^+]$, 2185 $[\text{Fe}_4\text{L}_2^+ + \text{H}^+]$, 1793 $[\text{Fe}_4\text{L}_2^+ + \text{H}^+]$. – Korrekte C,H,Fe-Analyse.
- [9] Kristalldaten von **1c**: $\text{C}_{108}\text{H}_{96}\text{O}_{60}\text{Fe}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 777.49$, tetragonal, Raumgruppe $P4n2$, $a = b = 21.631(1)$, $c = 17.371(3) \text{ \AA}$, $V = 8127.9(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ver.}} = 1.271 \text{ Mg m}^{-3}$, $F(000) = 3240$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 180 \text{ K}$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.439 \text{ mm}^{-1}$. Die Daten wurden auf einem Stoe-Siemens-AED Diffraktometer gesammelt. Intensitätsbestimmungen wurden an einem schockgeköhlten Kristall im Öltropfen mit den Abmessungen $1.2 \times 1.0 \times 0.8 \text{ mm}$ nach der $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ durchgeführt. Von den 7537 gesammelten Reflexen waren 5328 unabhängig und wurden nach einem semiempirischen Verfahren absorptionskorrigiert; höchstes Minimum und Maximum: 1.0 bzw. -0.46 e \AA^{-3} , $R1 = 0.068$ und $wR2 = 0.179$ (alle Daten), die absolute Struktur wurde durch die Verfeinerung des Flack-Parameters (H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, *39*, 876) auf 0.01(3) bestimmt. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst (SHELXS-90) [10] und nach dem Kleinst-Fehlerquadrate Verfahren verfeinert (SHELXL 92) [11]. Alle Wasserstoffatombpositionen wurden in der Differenzelektronendarstellung lokalisiert und nach dem Reitermodell verfeinert. Die U-Werte für chemisch äquivalente Wasserstoffatome wurden gemeinsam in Gruppen verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467–473.
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXL-92*, Universität Göttingen, **1992**.
- [12] Vierkernige Eisen(II/III)-Komplexe: S. R. Boone, G. H. Purser, H.-R. Chang, M. D. Lowery, D. N. Hendrickson, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2292–2299; J. K. McCusker, J. B. Vincent, E. A. Schmitt, M. L. Mino, K. Shin, D. K. Coggins, P. M. Hagen, J. C. Huffman, G. Christou, D. N. Hendrickson, *ibid.* **1989**, *113*, 3012–3021; K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *ibid.* **1983**, *105*, 3905–3913; M. A. Whittener, J. K. Bashkin, K. S. Hagen, J.-J. Girerd, E. Gamp, N. Edelstein, R. H. Holm, *ibid.* **1986**, *108*, 5607–5620; J. L. Sessler, J. D. Hugdahl, V. Lynch, B. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 334–336; Q. Chen, J. B. Lynch, P. Gomez-Romero, A. Ben-Hussein, G. B. Jamson, C. J. O'Connor, L. Que, Jr., *ibid.* **1988**, *27*, 2673–2681.
- [13] Zur Topologie des vierkernigen Chelatkomplexes **1c** (Brückenköpfe: Fe^{3+} -Ionen) vgl. auch die Verhältnisse bei sphärischen Tricyclen (Brückenköpfe: N-Atome): Lit. [4]; F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 751–752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 720–721; J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1977**, *49*, 857–870; E. Graf, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5022–5024; E. Weber, F. Vögtle, *Kontakte (Darmstadt)* **1981**, (1), 24–36; E. Weber: *Phase Transfer Catalysts, Properties and Applications* (Merck-Schuchardt Publikationen **1987**, S. 32–76; F. P. Schmidtchen, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 8–1).
- [14] M. Becke-Goeppring, H. Hoffmann, *Komplexchemie*, Springer, Berlin **1970**, S. 26ff.; siehe auch *Nomenclature of Inorganic Chemistry* (Hrsg.: G. J. Leigh), Blackwell, Oxford, **1991**, S. 179 ff. (Bei oktaedrischen Komplexen des Typs $\text{MA}^1\text{B}^1\text{A}^2\text{B}^2\text{A}^3\text{B}^3$ treten fünf Enantiomerenpaare auf: J. Leong, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 293–296.) Vgl. hierzu auch die von der IUPAC empfohlenen Deskriptoren OC-6-22 (für facial) und OC-6-21 (für meridional).
- [15] Amel System 5000 mit iR-Kompensation. Ungeteilte Zelle mit Pt-Scheibenelektrode. Potentialangaben vs. Fc/Fc^+ . Experimentelle Details zur Elektrochemie, Spektroelektrochemie und Voltabsorptometrie: J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 169–195.
- [16] Die Peakpotentialdifferenz ΔE_p von 170 mV wie auch die Peakbreite $E_p - E_{p/2}$ mit 135 mV bleiben bei einer Variation der Vorschubgeschwindigkeit im Bereich von 50–250 mVs^{-1} nahezu konstant. Im Bereich von 50–250 mVs^{-1} ist der Quotient aus Peakstrom i_p und Wurzel aus der Vorschubgeschwindigkeit konstant. Die Verwendung von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitsalz führt zu wesentlich größeren Werten: $\Delta E_p = 300 \text{ mV}$, $E_p - E_{p/2} = 200 \text{ mV}$ bei 250 mVs^{-1} .
- [17] Eine beliebige Anzahl nicht wechselwirkender identischer Redoxzentren in einem Molekül sollte ein Strom-Potential-Verhalten mit den gleichen Charakteristiken eines reversiblen Ein-Elektronen-Transfers zeigen (z.B. $\Delta E_p = 58 \text{ mV}$). Dies gilt jedoch nur, wenn die Redoxzentren Nerst-Verhalten aufweisen [18]. Im Falle einer partiellen Durchtrittskontrolle tritt eine Signalverbreiterung ein. Mit unseren Ergebnissen vergleichbare Signalförmigkeiten resultieren bei der Simulation von Cyclovoltammogrammen für einen formalen Zwei-Elektronen-Transfer bei entsprechenden Verhältnissen für die Geschwindigkeitskonstanten des Ladungstransfers [19].
- [18] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248–4253.
- [19] K. Hinkelmann, J. Heinze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 243–249.
- [20] Zur Thematik Mehr-Elektronen-Transferprozesse vgl. Lit. [21–23].
- [21] D. E. Fenton, R. R. Schroeder, R. L. Lintvedt, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1931–1932; D. E. Fenton, R. L. Lintvedt, *ibid.* **1978**, *100*, 6367–6375; D. T. Pierce, W. E. Geiger, *ibid.* **1989**, *111*, 7636–7638; B. Tulyathan, W. E. Geiger, *ibid.* **1985**, *107*, 5960–5967; J. Salbeck, J. Schöberl, J. Daub, *Z. Phys. Chem.* **1991**, *171*, 191–212.
- [22] E. Kimura, S. Joko, T. Koike, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5528–5529.
- [23] W. F. Sokol, D. H. Evans, K. Niki, T. Yagi, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *108*, 107–115; K. Fan, H. Akutsu, K. Niki, N. Higuchi, Y. Kyogoku, *ibid.* **1990**, *278*, 295–306.
- [24] Die diagnetischen Korrekturen wurden mit Pascal-Konstanten bestimmt: E. A. Budreaux, L. N. Mulay, *Theory and Applications of Molecular Paramagnetism*, J. Wiley, New York, **1976**; A. Weiss, H. Witte, *Magnetochimie*, VCH, Weinheim, **1973**.
- [25] F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London, **1973**; A. Bencini, D. Gatteschi, *EPR of Exchange Coupled Systems*, Springer, Berlin, **1990**.

Ein selbstreplizierendes System aus drei Eduktbausteinen**

Von Thomas Achilles und Günter von Kiedrowski*

Beim Übergang von der unbelebten Natur zu den erdgeschichtlich frühesten Lebensformen spielten Nucleinsäuresysteme mit der Fähigkeit zur enzymfreien Selbstreplikation sehr wahrscheinlich eine Schlüsselrolle^[1]. Ein erstes Beispiel für Selbstreplikation unter enzymfreien Bedingungen lieferte die in Gegenwart von 1-(3-Dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimid (EDC) verlaufende Kondensation der komplexen Tridesoxynucleotide $^{\text{Me}}\text{CCGp}^{[2]}$ und $^{\text{HO}}\text{CCGp}^{[2]}$ zu der selbstkomplementären Hexadesoxynucleotidmatrize

[*] Prof. Dr. G. von Kiedrowski, Dipl.-Chem. T. Achilles
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-79104 Freiburg
Telefax: Int. + 761/203-2815

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.