

ist eine direkte Folge der Art und Weise, wie die beiden benachbarten Metalle miteinander in Wechselwirkung treten. Eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung oder ligandvermittelte Wechselwirkungen in **1** sind nicht notwendig.

Eingegangen am 17. Februar,
ergänzte Fassung am 6. Juli 1992 [Z 5193]

CAS-Registry-Nummern:
1, 83601-21-2; **1**-(BF₄)₂, 143331-77-5.

- [1] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C41.
- [2] A. Diaz, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C45.
- [3] Anfängliche Unsicherheiten bezüglich der Oxidation von [RuCp₂] konnten beseitigt werden: a) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 6146; b) D. E. Bublitz, G. Hoh, T. Kuwana, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 653; c) T. Kuwana, D. E. Bublitz, G. Hoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *62*, 5811; d) A. V. Savitskii, Y. K. Syrkin, *Tr. Khim. Tekhnol.* **1961**, *4*, 165; e) A. N. Nesmeyanov, A. A. Lubovich, L. P. Yur'eva, S. P. Gubin, E. G. Perevalova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 935; f) S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 243; g) S. A. Smirnova, S. P. Gubin, A. A. Lubovich, L. I. Denisovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, *200*, 605; h) D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, W. H. Morrison, Jr., H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 808; i) Y. S. Sohn, A. W. Schlueter, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *ibid.* **1974**, *13*, 301; j) P. Borrell, E. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 432; k) S. V. Kukharenko, A. A. Bezrukova, A. Z. Rubezhov, V. Strelets, *Metalloorg. Khim.* **1990**, *3*, 634.
- [4] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702.
- [5] M. W. Droege, W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1309.
- [6] U. T. Mueller-Westerhoff, G. F. Swiegers, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, eingereicht.
- [7] Kristalldaten für **1**-(BF₄)₂: C₂₂H₂₀B₂F₈Ru₂, dunkelrote, fast schwarze Kristalle, $M_r = 636.13$, monoklin, *Ia*, $a = 15.726(6)$, $b = 20.012(6)$, $c = 14.721(6)$ Å, $\beta = 106.06(3)$ °, $V = 4452(3)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.898 \text{ g cm}^{-3}$, $T = 294$ K, $R(F) = 0.0399$ für Reflexe mit $F_0 > (F_0)$, ($R(F) = 0.0415$ für alle Daten). Die kristallographisch asymmetrische Elementarzelle enthält zwei Dikationen und vier Anionen; die Kationen sind chemisch identisch. Die zentrosymmetrische Raumgruppe *P2*₁ wurde anfangs favorisiert, da $Z = 8$ und die **1**-(BF₄)₂ zwei mögliche zweizählige kristallographische Achsen enthält. Ein Strukturmodell über die Metallatome hinaus war jedoch nicht möglich; in der endgültigen Struktur fällt keine der zweizähligen Achsen des Moleküls mit der kristallographischen *b*-Achse zusammen. Zur korrekten Festlegung des Enantiomorphs wurde der Rogers-Test verwendet ($\eta = 0.92(5)$ für das angegebene Enantiomer). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, CB3 0EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Die vollständigen Einzelheiten der Röntgenbeugungsuntersuchung von **1** werden gemeinsam mit den Strukturen der Fe-Fe- und Fe-Ru-[1.1]Metallocenophane getrennt mitgeteilt: A. L. Rheingold, U. T. Mueller-Westerhoff, G. F. Swiegers, T. J. Haas, *Organometallics*, im Druck.
- [9] In einer Publikation neuen Datums (M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4690) wurde gezeigt, daß alle drei Metallocene in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln quasi-reversible Einelektronenoxidationen durchlaufen können. Die Oxidation von [RuCp₂] findet unter diesen Bedingungen bei noch höherem Potential statt (1.03 V), als wir beobachtet haben. Für den vorliegenden Fall ist ein Mechanismus, nach dem zwei reversible Einelektronenoxidationen anzunehmen sind, nicht zutreffend, da dann, wie im analogen Fall des [1.1]Ferrocenophans, zwei deutlich getrennte Wellen beobachtet werden müßten.
- [10] Bei chemischen Oxidationen, etwa durch Halogene, kann sich das Dikation ebenfalls selbst stabilisieren, indem es ein Halogenid-Ion unter Bildung des Monokations [RuCp₂X]⁺ addiert. Die Oxidation an einer Hg-Elektrode führt zum Dikation [Cp₂Ru(μ -Hg)RuCp₂]²⁺ [3*i*].
- [11] Aufgrund dieser Überlegungen scheint es naheliegend, daß die Oxidationspotentiale von [RuCp₂] und [OsCp₂] konzentrationsabhängig sind, und zwar darum, daß bei hohen Konzentrationen das Potential herabgesetzt wird. Dies wurde nicht experimentell untersucht. Bei der Cyclovoltammetrie kann das Spitzenspotential einer Oxidation auch dann zu negativeren Werten (und das einer Reduktion zu positiveren) verschoben werden, wenn sich dem einleitenden Elektronentransfer eine schnelle Folgereaktion anschließt (EC-Mechanismus), und derartige Potentialverschiebungen sind konzentrationsabhängig [12]. Somit ist die Bildungsgeschwindigkeit des Ru₂-Kations bei der Oxidation von **1** sicherlich viel höher als bei der Oxidation von Ruthenocen selber. Die beobachtete Abnahme des Oxidationspotentials spiegelt diesen Trend eindeutig wider, wenn auch der Betrag der Differenz (540 mV) damit nicht erklärt werden kann.

[12] A. L. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980, Kap. 11.

[13] Dies gilt streng nur für Näherungen, bei denen eine Überlappung der Orbitale nicht berücksichtigt wird. Bei Überlappungsintegralen > 0 wird das antibindende Niveau stärker destabilisiert als das bindende stabilisiert, so daß insgesamt eine abstoßende Wechselwirkung resultiert (z.B. in He₂). Bei einem Ru-Ru-Abstand von über 4 Å in **1** werden die Ru-Ru-Überlappungsintegrale verschwindend klein sein, und ihre vollständige Vernachlässigung ist in diesem Fall die beste Entscheidung.

[14] Ähnliche Interpretationen wurden zur Erklärung des Reaktionsverhaltens zweikerniger Pt-, Rh- und Ir-Komplexe herangezogen. D. C. Smith, V. M. Miskowski, W. R. Mason, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3759. U. T. M.-W. dankt H. B. Gray (California Institute of Technology), für hilfreiche Diskussionen.

[15] Eine Zweielektronenoxidation unter Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung bei niedrigem Potential wurde jedoch auch in einem Fall beobachtet, in dem man der Ansicht war, die Metalle seien in der Neutralverbindung nicht dicht genug beieinander: N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1879. Siehe auch: W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, *33*, 276. Nach unseren Ergebnissen müßte auch in diesem Fall eine nichtbindende Metall-Metall-Wechselwirkung existieren.

[16] Beispielsweise führt die Deprotonierung von [1.1]Ferrocenophan mit BuLi in THF zu einem Carbanion, das durch eine C-H-C-Bindung stabilisiert wird. Es ist aber nicht möglich, Diferrocenylmethan unter denselben Bedingungen zu deprotonieren, da es in diesem Fall keine Möglichkeit gibt, das gebildete Carbanion zu stabilisieren: U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, W. Prössdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7678.

Doppelte Addition eines Iridiumkomplexes an C₇₀: [C₇₀{Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂}₂] · 3C₆H₆ **

Von Alan L. Balch*, Joong W. Lee und Marilyn M. Olmstead

Zahlreiche Untersuchungen zur Chemie von Fullerenen haben gezeigt, daß diese Mehrfachadditionen eingehen können^[11]; die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von isomerenreinen Additionsprodukten hat sich jedoch in der Regel als schwierig erwiesen. Strukturinformationen zu Mehrfachadditionsprodukten von C₆₀ sind bislang nur für [C₆₀{Pt(PEt₃)₂}₆]^[21], dessen Palladium-Analogon^[22] sowie von C₆₀Br₂₄ bekannt^[23]. Mehrfachadditionen an C₇₀ wurden zwar beobachtet^[24], die Produkte konnten bislang jedoch nicht strukturell charakterisiert werden.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß der Vaska-Komplex [Ir(CO)Cl(PPh₃)₂] mit C₆₀^[5] und C₇₀^[6] glatt und reversibel zu Addukten reagiert, in denen die Fullerene über eine C=C-Bindung, die zwei Sechsringen gemeinsam ist (6-6-Verknüpfung), η^2 an das Iridiumatom gebunden sind. Mit dem Ir-Komplex [Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂], der bekanntlich reaktiver in oxidativen Additionsreaktionen ist als [Ir(CO)Cl(PPh₃)₂]^[7], konnten wir nun zwei Metallkomplexe an die äußere Oberfläche von C₇₀ binden.

Wird C₇₀ in Benzol mit einem sechs- bis zwölffachen molaren Überschuß an [Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂] umgesetzt, so erhält man schwarze, federartige Kristalle von **1**^[8] [IR (Fluorolube): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2001 (C≡O), ³¹P{¹H}-NMR (121.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -38.7]. Das breite Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum wird bei -70 °C zu elf Signalen aufgespalten. Dies impliziert, daß in Lösung zwischen mehreren Isomeren ein dynamisches Gleichgewicht besteht. Die einheitliche charakteristische Morphologie und die jeweils identischen Zellkonstanten der Kristalle von **1** aus verschie-



[*] Prof. A. L. Balch, J. W. Lee, Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9022909) gefördert. Wir danken der Firma Johnson Matthey Inc. für eine Iridiumchlorid-Spende.

denen Ansätzen lassen jedoch den Schluß zu, daß im Festkörper ausschließlich das Isomer vorliegt, über das wir hier berichten.

Abbildung 1 links^[9] zeigt die durch Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **1**. Das Molekül hat eine kristallographisch bedingte C_2 -Achse, die die C35-C35'-Bindung halbiert. Die beiden Iridiumatome sind jeweils an eine 6-6-Ringverknüpfung an gegenüberliegenden Polen des C_{70} -Moleküls gebunden. Die Koordination der Iridiumatome an a-b-Bindungen von C_{70} ist in ähnlicher Weise bereits früher in $[(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ beobachtet worden^[6]. Die Stellung der beiden Metallkomplexfragmente kann durch Kombination von sterischen und elektronischen Faktoren erklärt werden. Die a-b-Bindungen von C_{70} sind diejenigen 6-6-Verknüpfungen, die die am stärksten pyramidalisierten Kohlenstoffatome aufweisen. Da die η^2 -Koordination von Olefinen die Pyramidalisierung der beiden beteiligten Kohlenstoffatome bedingt, ist es nicht verwunderlich, daß die Iridiumkomplexe vorzugsweise an diese a-b-Bindungen addiert werden. Sobald der erste Iridiumkomplex an C_{70} gebunden ist, wird eine nachfolgende Reaktion – aufgrund von lokalen sterischen und elektronischen Faktoren – mit großer Wahrscheinlichkeit möglichst weit entfernt von diesem Pol des C_{70} -Moleküls erfolgen. Am gegenüberliegenden Pol sind drei verschiedene a-b-Bindungen vorhanden, an die der zweite Iridiumkomplex addieren könnte. Diese sind in Abbildung 1 rechts als **A**, **B** und **C** bezeichnet. **1** wird durch Zweitaddition an die Bindung **B** gebildet. In Position **C** wären die Ir-Substituenten am weitesten voneinander entfernt, während sie sich in Position **A** am nächsten kämen. Computersimulationen der drei möglichen zweifach substituierten C_{70} -Moleküle geben keinen Hinweis auf ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen den Ir-Substituenten, die die Bildung eines der Isomeren weniger wahrscheinlich machen würden. Dies gilt auch für die Addition an **A**, bei dem die beiden Iridiumkomplexfragmente die größte räumliche Nähe zueinander haben.

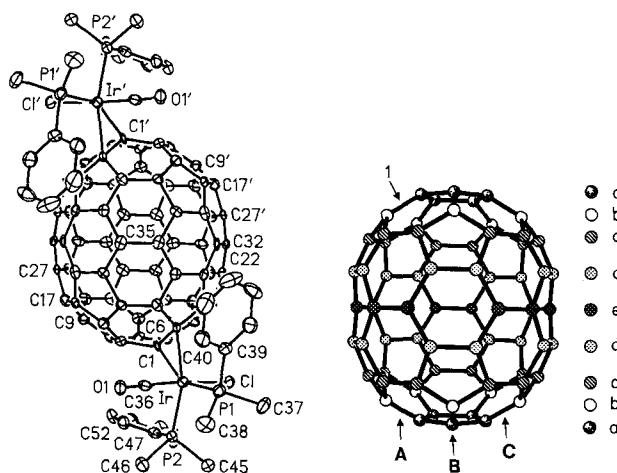


Abb. 1. Links: Perspektivische Darstellung von **1** (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle Atome). Ausgewählte Abstände [Å]: Ir-C1 2.194(7), Ir-C6 2.156(7), C1-C6 1.523(11), e-e-Bindungen C31-C32 1.456(11), C33-C34 1.464(12), C35-C35' 1.448(18). Rechts: Idealisierte Struktur von C_{70} . Die **1** bezeichnet die Bindung, an der die erste Addition erfolgt, **A**, **B** und **C** die möglichen Bindungen für die zweite Addition.

Die Struktur des C_{70} -Liganden in **1** stimmt sowohl mit den strukturellen Merkmalen des Komplexes $[(\eta^2-C_{70})Ir(CO)Cl(PPh_3)_2]$ ^[6] als auch mit den für das unkomplexierte Moleköl theoretisch vorhergesagten Strukturparametern überein^[10, 11]. Die durchschnittlichen Bindungslängen (oh-

ne die durch die Iridiumkoordination veränderten) betragen a-a 1.44(1), a-b 1.39(1), b-c 1.46(1), c-c 1.37(1), c-d 1.44(1), d-d 1.43(1), d-e 1.42(1), e-e 1.46(1) Å. Der bei einem Elektronenbeugungsexperiment an einem C_{70} -Film ermittelte ungewöhnlich kurze e-e-Abstand kann durch die Struktur von C_{70} in **1** nicht bestätigt werden^[12].

Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, daß Aren/Fulleren- π -Wechselwirkungen bei Fullerenderivaten im Festkörper eine große Rolle spielen können^[13]. Bei Verbindung **1** liegen die Phenylsubstituenten der Phosphanliganden direkt über der C_{70} -Oberfläche, obwohl sie durch einfache Rotation der PM_2Ph -Einheiten um die Ir-P-Achse erheblich weiter entfernt von der C_{70} -Einheit positioniert werden könnten. Abbildung 2 macht dies besonders deutlich. Dar-

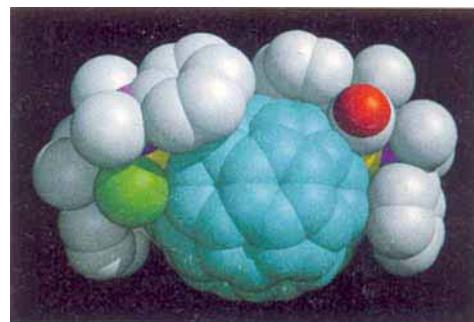


Abb. 2. Raumerfüllende Darstellung von **1** mit van-der-Waals-Oberfläche. Man beachte, wie eng sich die Phenylsubstituenten an die C_{70} -Oberfläche schmiegen. C_{70} ist hellblau, C weiß, O rot, Cl grün; Ir gelb und P purpur wiedergegeben.

über hinaus wechselwirken die Phenylgruppen des Phosphanliganden mit der C_{70} -Oberfläche eines benachbarten Moleküls **1**. Diese starke Annäherung zweier Moleküle **1** ist in Abbildung 3 dargestellt. Die drei Benzolmoleküle in **1** haben dagegen keinen Kontakt mit der C_{70} -Oberfläche. Sie besetzen lediglich Hohlräume im Festkörper.

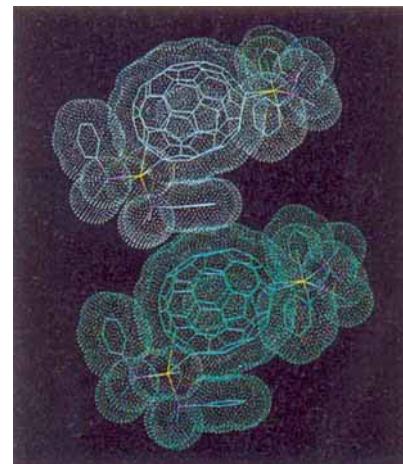


Abb. 3. Darstellung des engen Kontakts zweier Moleküle **1** im Festkörper. Die van-der-Waals-Oberflächen sind gepunktet wiedergegeben; beide Moleküle sind in unterschiedlichen Farben abgebildet.

Somit ist die Charakterisierung eines zweifachen Additionsproduktes an C_{70} gelungen. Aufgrund der zu erwartenden unterschiedlichen Reaktivität der acht unterschiedlichen Bindungstypen in C_{70} ist die Charakterisierung solcher Mehrfachadditionsprodukte bei C_{70} sicherlich einfacher als bei C_{60} .

Experimentelles

Eine gelbe Lösung von 84 mg (0.16 mmol) $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in 0.5 mL Benzol wurde zu einer rotbraunen Lösung von 20 mg (0.024 mmol) C_{70} in 12 mL Benzol gegeben. Die resultierende Lösung wurde intensiv durchmischt und anschließend vier Tage stehen gelassen. Das schwarze, kristalline Produkt wurde abfiltriert und mit Benzol und Diethylether gewaschen. Ausbeute 30 mg, 60% bezogen auf C_{70} .

Eingegangen am 12. Juni 1992 [Z 5403]

- [1] J. H. Holloway, E. G. Hope, R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Krotz, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 966; A. Hirsch, Q. Li, F. Wudl, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1309; W. A. Kalsbeck, H. H. Thorp, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 314, 363; P. J. Krusic, E. Wasserman, P. N. Keizer, J. R. Morton, K. F. Preston, *Science* **1991**, 254, 1183; T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, O. Almarsson, *ibid.* **1991**, 254, 1186; G. A. Olah, I. Bucsi, C. Lambert, R. Anisfeld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma, G. K. S. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9387; *ibid.* **1991**, 113, 9385; F. N. Tebbe, J. Y. Becker, D. B. Chase, L. E. Firment, E. R. Holler, B. S. Malone, P. J. Krusic, E. Wasserman, *ibid.* **1991**, 113, 9900; F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 157; J. M. Hawkins, *ibid.* **1992**, 25, 150.
- [2] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 9408; *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 134.
- [3] F. N. Tebbe, R. L. Harlow, D. B. Chase, D. L. Thorn, G. C. Campbell, Jr., J. C. Calabrese, N. Herron, R. J. Young, Jr., E. Wasserman, *Science* **1992**, 256, 822.
- [4] J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke, II, L. DeJarme, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5907; S. H. Hoke, II, J. Molstad, G. L. Payne, B. Kahr, D. Ben-Amotz, R. G. Cooks, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1991**, 5, 472.
- [5] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3980.
- [6] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8953.
- [7] A. J. Deeming, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1802.
- [8] Setzt man C_{70} und $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in Benzol im Molverhältnis 1:1 um, so kristallisiert aus der Lösung $[(\eta^2-\text{C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in Form schwarzer, rechteckiger Nadeln, die sich dem Aussehen nach deutlich von 1 unterscheiden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\overline{\text{P}1}$. Eine mittlerweile abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Produkt sehr stark dem bereits beschriebenen Komplex $[(\eta^2-\text{C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$ [6] ähnelt, d.h. der Iridiumkomplex koordiniert an eine der a-b-Bindungen von C_{70} .
- [9] Röntgenstrukturanalyse von 1 bei 130 K: $\text{C}_{122}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{O}_2\text{P}_4$, monokline Raumgruppe $C2/c$, $a = 17.893(4)$, $b = 20.988(5)$, $c = 22.127(5)$ Å, $\beta = 103.51(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.758 \text{ mgm}^{-3}$, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), Siemens R3m/V; 9262 unabhängige Reflexe, 6360 beobachtete Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$, $R = 0.054$, $R_w = 0.051$. Wie für diese Verbindungsgruppe typisch, sind die Cl^- und CO-Gruppen fehlgeordnet [6]. Die Abbildung zeigt die überwiegend vorliegende Form (anteilige Besetzung 0.64). Lösung durch Direkte Methoden (SHELXTL PLUS (VMS)). 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.
- [10] F. Negri, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6037.
- [11] G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 180, 451.
- [12] D. R. McKenzie, C. A. Davis, D. J. H. Cockayne, D. A. Muller, A. M. Vassallo, *Nature* **1992**, 355, 622.
- [13] A. L. Balch, V. J. Catalano, J. W. Lee, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5455.

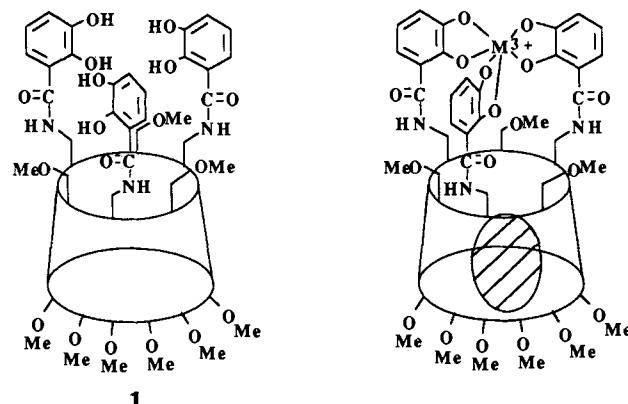
Synthese und Komplexbildungsverhalten eines auf Cyclodextrin beruhenden Siderophors

Von Anthony W. Coleman*, Chang-Chun Lin und Marcel Miocque

Natürlich vorkommende Siderophore wie Enterobactin^[1, 2], Parabactin^[3–5] und Agrobactin^[3–5] sind von Mikroorganismen gebildete Verbindungen zur Komplexbildung

und Solubilisierung von Eisen unter Eisenmangelbedingungen. Strukturell sind sie durch drei zweizähnige Liganden charakterisiert, die die Bindung von Fe^{III} notwendige oktaedrische Koordination ermöglichen. Vielfach sind diese Liganden, die häufig eine Spermidinstruktur haben, in ein gemeinsames Grundgerüst eingebaut.

An der Synthese von Analoga dieser Siderophore wird in letzter Zeit intensiv gearbeitet. Raymond et al.^[6–8] und Vögtle et al.^[9–11] entwickelten eisenkoordinierende Makrocyclen auf der Grundlage von 1,3,5-trisubstituierten Benzolderivaten mit drei Catecholeinheiten in der zur Komplexbildung günstigen geometrischen Anordnung. Kürzlich berichteten Raymond et al.^[12] über die Verwendung von Tris(ω -aminoalkyl)aminen als Bausteine zur Synthese von 2,3-Dihydroxyterephthalimid-Derivaten. Unser Interesse gilt der Synthese von Siderophoranaloga mit Cyclodextrinen als Grundgerüst. Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, deren axiale Symmetrie auf die Anwesenheit von sechs, sieben oder acht α -D-Glucopyranose-Einheiten (α -, β - bzw. γ -Cyclodextrin) zurückzuführen ist. Ihre Struktur läßt sich als Kegelstumpf mit zwei hydrophilen Flächen beschreiben, die einen weniger polaren Hohlraum umgeben, in dem eine Vielzahl von Gastmolekülen aufgenommen werden kann^[13]. Der Vorzug von Cyclodextrin-Siderophoren sollte sein, daß sie biologisch und pharmakologisch interessante Ionen komplexieren könnten und dann noch ein „freier“ Hohlraum zum Einschluß und Transport einer zweiten Serie von Molekülen zur Verfügung stünde. Wir synthetisierten darum den Liganden $6^A,6^C,6^E$ -Triamino- N,N',N'' -tris-(3,2-dihydroxybenzoyl)pentadeca- O -methyl- α -cyclodextrin **1** ($\equiv \text{H}_6\text{L}$) mit dreizähliger axialer Symmetrie (Schema 1).



Schema 1. Schematische Darstellung der Strukturen des Liganden **1** (links) und seiner Komplexe (rechts). Der schraffierte Bereich symbolisiert das eingelagerte aktive Molekül.

Unsere Erfahrungen mit der Mehrfach-Tritylierung von α -Cyclodextrin^[14] ermöglichten uns die Synthese von **1** (Schema 2), aufbauend auf einer verbesserten Synthese des bereits beschriebenen^[15] $6^A,6^C,6^E$ -Triamino-pentadeca- O -methyl- α -cyclodextrin-trihydrochlorids **6**. Die Detritylierung von **2** gelang in guten Ausbeuten (87%) mit HBF_4 (34%)/ CH_3CN ^[16], während das Verfahren von Boger et al.^[15] (konzentrierte HCl/CHCl_3) bei 0 °C zu unvollständiger Detritylierung und bei Raumtemperatur zu partieller Cyclodextrin-Hydrolyse führte. Das Trihydroxyderivat **3** wurde in 63 bzw. 96% Ausbeute in das Trimesylat **4a** oder das Tritosylat **4b** überführt. Letztere wurden in das Triazid **5** umgewandelt, dessen Reduktion mit Triphenylphosphan/Ammoniak das als Hydrochlorid **6** isolierte Triamin ergab. Umsetzung von **6** mit 2,3-Diacetoxybenzoylchlorid^[17] in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit Triethylamin als Base führte zum geschützten

* Dr. A. W. Coleman, Dr. C.-C. Ling, Prof. Dr. M. Miocque
CNRS, Laboratoire de Chimie Organique
Centre Pharmaceutique, Université de Paris Sud
F-92290 Châtenay-Malabry (Frankreich)