

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. Kroto, 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. Bucci, C. Lambert, R. Aniszfeld, 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. Dejarne, 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 $[(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPhMe}_2)_2] \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$ in Form schwarzer, rechteckiger Nadeln, die sich dem Aussehen nach deutlich von 1 unterscheiden. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Eine mittlerweile abgeschlossene Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Produkt sehr stark dem bereits beschriebenen Komplex $[(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_2)_2]$ [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, $\beta = 103.51(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.758 \text{ mgm}^{-3}$, $\text{MoK}\alpha$ -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 Verbindungsklasse 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 Komplexierungsverhalten eines auf Cyclodextrin beruhenden Siderophors

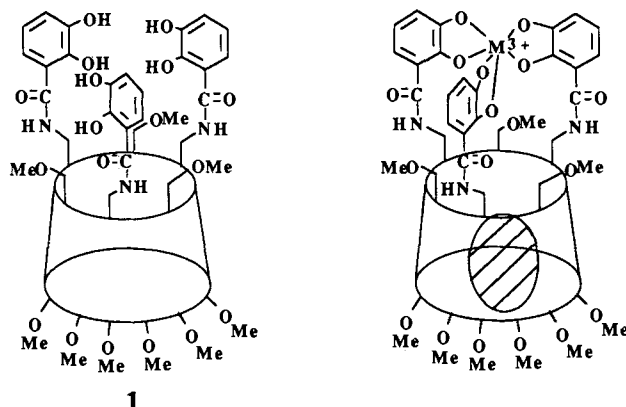
Von Anthony W. Coleman*, Chang-Chun Lin und Marcel Miocque

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

* 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)

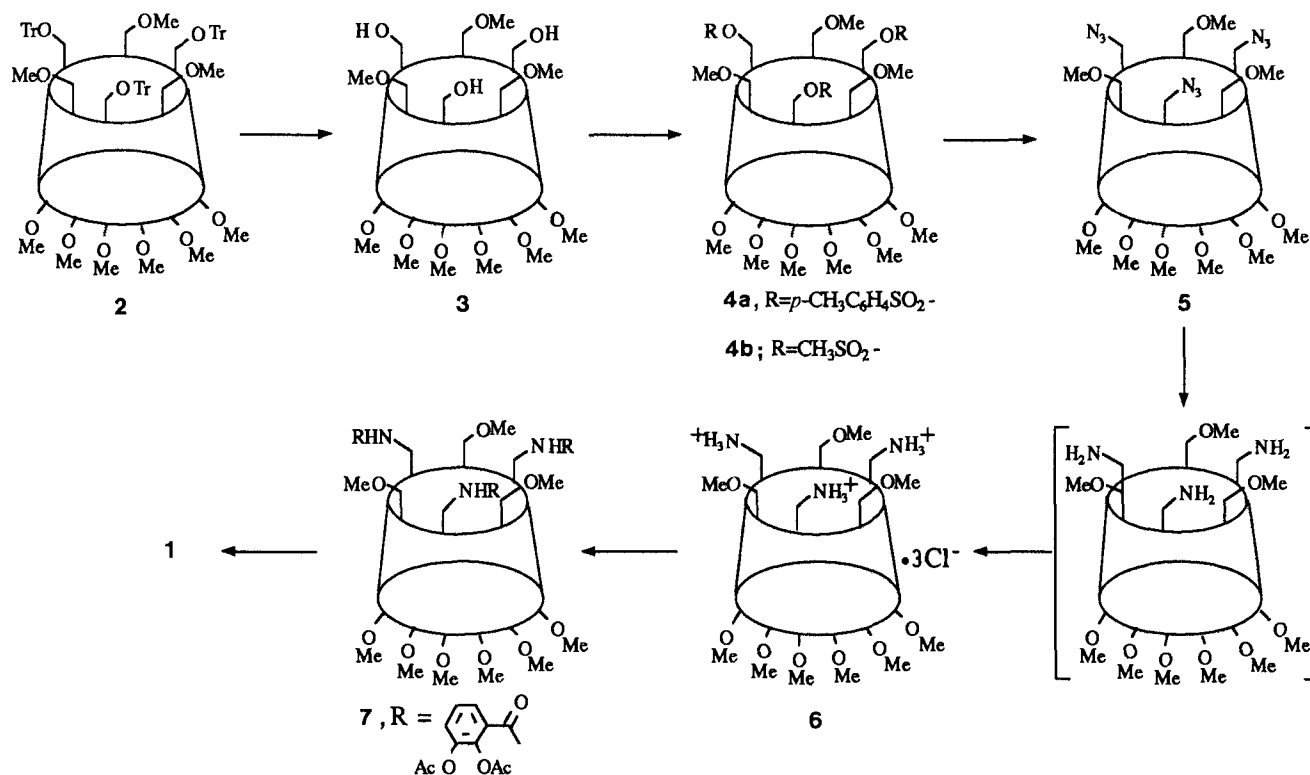
und Solubilisierung von Eisen unter Eisenmangelbedingungen. Strukturell sind sie durch drei zweizählige Liganden charakterisiert, die die zur Bindung von Fe^{III} notwendige oktaedrische Koordination ermöglichen. Vielfach sind diese Liganden, die häufig eine Spermidinstruktur haben, in ein gemeinsames 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 Bausteinen zur Synthese von 2,3-Dihydroxyterephthalamid-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 -1,4-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 ($\cong \text{H}_6\text{L}$) 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 geschütz-



Schema 2. Synthese des Liganden 1. Tr = Trityl.

ten Liganden 7 in 82% Ausbeute. Entfernung der Acetatgruppen mit $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ ergab den gewünschten Liganden 1 in einer Ausbeute von 97%.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden catecholhaltigen Derivate 7 und 1 zeigen eindeutig die Beibehaltung der dreizähligen Molekülsymmetrie und die freie Drehbarkeit der Catecholgruppen. 1 liefert in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ zwei Dubletts ($\delta = 5.04$ und 4.84) und ein Triplett (5.95), die den beiden Arten anomerer Protonen bzw. der einen Art Amidprotonen entsprechen. Die Signale der beiden Arten phenolischer Protonen liegen bei $\delta = 13.6$ (*ortho*) und 8.95 (*meta*). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von 1 in CDCl_3 bestätigt die erwartete Symmetrie: Es zeigt lediglich ein CONH -Signal bei $\delta = 170.3$, zwei C-1-Signale bei $\delta = 100.4$ und 99.4 sowie ein CH_2NH -Signal bei $\delta = 40.7$.

Die Komplexierung von FeCl_3 durch 1 in Wasser [$1/\text{FeCl}_3 = 1/1$, $2.59 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0.10 \text{ M}$ (NaCl)] wurde spektrophotometrisch im pH-Bereich von 3 bis 11 untersucht. Bei pH-Werten größer als 4 wird die tiefrote Farbe des Komplexes mit einem Absorptionsmaximum bei 545 nm beobachtet. Zwischen pH 6.88 und pH 8.20 tritt bei 563 nm ein scharfer isosbestischer Punkt auf; ein weiterer (bei 535 nm) wird bei pH 8.25–9.40 gefunden. Potentiometrische Titrationsexperimente mit der wäßrigen Lösung von $1/\text{FeCl}_3$ ($1/1$) belegen, daß das Auftreten der beiden isosbestischen Punkte auf dem Vorliegen zweier Protonierungsgleichgewichte beruht ($\text{FeLH}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeLH}_2^-$; $\text{FeL}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{FeLH}^{2-}$). Mit Hilfe von Schwarzenbach-Plots^[18] konnten aufgrund der linearen Abhängigkeit die erste Protonierungskonstante zu $\lg K_{\text{FeLH}_2^-} = 8.4$ und die zweite zu $\lg K_{\text{FeLH}^{2-}} = 7.4$ berechnet werden.

Die extrem starke Komplexierung von Fe^{3+} durch den Liganden 1 vereitelt die direkte Bestimmung der Bildungskonstanten $K_{\text{FeL}^{3-}}$, die gemäß Gleichung (a) definiert ist ($[\text{FeL}^{3-}]$ bedeutet Konzentration von FeL^{3-}). Darum wur-

$$K_{\text{FeL}^{3-}} = \frac{[\text{FeL}^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{L}^{6-}]} \quad (\text{a})$$

den bei 25°C und pH 7.85 mit Lösungen, die einen zehnfachen Überschuß an Ethylendiamintetraacetat enthielten, Konkurrenzexperimente durchgeführt. Gemäß spektrophotometrischer Kontrolle war das Gleichgewicht nach 24 h erreicht. Zwar sind die Protonierungskonstanten von 1 noch unbekannt, doch wenn man vernünftigerweise davon ausgeht, daß die Logarithmen der ersten drei Protonierungskonstanten denen von Dihydroxybenzamid (7.6, 8.4 und 9.2) entsprechen, und die der restlichen drei Protonierungskonstanten als 12.1 ^[19] annimmt, kann die von der Protonenkonzentration abhängige Stabilitätskonstante K^* [Gl. (b)] zu $10^{2.82}$ bestimmt werden.

$$K^* = \frac{[\text{FeL}^{3-}][\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_3\text{L}^{3-}]} \quad (\text{b})$$

Die Bildungskonstante $K_{\text{FeL}^{3-}}$ ergibt sich dann zu 10^{39} und ähnelt damit den Werten für andere cyclische Liganden (10^{40} für CYCAM^[7], 10^{38} für CYCAMS^[20]), ist jedoch mehrere Größenordnungen niedriger als die entsprechende Konstante für Enterobactin (10^{52})^[19].

Um die Fähigkeit des Liganden 1, sowohl Metall-Ionen zu komplexieren als auch organische Moleküle zu transportieren, zu testen, haben wir seine Wechselwirkung mit diamagnetischem Al^{3+} in D_2O bei pD 11 [$1/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 = 1/1$] untersucht. Die Komplexierung wird eindeutig durch die drastischen Änderungen der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen (Abb. 1a, b) sowie der Methylprotonen der Glucopyranose-Einheiten B, D und F (3.35 nach 2.85 ppm) belegt. Die Beibehaltung der dreizähligen Symmetrie nach der Komplexierung folgt aus der Einfachheit des Spektrums und dem Auftreten von nur zwei Dubletts für die anomeren Protonen.

Einschlußexperimente mit AlL^{3-} wurden mit *p*-Nitrophenolat durchgeführt. Der Einschluß wird deutlich in den induzierten Änderungen der chemischen Verschiebungen der *p*-Nitrophenolat-*ortho*-Protonen von 8.0 zu 8.4 ppm und der *-meta*-Protonen von 6.5 zu 6.7 ppm (Abb. 1d, c). Die Ver-

schiebungen der aromatischen Protonen von AlL^{3-} werden durch den Einschluß nicht beeinflusst (Abb. 1b, c), wogegen einige Veränderungen der Signallagen der Cyclodextrinprotonen im Bereich von $\delta = 3.8$ bis 4.0 auftreten. Die geschilderten Beobachtungen sind in Einklang damit, daß das Cyclodextrin zugleich ein Metall-Ion komplexieren und ein organisches Molekül in seinen Hohlraum aufnehmen kann.

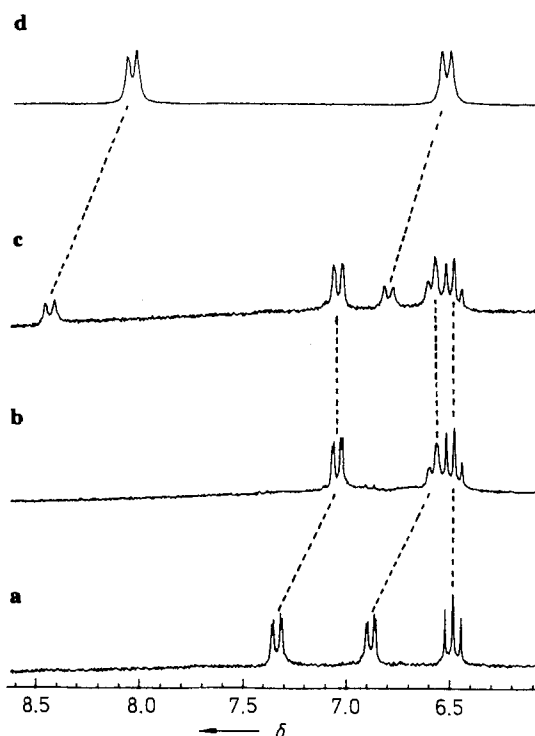


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der aromatischen Protonen von a) Ligand 1, b) Ligand 1 + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1:1), c) Ligand 1 + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1:1) in Gegenwart von 1 Äquiv. *p*-Nitrophenolat, d) Natrium-*p*-nitrophenolat in D_2O bei pH 11.

Wir konnten somit zeigen, daß mit einem von α -Cyclodextrin abgeleiteten Siderophor Fe^{III} und Al^{III} komplexiert werden können und daß zusätzlich zur Komplexbildung von Al^{III} die Bildung eines Einschlußkomplexes möglich ist.

Experimentelles

3: Zu einer gerührten Lösung von **2** (2.42 g) in Acetonitril (40 mL) wurde Tetrafluoroborsäure (34%, 2.0 mL) gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wurde Et_3N (1.4 mL) zugefügt. Abdestillation des Lösungsmittels und Säulenchromatographie des Rückstandes ergaben **3** [15] (1.30 g, 87%).

4a: Eine Lösung von **3** (200 mg), *p*-Toluolsulfonylchlorid und *N,N*-Dimethylaminopyridin (50 mg) in wasserfreiem Pyridin (3 mL) wurde 48 h gerührt. Es wurde mit H_2O (0.5 mL) hydrolysiert und die Lösung mit Ethylacetat (15 mL) verdünnt. Das Gemisch wurde mit H_2O (15 mL), HCl (2M, 15 mL), NaOH (2M, 15 mL) und H_2O (20 mL) gewaschen und nach dem Trocknen über Na_2SO_4 eingengt. Säulenchromatographie ($\text{EtOH}/\text{CHCl}_3 = 4/96$ v/v) ergab **4a** (174 mg, 63%). ^1H -NMR (CDCl_3 , Signalzuordnung aufgrund von COSY-DQF-Experimenten bei 500 MHz): $\delta = 7.71$ (6H, d, Tosyl), 7.29 (6H, d, Tosyl), 4.89 (3H, d, $\text{H}-1_{\text{ACE}}$), 4.85 (3H, d, $\text{H}-1_{\text{BDF}}$), 4.58 (3H, m, $\text{H}-6_{\text{ACE}}$), 4.34 (3H, dd, $\text{H}-6'_{\text{ACE}}$), 4.02 (3H, m, $\text{H}-5_{\text{BDF}}$), 3.91 (3H, $\text{H}-6_{\text{BDF}}$), 3.83 (3H, $\text{H}-5_{\text{BDF}}$), 3.70 (3H, $\text{H}-4_{\text{BDF}}$), 3.55 (3H, $\text{H}-3_{\text{BDF}}$), 3.42 (3H, $\text{H}-6'_{\text{ACE}}$), 3.38 (3H, $\text{H}-4$), 3.14 (3H, dd, $\text{H}-2_{\text{BDF}}$), 3.04 (3H, dd, $\text{H}-2_{\text{ACE}}$).

4b, 5 und 6 wurden gemäß Literaturvorschriften [15] hergestellt.

7: **6** (100 mg) und 2,3-Diacetoxybenzoylchlorid (119 mg) wurden in wasserfreiem THF (5 mL) bei 0°C gelöst und mit Et_3N (0.33 mL) versetzt. Nach 1 h ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und rührte weitere 15 h. Es wurde mit H_2O hydrolysiert und die Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (60 mL) aufgenommen, die Lösung mit H_2O (15 mL), gesättigter NaHCO_3 -Lösung (2×15 mL) und H_2O (15 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Säulenchromatographie ($\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 5/95$ v/v) ergab **7** als weißen Feststoff (117 mg, 82%). IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 3463, 1779, 1665$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.62$ (3H, t, CONH), 5.14 (3H, d, $\text{H}-1$), 5.02 (3H, d,

$\text{H}-1$), 3.15 (9H, s, $\text{MeO}-6_{\text{BDF}}$), 2.18 (9H, s, AC), 2.22 (9H, s, AC); ^{13}C -NMR (J. Mod., 50 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.8, 167.9$ (COO), 165.1 (CONH), 142.7 (C-2'), 139.9 (C-3'), 129.9 (C-1'), 126.6, 125.9 (C-4', 5', 6'), 99.2 (C-1), 83.6, 81.9, 81.8, 81.5, 81.1, 81.0 (C-2,3,4), 71.3, 70.1 (C-5_{ACE}, C-5_{BDF}), 70.6 (C-6_{BDF}), 61.5 (MeO-2_{ACE}, MeO-2_{BDF}), 59.1 (MeO-6_{BDF}), 58.0, 57.9 (MeO-3_{ACE}, MeO-3_{BDF}), 41.0 (C-6_{ACE}), 20.4 (CH_3); korrekte C,H,N-Analyse.

1: Eine Lösung von **7** (100 mg) in wasserfreiem Methanol (entgast, 5 mL) wurde mit NaOCH_3 (20 mg) versetzt. Nach einstündigem Rühren unter Argon wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde in entgastem H_2O (5 mL) aufgenommen, der pH der Lösung auf 7 eingestellt und die Lösung mit Ethylacetat (20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H_2O (2×10 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Der Rückstand wurde aus Ethylacetat/Hexan umkristallisiert und ergab analysenreines **1** (84 mg, 97%). IR (KBr): $\tilde{\nu}_{\text{max}} [\text{cm}^{-1}] = 3302, 1640$; ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 13.60$ (3H, s, OH-2'), 8.95 (3H, s, OH-3'), 5.95 (3H, t, CONH), 5.04 (3H, d, $\text{H}-1$), 4.84 (3H, d, $\text{H}-1$); ^{13}C -NMR (J. Mod., 50 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.3$ (CONH), 149.1 (C-2'), 145.8 (C-3'), 118.6, 116.0 (C-4',5',6'), 113.8 (C-1'), 100.4, 99.4 (C-1), 84.5, 82.2, 82.1, 81.9, 81.1 (C-2,3,4), 71.7, 70.4 (C-5), 70.8 (C-6_{BDF}), 61.9, 61.6 (MeO-2), 59.5 (MeO-6), 58.2, 57.8 (MeO-3), 40.7 ($\text{CH}_2\text{NH}-6_{\text{ACE}}$); korrekte C,H,N-Analyse.

Eingegangen am 26. Februar,
veränderte Fassung am 18. Juli 1992 [Z 5212]

- [1] J. R. Pollack, J. B. Neilands, *Biochim. Biophys. Res. Commun.* **1970**, *38*, 989.
- [2] I. G. O'Brien, F. Gibson, *Biochim. Biophys. Acta* **1970**, *215*, 393.
- [3] G. H. Tait, *Biochem. J.* **1975**, *146*, 191.
- [4] T. Peterson, J. B. Neilands, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4805.
- [5] T. Peterson, K. E. Falk, S. A. Leong, M. P. Klein, J. B. Neilands, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7715.
- [6] F. L. Weill, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2728.
- [7] W. R. Harris, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6534.
- [8] D. J. Ecker, L. D. Loomis, M. E. Cass, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2457.
- [9] W. Kiggen, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 714.
- [10] W. Kiggen, F. Vögtle, S. Franken, H. Puff, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1859.
- [11] P. Stutte, W. Kiggen, F. Vögtle, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2065.
- [12] T. M. Garrett, T. J. McMurphy, M. W. Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2965.
- [13] J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology*, Kluwer, Dordrecht, **1988**.
- [14] C.-C. Ling, A. W. Coleman, M. Miocque, *Carbohydr. Res.* **1992**, *223*, 287.
- [15] J. Boger, J. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7631.
- [16] S. Cottaz, H. Driguez, *Synthesis* **1989**, 755.
- [17] R. J. Bergeron, K. A. McGovern, M. A. Channing, P. S. Burton, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1589.
- [18] G. Anderegg, F. L'Eplattenier, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1963**, *46*, 1409.
- [19] W. R. Harris, C. J. Carrano, S. R. Cooper, S. R. Sofen, A. E. Avdeef, J. V. McArdle, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6079.
- [20] W. R. Harris, K. N. Raymond, F. L. Weill, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2667.

Das 5'-*P*-boransubstituierte Thymidinphosphat und -triphosphat**

Von Jeno Tomasz*, Barbara Ramsay Shaw*, Ken Porter, Bernard F. Spielvogel* und Anup Sood*

Wir beschreiben hier die Synthese und einige Eigenschaften von 5'-*P*-boransubstituiertem Thymidinphosphat **5** und -triphosphat **6** (Boranophosphate, -triphosphate), den ersten Nucleosid-5'-boranophosphaten bzw. -triphosphaten^[1], in denen eine negativ geladene BH_3 -Gruppe ein nichtbindendes

[*] Dr. J. Tomasz, Dr. B. R. Shaw, Dr. K. Porter
Chemistry Department, Duke University
Durham, NC 27706 (USA)

Dr. B. F. Spielvogel, Dr. A. Sood
Boron Biologicals, 533 Pylon Drive
Raleigh, NC 27606 (USA)

[**] Boron-Containing Nucleic Acids, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (1R43 AI 30887-01) und der American Cancer Society (NP 741) gefördert. F. Huang danken wir für die HPLC-Untersuchung. – 2. Mitteilung: [2].