

zum Ziel, die Struktur von (+)-Tolyporphin A aufzuklären.

Dazu sammelten wir die  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Daten von natürlichem (+)-Tolyporphin-A-*O,O*-diacetat in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  und verglichen sie mit den Werten der synthetisierten Verbindung. Die Konnektivität des Porphyringerüsts (Tabelle 3) erwies

Tabelle 3. NOE-Signale von natürlichem Tolyporphin-A-*O,O*-diacetat.

$\text{H2} \leftrightarrow \text{H2}$	$\text{H10} \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{C12})$
$\text{H2} \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{C3})$	$\text{CH}_3(\text{C12}) \leftrightarrow \text{H13}$
$\text{CH}_3(\text{C3}) \leftrightarrow \text{H5}$	$\text{H13} \leftrightarrow \text{H15}$
$\text{H5} \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{C7})$	$\text{H15} \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{C17})$

sich als identisch mit der des synthetisierten Materials. Wie beim synthetischen Produkt wurden auch beim natürlichen Tolyporphin-A-*O,O*-diacetat NOEs zwischen den C1'- und C2'-Kohlenhydratprotonen und den C5- und C15-*meso*-Porphyrinprotonen registriert. Dies deutet wiederum auf Rotationsfreiheit um die C-Glycosidbindungen hin. Diese Befunde führten uns zu dem Schluß, daß sich synthetisches und natürliches Produkt nur in der Konfiguration ihrer quartären Zentren unterscheiden, womit es vier Möglichkeiten für die Struktur von natürlichem (+)-Tolyporphin A gibt (Abbildung 4). Struktur **A** repräsentiert unser synthetisches Produkt, das nicht mit dem natürlichen Produkt übereinstimmt.

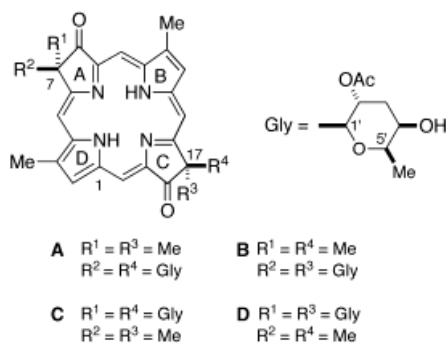


Abbildung 4. Die vier nach den hier vorgestellten Befunden möglichen Strukturen von Tolyporphin A.

Unter der Voraussetzung, daß die Ringe A und C in der Natur aus dem gleichen Vorläufer über den gleichen Biosyntheseweg gebildet werden, ist es unwahrscheinlich, daß Struktur **B** oder Struktur **C** dem natürlichen Produkt entspricht, da die absoluten Konfigurationen ihrer quartären Zentren C7 und C17 entgegengesetzt sind. Deshalb schlagen wir Struktur **D** als die wahrscheinlichste Struktur von (+)-Tolyporphin A vor. Diese revidierte Struktur ist mit allen spektroskopischen Daten, die vom natürlichen Produkt erhalten wurden, vereinbar und kann durch die Synthese von **D** ausgehend vom monocyclischen Vorläufer **2b** eindeutig bestätigt werden.

Eingegangen am 1. Oktober 1998 [Z12478]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 926–928

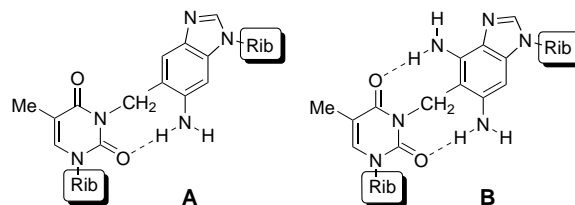
**Stichwörter:** Naturstoffe • NMR-Spektroskopie • Porphyrinoide • Strukturaufklärung

- [1] T. G. Minehan, Y. Kishi, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 923.
- [2] Synthese mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  und Pyridin bei Raumtemperatur (RT).<sup>[3]</sup>
- [3] M. R. Prinsep, F. R. Caplan, R. E. Moore, G. M. L. Patterson, C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 385.
- [4] Die Bezifferung gemäß der vorgeschlagenen Struktur **1a** wurde hier übernommen.
- [5] Acht weitere Tolyporphine wurden inzwischen aus der cyanophyten Mikroalge isoliert: M. R. Prinsep, G. M. L. Patterson, L. K. Larsen, C. D. Smith, *Tetrahedron* **1995**, 51, 10523.
- [6] Die  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY- und  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -ROESY-Daten waren für jede der untersuchten Verbindungen identisch. Wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses haben wir uns auf die  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -NOESY-Daten konzentriert.
- [7] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von synthetischem und natürlichem Tolyporphin-A-*O,O*-diacetat erwiesen sich in  $\text{C}_6\text{D}_6$  als konzentrationsunabhängig.

## Modelle für kovalent verknüpfte Watson-Crick-Basenpaare\*\*

Xiaoxin Qiao und Yoshito Kishi\*

Mitte der achtziger Jahre wurde von Leonard das Konzept kovalent verknüpfter Sequenzabschnitte eingeführt, deren Struktur der H-verbrückter Watson-Crick-Basenpaare ähnelt.<sup>[1]</sup> Seither sind mehrere kovalent verknüpfte Systeme entwickelt und für unterschiedliche Zwecke genutzt worden.<sup>[2]</sup> Unserer Meinung nach könnten Basenpaare, die wie in **A** oder **B** über eine Methylenbrücke verknüpft sind, neue



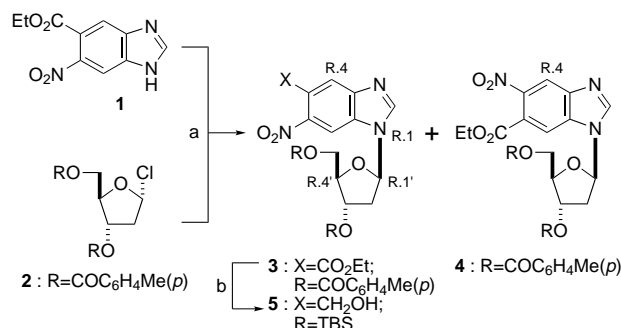
Aspekte in die chemischen Eigenschaften kovalent verknüpfter Nucleoside und Nucleotide einführen. Dazu gehören, daß bei diesen Modellen nur Watson-Crick- und umgekehrte Watson-Crick-Basenpaarungen möglich sind<sup>[15]</sup> und daß die konformative Beweglichkeit entlang der Methylenbrücke erhalten bleibt, wobei zugleich eine höhere chemische Stabilität zu erwarten ist. Die Bedenken bei dieser Art von Modellen liegen auf der Hand: Wegen der Methylenbrücke können sich die beiden Basen nicht in der gleichen Ebene befinden, so daß **A** und **B** möglicherweise keine korrekten Modelle für Watson-Crick-Basenpaare sind. Nach Molekül-

[\*] Prof. Dr. Y. Kishi, Dr. X. Qiao  
 Department of Chemistry and Chemical Biology  
 Harvard University, Cambridge, MA 02138 (USA)  
 Fax: (+1) 617-495-5150  
 E-mail: kishi@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (NS 12108) unterstützt. Wir danken Dr. Richard Staples, Michael Grogan und George Topalov für die Kristallstrukturanalysen.

mechanik-Rechnungen kann aber die Verformung vernachlässigt werden, die in einem Doppelstrang-Oligomer durch eine Methylenbrücke verursacht wird.<sup>[3]</sup> Wir beschreiben hier einen allgemeinen Syntheseweg zu Basenpaaren vom Typ **A** sowie die Bestimmung ihrer Struktur im Festkörper und in Lösung. Dabei können wir belegen, daß diese Modellverbindungen in der Tat einige der Strukturmerkmale von H-verbrückten Watson-Crick-Basenpaaren aufweisen.

Das Benzimidazolderivat **1** (Schmp. 154–157 °C aus EtOH) wurde aus käuflicher Benzimidazol-5-carbonsäure glatt über zwei Stufen (1. EtOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kat.), Rückfluß; 2. rauchende HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 °C) in 85 % Gesamtausbeute erhalten. Unter Phasentransferkatalyse<sup>[4]</sup> wurde **1** mit 2-Desoxy-3,5-di-*O*-*p*-toluoyl-D-*erythro*-pentosylchlorid **2**<sup>[5]</sup> gekuppelt und ergab in 95 % Gesamtausbeute ein 1:1-Gemisch des N<sup>1</sup>- **3** und N<sup>3</sup>-Glycosids **4**, die an Kieselgel (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/EtOAc, 4/1) getrennt wurden (Schema 1). Beide Glycoside wurden in einer Selektivität von mindestens 20:1 in der

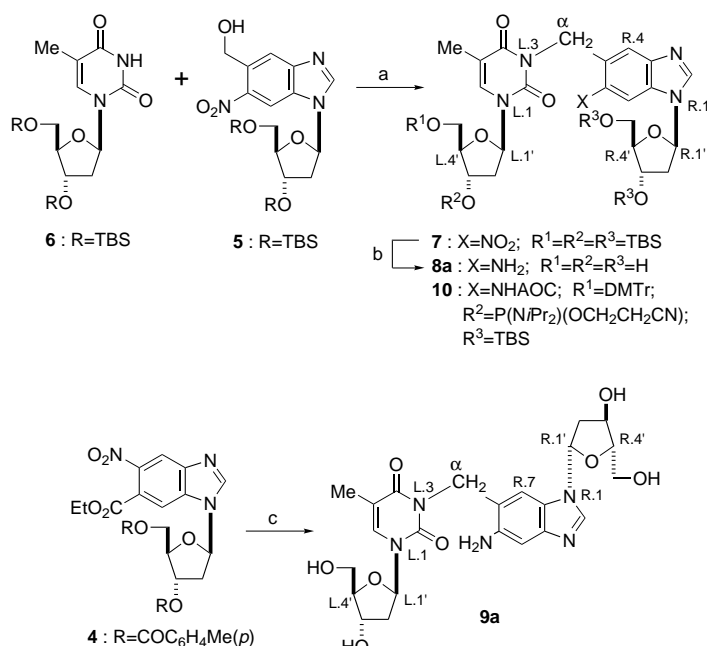


Schema 1. Reagentien und Bedingungen: a) KOH/[18]Krone-6, MeCN, Raumtemperatur (RT); b) 1. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH, RT; 2. TBS-Cl, Imidazol, DMF, RT; 3. NaOH, *t*BuOH, RT; 4. ClCO<sub>2</sub>Et, Et<sub>3</sub>N, THF, 0 °C; 5. NaBH<sub>4</sub>, EtOH, 0 °C. TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.

$\beta$ -Form erhalten. Ihre Strukturen wurden aus NOESY-NMR-Experimenten abgeleitet. In **3** traten starke NOEs zwischen R.1'-H und R.4'-H, R.2-H sowie R.7-H, dem Proton *ortho* zur Nitrogruppe, auf. In **4** wurden intensive Kreuzpeaks zwischen R.1'-H und R.4'-H, R.2-H sowie R.7-H, hier dem Proton *ortho* zur Ethoxycarbonylgruppe, erhalten.<sup>[6]</sup>

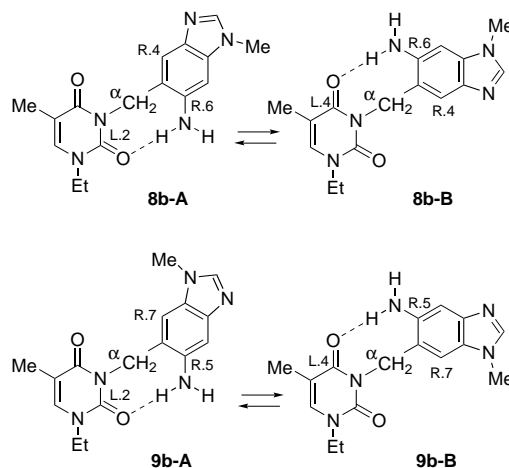
Über fünf Stufen wurde **3** in 55 % Gesamtausbeute in den primären Alkohol **5** umgewandelt (Schema 1). Dieser wurde mesyliert und mit dem Silylthymidin **6**<sup>[7]</sup> nahezu quantitativ zum methylenverbrückten Dimer **7** gekuppelt (Schema 2). Unter Mitsunobu-Bedingungen<sup>[8]</sup> konnte **5** direkt mit **6** in einer Ausbeute von 96 % zu **7** gekuppelt werden. Die Reduktion der Nitrogruppe in **7** und die Abspaltung der TBS-Schutzgruppe lieferten das methylenverbrückte **8a** (Schmp. 215–216 °C aus CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH/MeOH) in 65 % Gesamtausbeute. Aus **4** wurde auf die gleiche Art **9a** (Schmp. > 230 °C aus 95proz. EtOH) erhalten.

**8a** wurde aus 2,2,2-Trifluorethanol/Methanol und **9a** aus 95proz. Methanol umkristallisiert, wobei beide Verbindungen als feine Nadeln anfielen; jedoch konnten keine für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden. Daher wurden die kohlenhydratfreien methylenverbrückten Basenpaare **8b** (Schmp. 215–217 °C aus EtOAc/EtOH) und

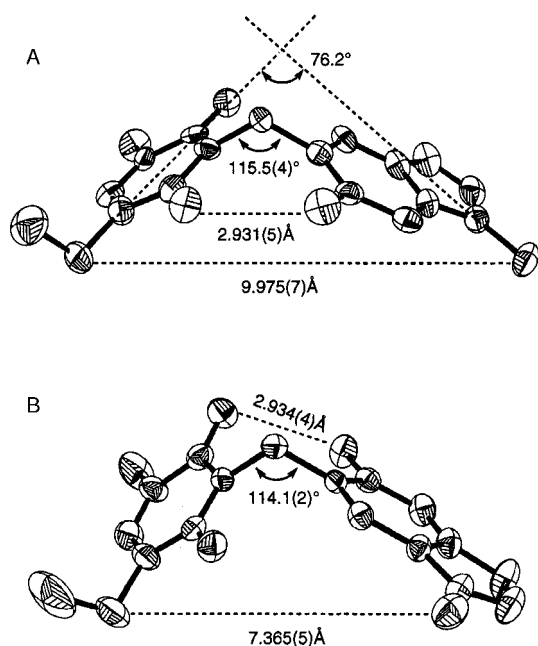
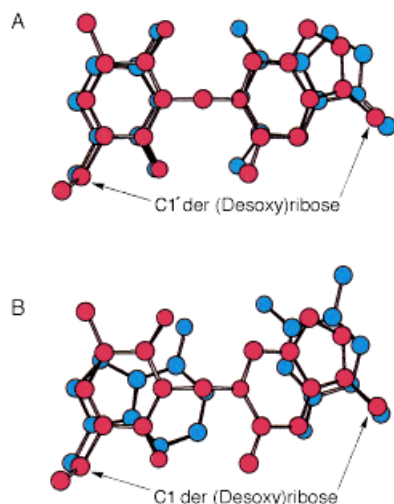


Schema 2. Reagentien und Bedingungen: a) 1. Mesylierung von **5**: MsCl, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C; 2. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMSO, RT oder a) DEAD, PPh<sub>3</sub>, THF, 0 °C → RT; b) 1. SnCl<sub>2</sub>, EtOH, RT → 70 °C; 2. TBAF, THF, RT; c) siehe b) in Schema 1 und dann a) und b) in diesem Schema. Zur Synthese von **10** siehe Lit. [13]. AOC = Allyloxycarbonyl, DEAD = Diethylazodicarboxylat, DMSO = Dimethylsulfoxid, DMTr = 4,4'-Dimethoxytriphenylmethyl, Ms = Methansulfonyl, TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

**9b** (Schmp. > 230 °C aus EtOAc/EtOH) hergestellt<sup>[9]</sup> und röntgenographisch analysiert (Abbildung 1).<sup>[10]</sup> Dabei ergaben sich interessante Strukturinformationen: 1) Die strukturelle Ähnlichkeit von **8b** mit C-G- und A-T-Basenpaaren ist ausgezeichnet: In **8b** ist der R.1'-L.1'-Abstand 9.975(7) Å bei

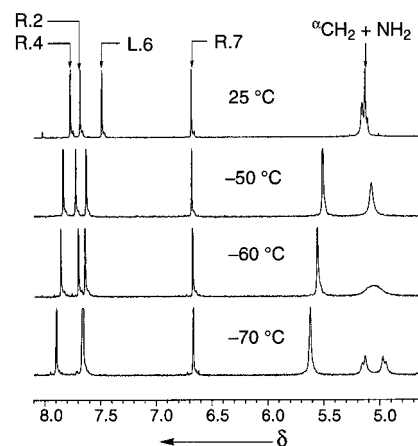


einem Winkel der Basenebenen von 76.2°, bei C-G- und A-T-Basenpaaren sind die entsprechenden Werte (10.60 ± 0.15) Å (C1'-C1') und (68 ± 2)°.<sup>[11]</sup> Bei der Überlagerung der Strukturen von **8b** und C-G- sowie A-T-Basenpaaren wird deren nahezu identische Ausfüllung der Fläche ersichtlich (Abbildung 2). 2) Zwischen L.2-C=O und R.6-N-H ist deutlich eine H-Brücke zu erkennen; der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom an L.2 und dem Stickstoffatom an R.6 beträgt nur 2.931 Å. Dagegen treten im Kristall von **8b** keine intermole-

Abbildung 1. Strukturen von **8b** (A) und **9b** (B) im Kristall.Abbildung 2. Überlagerung der Strukturen von **8b** (rot) und A) C-G sowie B) A-T (blau).

kularen H-Brücken auf; selbst im Festkörper gibt es also keine Hoogsteen- oder wechselnde Paarung. 3) Die  $sp^3$ -Brücke weist einen deutlich vergrößerten Tetraeder-Bindungswinkel auf ( $115.5(4)^\circ$ ). 4) Anders als in der **8b**-Reihe existiert in der **9b**-Reihe eine H-Brücke zwischen der Aminogruppe an R.5 und dem Carbonyl-Sauerstoffatom an L.4. Damit befinden sich sowohl in der **8b**- als auch in der **9b**-Reihe die Methylgruppe an R.1 und die Ethylgruppe an L.1 auf der gleichen Seite des Moleküls. Der R.1'-L.1'-Abstand ( $7.365(5) \text{ \AA}$ ) und der Ebenenwinkel ( $43.5^\circ$ ) ermöglichen es **9b** jedoch nicht, die Fläche ähnlich auszufüllen wie die Paare C-G und A-T. Auch bei **9b** sind keine intermolekularen H-Brücken zu verzeichnen.

Die Rotationsfreiheit entlang der Methylenbrücke wurde mit temperaturabhängiger  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 3). Am auffälligsten verhielt sich das Signal

Abbildung 3. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (500 MHz, in  $[\text{D}_6]$ Aceton;  $\delta = 4.6\text{--}8.2$ ) von **8b**. Die angegebene Zuordnung gilt für Raumtemperatur. Bei  $-50^\circ\text{C}$  sind die Signale der Protonen an R.2 und R.4 vertauscht.

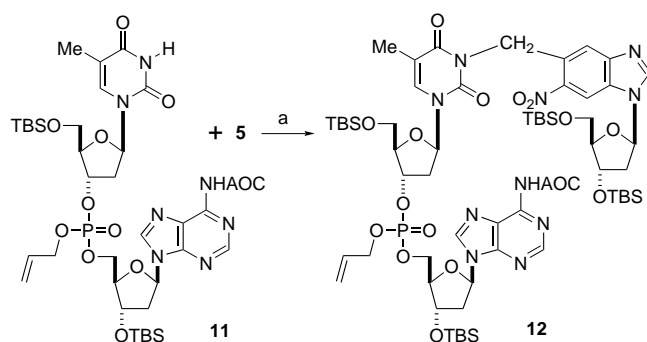
der Methylenprotonen von **8b**: Bei Raumtemperatur war es ein scharfes Singulett, bei etwa  $-70^\circ\text{C}$  dagegen ein AB-Quartett. Aus der Koaleszenztemperatur, die bei rund  $-60^\circ\text{C}$  lag, wurde eine Rotationsbarriere von rund  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$  abgeschätzt.<sup>[12]</sup> Die Art, in der sich die chemische Verschiebung der  $\text{NH}_2$ -Protonen ändert, weist auf deren Beteiligung an H-Brücken hin. Es ist verführerisch, auch ohne experimentellen Beweis **8b-A** als die in Lösung bevorzugte Konformation anzunehmen, entsprechend den Verhältnissen im Festkörper. Bei **9b** wurde genau das gleiche Phänomen verzeichnet, und die Rotationsbarriere beträgt ebenfalls ca.  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Auch hier ist die bei  $-70^\circ\text{C}$  bevorzugte Konformation in Lösung vermutlich **9b-B** und damit identisch mit der im Festkörper vorliegenden. Die Nucleotide **8a** und **9a** weisen im übrigen strukturelle Merkmale auf, die denen von **8b** bzw. **9b** entsprechen.

Die bei kovalent verknüpften Basenpaaren wie **8** und **9** auftretenden Struktureigenschaften lassen auf ein interessantes und einzigartiges Potential hoffen. Zur Vielseitigkeit des hier vorgestellten Synthesewegs sei folgendes angemerkt: Da die basenkatalysierte Kupplung von **5** mit Thymidinderivaten **6** bei  $\text{R} = \text{Acetyl}$ , Benzoyl (Bz), *tert*-Butyldiphenylsilyl (TBDPS), Triethylsilyl (TES), Tetrahydropyranyl (THP) und sogar H erfolgreich ist, sollte es möglich sein, methylenverbrückte Basenpaare zu synthetisieren, deren linke und rechte 2-Desoxyribose-Einheiten verschiedenartig geschützt sind. Am Basenpaar **10** (Schema 2) konnte dies bereits gezeigt werden;<sup>[13]</sup> diese Verbindung dürfte eine nützliche Vorstufe zur Herstellung von Oligonucleotiden sein, die ein kovalent verknüpftes Basenpaar enthalten. Ein anderer Weg zu kovalent verknüpften Doppelstrang-Oligomeren wäre, zwischen zwei Oligonucleotiden eine Methylenbrücke aufzubauen. Um zu prüfen, inwieweit dieser Weg gangbar ist, wurde das Dinucleotid **11**<sup>[14]</sup> mit mesyliertem **5** gekuppelt, wobei **12** in ausgezeichneter Ausbeute erhalten wurde (Schema 3).

Eingegangen am 27. Oktober 1998 [Z12581]

International Edition: *Angew. Chem. Int Ed.* **1999**, 38, 928–931

**Stichwörter:** DNA-Strukturen • Nucleoside • Nucleotide • Watson-Crick-Basenpaare



Schema 3. Reagentien und Bedingungen. a) 1. Mesylierung von **5**:  $\text{MsCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; 2.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DMSO}$ , RT.

- [1] a) B. Devadas, N. J. Leonard, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5012; b) die neueste Veröffentlichung zu diesem Thema aus der Arbeitsgruppe Leonard: B. Bhat, N. J. Leonard, H. Robinson, A. H.-J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10744.
- [2] Beispiele für kovalent verknüpfte Basenpaare: A. E. Ferentz, G. L. Verdine, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4000; M. Cowart, S. J. Benkovic, *Biochemistry* **1991**, *30*, 788; M. A. Mitchell, R. C. Kelly, N. A. Wicniewski, N. T. Hatzenbuehler, M. G. Williams, G. L. Petzold, J. L. Slightom, D. R. Siemieniack, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8994; I. Dieter-Wurm, M. Sabat, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 357; R. W. Armstrong, M. E. Salvati, M. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3144; J. J. Kirchner, S. T. Sigurdsson, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4021; H. Huang, M. S. Solomon, P. B. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9240; F. C. Seaman, L. Hurley, *Biochemistry* **1993**, *32*, 12577; S. E. Osborne, R. J. Cain, G. D. Glick, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1172.
- [3] Für diese Rechnungen wurde das fünfte Basenpaar des selbstkomplementären zweisträngigen Nanomers  $[\text{d}(\text{tgactgact})_2]$  gegen ein kovalent verknüpftes Basenpaar **B** ausgetauscht. An dem dabei erhaltenen Nanomer  $[\text{d}(\text{tgacXgact})_2]$  ( $\text{X}_2 = \text{B}$ ) wurde eine Energieminimierung durchgeführt (MacroModel, Kraftfeld: Amber), die ergab, daß die B-Form beibehalten wurde, ohne daß sich eine der 22 H-Brücken vom Watson-Crick-Typ gelöst hätte. Lediglich leichte Verformungen der Basenpaare und des Ribosegerüsts in Nachbarschaft zum Basenpaar **B** wurden festgestellt.
- [4] F. Seela, W. Bourgeois, *Synthesis* **1989**, 912.
- [5] C. C. Bhat in *Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: W. W. Zorbach, R. S. Tipson), Wiley, New York, **1968**, S. 521.
- [6] Die in dieser Arbeit verwendete Numerierung ist bei den Strukturformeln von **3**, **8a** und **9a** angegeben. „R.“ und „L.“ stehen für die „rechten“ bzw. „linken“ Ringe.
- [7] M. M. Alauddin, P. S. Conti, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1699.
- [8] Übersichtsartikel zur Mitsunobu-Reaktion: O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1.
- [9] Synthese von **8b** und **9b** durch Funktionalisierung von 1-Methyl-6-nitrobenzimidazol-5-carbonsäureethylester bzw. 1-Methyl-5-nitrobenzimidazol-6-carbonsäureethylester. 1.  $\text{NaOH}$ ,  $t\text{BuOH}$ , RT; 2.  $\text{ClCO}_2\text{Et}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{THF}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; 3.  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; 4.  $\text{MsCl}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; 5. 1-Ethylthymine,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DMSO}$ , RT.
- [10] Auch an den **8b** und **9b** entsprechenden L.1-Me-Basenpaaren wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Deren Strukturmerkmale waren denen von **8b** bzw. **9b** sehr ähnlich. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-114659 (**8b**) bzw. CCDC 114660 (**9b**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Siehe z.B.: *Nucleic Acids in Chemistry and Biology*, 2. Aufl. (Hrsg.: G. M. Blackburn, M. J. Gait), Oxford University Press, Oxford, **1996**, S. 21.

- [12] Übersichtsartikel zur dynamischen NMR-Spektroskopie: E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, S. 502; zit. Lit.
- [13] Diese Umwandlung erfolgte über sechs Stufen: 1. Kupplung von **6** ( $\text{R} = \text{Ac}$ ) mit mesyliertem **5** ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DMSO}$ , RT); 2.  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{EtOH}$ , RT  $\rightarrow 70^\circ\text{C}$ ; 3. AOC-OBT, Pyridin, RT; 4.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{MeOH}$ , RT; 5.  $\text{DMTr-Cl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , Pyridin,  $\text{THF}$ , RT; 6.  $\text{ClP}(\text{N}i\text{Pr}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ ,  $\text{NetPr}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT. AOC = Allyloxycarbonyl, BT = Benzotriazol.
- [14] **11** wurde aus 5'-O-(*tert*-Butyldimethylsilyl)thymidin-3'-O-(allyl-*N,N*-diisopropyl)phosphoramidit und 3'-O-*tert*-Butyldimethylsilyl-*N*<sup>6</sup>-allyloxycarbonyl-2'-desoxyadenosin über zwei Stufen hergestellt: 1. 1*H*-Tetrazol,  $\text{MeCN}$ , RT; 2.  $t\text{BuCO}_2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT. Anschließend wurde es mit mesyliertem **5** gekuppelt ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{DMSO}$ , RT).
- [15] **Anmerkung bei der Korrektur:** (11. Februar 1999): Berücksichtigt man ausschließlich primäre Basenpaarungen durch Wasserstoffbrückenbindungen, so sind bei den Modellen **A** und **B** nur Watson-Crick- und umgekehrte Watson-Crick-Basenpaarungen möglich. Es sei jedoch angemerkt, daß beim Modell **B**, nicht aber beim Modell **A** Hoogsteen-Triplets wie T-AT und T-GC vorstellbar sind.

## Ein neuer radikalischer Wirt für Anionen: [ $(\text{Cu-dppe})_3\{\text{hat}-(\text{CN})_6\}^{2+}$ ]\*

Takashi Okubo, Susumu Kitagawa,\* Mitsuru Kondo, Hiroyuki Matsuzaka und Tomohiko Ishii

Von dem mehrzähligen Liganden Hexaazatriphenylenhexacarbonitril ( $\text{hat}-(\text{CN})_6$ ) erwartet man ungewöhnliche Ligandeneigenschaften, da das charakteristische heterocyclische Elektronenmangel-Grundgerüst energetisch tief liegende, entartete  $\pi^*$ -Orbitale aufweist. Obwohl bisher mehrere Metallkomplexe mit  $\text{hat}$ -Derivaten bekannt sind,<sup>[1,2]</sup> ist die Herstellung von Komplexen mit  $\text{hat}-(\text{CN})_6$  äußerst schwierig, weil die Koordinationsfähigkeit der aromatischen Stickstoffatome in  $\text{hat}-(\text{CN})_6$  wegen der elektronenziehenden Cyangruppen drastisch vermindert wird. Die Einelektronenreduktion von  $\text{hat}-(\text{CN})_6$  steigert sein Komplexierungsvermögen beträchtlich. Dies konnten wir zeigen, indem wir die ersten Übergangsmetallkomplexe **1** und **2** ( $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan) synthetisierten, die sowohl im festen Zustand als auch in Lösung als Wirte für anionische Gastmoleküle fungieren (Schema 1).

**1** und **2** wurden in einer Eintopfreaktion aus  $[\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{benzol})]$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ ,  $\text{hat}-(\text{CN})_6$  und  $\text{dppe}$  in Aceton synthetisiert. Die Reduktion von  $\text{hat}-(\text{CN})_6$

[\*] Prof. Dr. S. Kitagawa, Dr. M. Kondo  
Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry  
Graduate School of Engineering, Kyoto University  
Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 (Japan)  
Fax: (+81) 75-753-4979  
E-mail: kitagawa@sbchem.kyoto-u.ac.jp

T. Okubo, Dr. H. Matsuzaka, Dr. T. Ishii  
Department of Chemistry, Graduate School of Science  
Tokyo Metropolitan University  
Minami-ohsawa Hachioji, Tokio 192-0397 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur durch einen Grant-In-Aid for Scientific Research in a Priority Area „Metal-Assembled Complexes“ (No. 401-10149106) und von der Sumitomo Foundation (970639) gefördert. T.O. dankt für ein JSPS Research Fellowship for Young Scientists. Die Autoren danken dem Instrument Center, dem Institut für Molecular Science, Okazaki (Japan), für die Unterstützung bei den Kristallstrukturanalysen.  $\text{hat}-(\text{CN})_6$  = Hexaazatriphenylenhexacarbonitril;  $\text{dppe} = 1,2$ -Bis(diphenylphosphanyl)ethan.