

- [6] H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190–2202; M. W. Haenel, A. Flatow, V. Taglieber, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1733–1736; H. A. Staab, A. Döhling, C. Krieger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1052–1064.
- [7] R. Fischer, Dissertation, Universität Heidelberg, **1989**; dort auch Angaben zur Synthese von [2,2]-Paracyclophan-Analoga von **2** und seinen Vorstufen.
- [8] H. A. Staab, W. Rebatka, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3333–3350.
- [9] Elementaranalytische und spektroskopische Daten ( $^1\text{H-NMR}$ , MS) bestätigen die angenommenen Strukturen.
- [10] R. F. Heck, *Org. React.* **1982**, *27*, 345.
- [11] Zur Synthese der Cyclisierungs-komponenten **13** und **14**, die insgesamt über 13 neue Stufen erfolgte, muß auf die spätere ausführliche Veröffentlichung verwiesen werden.
- [12] Auf eine Isomerentrennung von **9/10** und **11/12** wurde wegen der erneuten Isomerisierung bei der Sulfon-Pyrolyse verzichtet.
- [13] Röntgenstrukturanalysen: Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer ( $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan); **15**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ,  $M_r = 597.54$ ; farblose Prismen,  $0.20 \times 0.20 \times 0.35$  mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 1494.2(2)$ ,  $b = 942.4(3)$ ,  $c = 2102.6(3)$  pm,  $\beta = 98.45(1)^\circ$ ;  $V = 2929(2) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.356$  g cm $^{-3}$ ; 5751 gemessene Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 6.2$  nm $^{-1}$ , davon 3544 mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ ; Strukturlösung: direkte Methode (SIR),  $R = 0.065$ . – **16**:  $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{O}_8$ ,  $M_r = 597.54$ ; schwachgelbe Plättchen,  $0.25 \times 0.25 \times 0.10$  mm; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2);  $a = 860.5(1)$ ,  $b = 1036.7(1)$ ,  $c = 1736.6(1)$  pm,  $\alpha = 106.23(2)$ ,  $\beta = 90.98(2)$ ,  $\gamma = 93.64(2)^\circ$ ;  $V = 1483.3(6) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ver.}} = 1.337$  g cm $^{-3}$ ; 5813 gemessene Reflexe bis  $\sin \theta/\lambda = 6.2$  nm $^{-1}$ , davon 4499 mit  $I \geq 3.0 \sigma(I)$ ; Strukturlösung: direkte Methode (SIR);  $R = 0.049$ . – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58193 angefordert werden.
- [14] H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2275–2283.
- [15] Siehe D. H. R. Barton, S. Z. Zard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1098–1100.
- [16] Bei dem [2,2]-Paracyclophan-Analoga mit demselben Substitutionsmuster wie bei **2** wurde der gleiche Effekt beobachtet [ $\delta = 1.19$  (s, 6H), 3.24 (s, 6H);  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz]; R. Fischer, M. Tercel, H. A. Staab, unveröffentlicht.
- [17] M. Tercel, H. A. Staab, unveröffentlicht.

## Synthese und Eigenschaften eines vertikal gestapelten Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon-Cyclophans\*\*

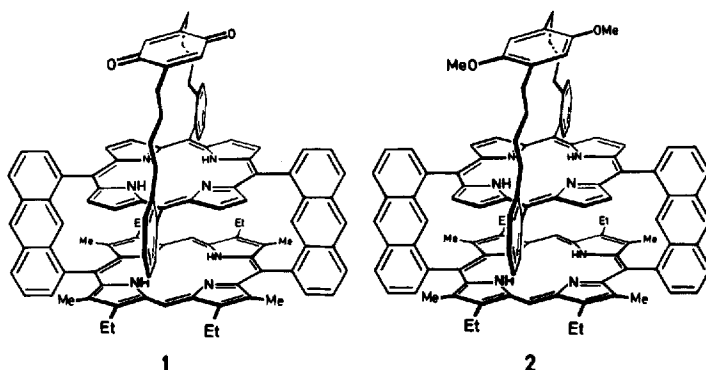
Heinz A. Staab\* und Thomas Carell

Photoinduzierte Elektronen-Übertragungen über mehrere aufeinanderfolgende Porphyrin- und Chinon-Einheiten hinweg haben im Zusammenhang mit den Primärprozessen der biologischen Photosynthese zunehmendes Interesse gefunden. Die Mechanismen solcher „mehrstufiger“ Elektronentransfer-Reaktionen sind bisher nicht völlig geklärt. Sie bedürfen weiterer experimenteller Überprüfung an Modellverbindungen, für die Struktur, Abstand und Orientierung der beteiligten  $\pi$ -Elektronensysteme eindeutig definiert und gezielt zu variieren sind. Während andere Gruppen sich zumeist auf Porphyrin-Chinon-Systeme mit lateraler Anordnung konzentrieren, haben wir cyclophanartige Strukturen synthetisiert, bei denen in vertikaler Stapelung Porphyrin- und Chinon-Einheiten infolge der doppelten Überbrückung relativ starr angeordnet sind<sup>[1]</sup>. An solchen Systemen ließ sich der Einfluß einzelner Parameter wie der Elektronenaffinität der Chinone, der Donorstärke der Porphyrine, des Abstands und der Orientierung der Porphyrin- und Chinon-Komponenten isoliert unter Konstanzhaltung der übrigen Parameter

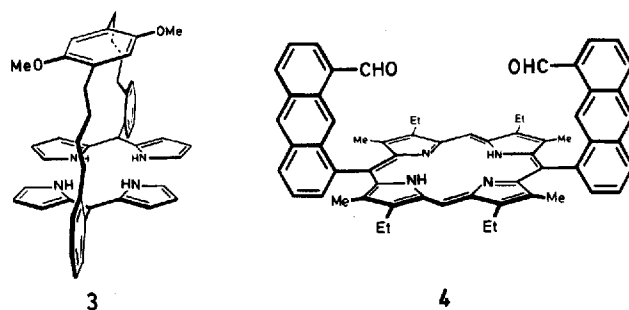
[\*] Prof. Dr. H. A. Staab, Dr. T. Carell  
Abteilung Organische Chemie  
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung  
Jahnstraße 29, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/486-219

[\*\*] Photoinduzierte Elektronen-Übertragung in Porphyrin-Chinon-Cyclophanen, 12. Mitteilung. – 11. Mitteilung: [3].

untersuchen<sup>[2]</sup>. Dieses „Cyclophan-Konzept“ ließ sich auf mehrstufige Elektronentransfer-Systeme ausdehnen, wie das in der voranstehenden Mitteilung<sup>[3]</sup> beschriebene Porphyrin-Chinon(1)-Chinon(2)-Cyclophan zeigt. Wir berichten hier über das vertikal gestapelte Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Chinon-Cyclophan **1**. In einem Abstand von ca. 500 pm sind in **1** parallel zueinander zwei unterschiedliche Porphyrin-Einheiten angeordnet, von denen diejenige mit der geringeren Donorstärke dem Chinon als Elektronenacceptor benachbart ist; geometrische Verhältnisse und elektronische Wechselwirkungen in diesem „oberen“ Teil der Triade entsprechen denjenigen der einfach Chinon-überbrückten 5,10,15,20-Tetraarylporphyrine<sup>[4]</sup>.

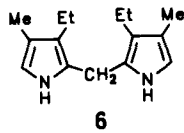
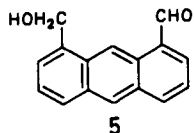


In Analogie zu früheren Synthesen von Porphyrin-Chinon-Cyclophanen<sup>[1, 3, 4]</sup> war für die Synthese von **1** das nicht-chinonide **2** die geeignete Vorstufe, die bereits das komplette Kohlenstoffskelett von **1** enthält und durch Abspaltung der Methoxygruppen und nachfolgende Oxidation **1** ergeben sollte. Für den Aufbau von **2** kam die Kondensation des 1,4-Bis{4-[2-(bis-2-pyrrolylmethyl)phenyl]butyl}-2,5 dimethoxybenzols (**3**) mit syn-5,15-Bis(1-formyl-8-anthryl)-2,8,12,18-tetraethyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (**4**) in Frage. Da **3** von uns in anderem Zusammenhang synthetisiert worden war<sup>[4]</sup>, waren die Ausarbeitung der Darstellung von **4** und dessen Cyclisierung mit **3** die Hauptprobleme der Synthese von **2**.

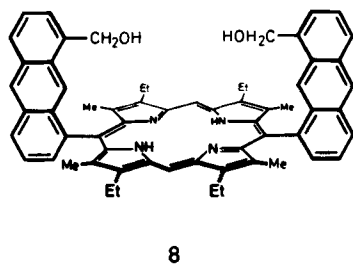
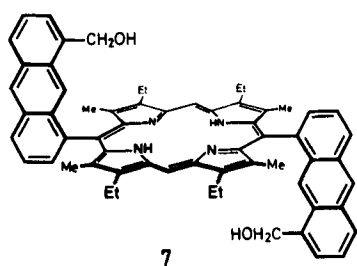


Ausgehend von Anthracen-1,8-dicarbonsäure<sup>[5]</sup> wurde über deren Dimethylester 1,8-Bis(hydroxymethyl)anthracen<sup>[6]</sup> erhalten, das mit Triphenylmethylchlorid (1 Äquiv., Pyridin, 15 h, 50 °C) neben dem 1,8-Bis(triphenylmethoxymethyl)anthracen (Ausb. 20%)<sup>[7]</sup> das 1-Hydroxymethyl-8-triphenylmethoxymethylanthracen (Ausb. 32%)<sup>[7]</sup> ergab. Oxidation der freien Hydroxymethylgruppe (DMSO, Dichlormethan, Oxalylchlorid, –70 °C; Ausb. 90%) führte zu 1-Formyl-8-triphenylmethoxymethylanthracen (Schmp. 215 °C)<sup>[7]</sup>, dessen Hydrolyse (Essigsäure, 100 °C; Ausb. 65%) 1-Formyl-8-hydroxymethylanthracen (**5**, Schmp. 132 °C)<sup>[7]</sup> ergab. In einem für größere

Ansätze geeigneteren Verfahren wurde **5** ebenfalls aus 1,8-Bis-(hydroxymethyl)anthracen erhalten, indem dieses partiell zu 1-Acetoxymethyl-8-hydroxymethylantracen (1 Äquiv. Acetylchlorid, Natriumhydrid, Dioxan; Schmp. 118–120 °C)<sup>[7]</sup> acetyliert wurde (33 % Ausb. neben 18 % 1,8-Bis(acetoxymethyl)anthracen). Anschließend Oxidation der freien Hydroxymethylgruppe (Bedingungen siehe oben; 90 % Ausb.) zu 1-Acetoxymethyl-8-formylantracen (Schmp. 110 °C)<sup>[7]</sup> und Abspaltung der Acetylgruppe (Ammoniak/Methanol, 12 h, 20 °C; Ausb. 75 %) führten zu **5**. Als zweite Komponente für den Aufbau der „unteren“ Porphyrin-Einheit von **2** wurde Bis(3-ethyl-4-methyl-2-pyrrolyl)methan (**6**) aus der entsprechenden  $\alpha$ -Ethoxycarbonyl-Verbindung durch basische Hydrolyse und Decarboxylierung erhalten.<sup>[8]</sup>

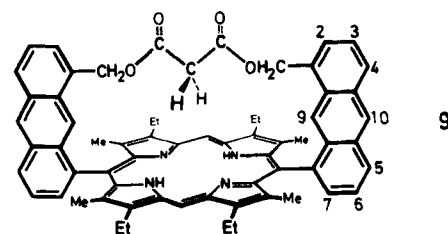


Die Cyclisierung von **5** und **6** wurde in Methanol unter Argon mit *p*-Toluolsulfonsäure als Cyclisierungskatalysator durchgeführt<sup>[9]</sup>. Der Porphyrinogen-Niederschlag wurde mit Chloranil (THF, 20 min, Lichtausschluß) oxidiert. Übliche Aufarbeitung ergab ein violettes Produkt, das durch Chromatographie (Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 10:1) zwei Produktfraktionen A und B ergab, die durch Mitteldruck-Chromatographie und Umkristallisation aus Dichlormethan/Methanol jeweils analysereinen erhalten wurden (A: 29 %, B: 26 % Ausb.). Sowohl die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (500 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO) als auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (90.6 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, <sup>1</sup>H-Breitband-entkoppelt; Zuordnung durch <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H-COSY) sowie Massenspektren und andere spektroskopische Daten der beiden Produkte stimmten weitgehend überein und entsprachen den erwarteten *syn*- und *anti*-Atropisomeren **7**<sup>[7]</sup> und **8**<sup>[7]</sup>. Unterschiedlich wa-



ren allerdings die *R<sub>f</sub>*-Werte (A: 0.37, B: 0.08; Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 4:1), die in ähnlichen Fällen zur Unterscheidung entsprechender Isomere benutzt wurden<sup>[10]</sup>. Für eine eindeutige Isomeren-Zuordnung konnte jedoch die unterschiedliche räumliche Anordnung der Hydroxymethylgruppen herangezogen werden: Mit Malonsäuredichlorid (*N*-Methylmorpholin, Dichlormethan, 30 min, –78 °C) ließ sich nur bei dem Isomer B eine intramolekulare Malonsäurediester-Überbrückung erreichen; bei B muß es sich also um die *syn*-Verbindung **8** handeln. Für die erhaltene Verbindung ist die Struktur **9** durch analytische Daten (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, Laser-Liquid-Secondary-Ionization (LSI)-MS, Hochauflösungs-MS) eindeutig bewiesen. Besonders charakteristisch ist bei **9** die extreme Hochfeldverschiebung der zentralen Methylenprotonen der Malonester-Einheit auf  $\delta = -2.54$  (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>), die durch die Position

dieser Protonen oberhalb und innerhalb des Porphyrin-Ringstroms bedingt ist. Eine thermische *anti-syn*-Isomerisierung von **7**, die mit dem Ziel einer Erhöhung der Gesamtausbeute an **8** unternommen wurde, ließ sich zwar in siedendem Ethylenglykol (ca. 200 °C) nachweisen, doch überwog unter diesen Bedingungen die thermische Zersetzung.



Die Oxidation der beiden Hydroxymethylgruppen von **8** zu den Formylgruppen von **4** konnte in Gegenwart der Porphyrin-Einheit unter sonst üblichen milden Oxidationsbedingungen (z.B. Pyridiniumchlorochromat, Dichlormethan; DMSO, Oxalylchlorid, Dichlormethan; Silbercarbonat/Kieselgel, Toluol) nicht durchgeführt werden. Sie gelang jedoch mit dem Molybdänpicolinato-*N*-oxido-peroxo-Komplex<sup>[10]</sup> (1,2-Dichlorethan, 24 h bei 50 °C unter Argon; 60 % Ausb.) sowie mit dem aus Iodbenzoesäure, Kaliumbromat und Essigsäureanhydrid dargestellten Reagens (hypervalentes Iod, „Periodinan“) in Dichlormethan (5 °C, dünnsschichtchromatographische Kontrolle; 82 % Ausb.). **4** wurde nach Chromatographie (Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 4:1) und Kristallisation aus Dichlormethan/Methanol als violette Kristalle (Schmp. > 300 °C) erhalten. Die spektroskopischen Daten (<sup>1</sup>H-NMR, MS einschließlich Hochauflösung des Molpeaks *m/z* 886) bestätigten die angenommene Struktur.

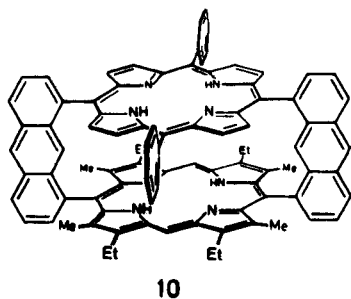
Zur Darstellung von **2** wurde das zweite Porphyrin-System durch Kondensation von **3** und **4** in Propionsäure (30 min 20 °C, 30 min 90 °C, 1 h 140 °C)<sup>[12]</sup> aufgebaut. Die Abtrennung von Oligomeren und Polymeren durch aufeinanderfolgende Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 15:1), Mitteldruck-Chromatographie (Kieselgel 60, Toluol/Essigsäureethylester, 100:1) und Hochdruck-Chromatographie (Kieselgel, Toluol), wobei jeweils die erste Fraktion isoliert wurde, erwies sich als sehr verlustreich, so daß nach Umfällen aus Dichlormethan/Methanol/Wasser (10:10:1) **2** nur in einer Ausbeute von 2 % erhalten wurde. Die Struktur von **2** ist spektroskopisch gesichert: Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) treten entsprechend den zwei verschiedenen substituierten Porphyrin-Systemen zwei NH-Signale (jeweils s, 2H) bei  $\delta = -4.58$  und  $-4.18$  auf; die im Vergleich zu einfachen Porphyrinen besonders ausgeprägte Hochfeldverschiebung demonstriert, daß beide Paare von NH-Protonen jeweils auch dem Ringstromeffekt des benachbarten Porphyrin-Rings ausgesetzt sind. Die übrigen <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen konnten mit Hilfe von COSY-Experimenten und Spektrenvergleich weitgehend in Übereinstimmung mit der Struktur von **2** zugeordnet werden. Im Massenspektrum (LSI-MS positiv) erscheint der zu erwartende Cluster im Bereich des Molpeaks *m/z* 1534; die Hochauflösung der *M*<sup>+</sup> und *MH*<sup>+</sup>-Peaks bestätigt die Zusammensetzung (C<sub>108</sub>H<sub>94</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) von **2**.

Als letzte Schritte zur Synthese von **1** wurden die Entmethylierung der Dimethoxybenzol-Einheit (Bortribromid, Dichlormethan) und die Oxidation des gebildeten Hydrochinons mit DDQ analog den Synthesen einfach Chinon-überbrückter Porphyrine<sup>[11, 21]</sup> durchgeführt. Nach Mitteldruck-Chromatographie (Kieselgel, Toluol/Essigsäureethylester, 100:1) und Umfällen aus Dichlormethan/Methanol/Wasser (10:10:1) wurde **1** in

70% Ausbeute, bezogen auf **2**, erhalten. Eine analytische Hochdruck-Chromatographie (Nucleosil, Toluol/*n*-Hexan, Fluß = 1 mL pro min,  $t_R = 3.68$  min) sowie  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektren belegen Reinheit und Struktur von **1**. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Zuordnung durch COSY und NOE) entspricht mit Ausnahme der am „oberen“ Ring eingetretenen Veränderungen weitgehend dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Vorstufe **2**. Im Massenspektrum (LSI-MS positiv) findet man den erwarteten Peakcluster um den Basispeak  $m/z$  1507, der durch das  $[M + 3\text{H}]^+$ -Ion verursacht wird. Die Hochauflösung für  $M^+$  und  $[M + 2\text{H}]^+$  bestätigt die Zusammensetzung  $\text{C}_{106}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_2$ .

Die Absorptionsspektren von **1** und **2** sind im langwelligen, durch die Porphyrin-Chromophore bestimmten Teil nahezu deckungsgleich; dies bedeutet, daß es praktisch keinen Einfluß auf die Porphyrin-Chromophore hat, ob sie mit einer chinoiden oder einer nicht-chinoiden Brücke verbunden sind, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an entsprechenden einfach überbrückten Systemen ist<sup>[2]</sup>. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Porphyrin-Chinon-Cyclophanen<sup>[1–4]</sup> sind aber in **1** und **2** jeweils zwei unterschiedliche Porphyrin-Chromophore cyclophanartig miteinander verknüpft, von denen das in der Mitte ein Tetraarylporphyrin ist, das untere dagegen ein Octaalkyldiarylporphyrin. Die Absorptionen von **1** und **2** zeigen, daß die Spektren weder im Bereich der Soret-Bande noch der Q-Banden einer einfachen Überlagerung der Absorptionen dieser beiden Chromophore entsprechen. Vor allem die Soret-Banden von **1** und **2** sind im Vergleich zu denen isolierter Porphyrine mit entsprechenden Substitutionsmustern kurzwellig verschoben, und sie treten nicht als getrennte Absorptionen auf, die den in **1** und **2** vorliegenden Porphyrin-Chromophoren zuzuordnen wären. Offenbar ist dies die Folge von elektronischen Wechselwirkungen zwischen den beiden Porphyrin-Einheiten in **1** und **2**.

Bei den Fluoreszenzspektren wird für **1** eine Fluoreszenzlöschung mit deutlicher Lösungsmittelabhängigkeit beobachtet; die auf die nicht-chinoide Triade **2** bezogene „relative Quantenausbeute“ der Fluoreszenz von **1** beträgt nahezu unabhängig von der Anregungswellenlänge in *n*-Hexan 42%, in Toluol 7% und in Dichlormethan 2.5%, was in qualitativer Übereinstimmung mit vorläufigen Ergebnissen der Messung der Fluoreszenz-Lebensdauern ist<sup>[13]</sup>. Unklar bleibt aber auch hier die Beteiligung der Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Untereinheit (z.B. hinsichtlich der Frage Elektronen- versus Energie-Übertragung). Einen Beitrag hierzu erwarten wir von weiteren Untersuchungen an dem in diesem Zusammenhang synthetisierten Porphyrin(1)-Porphyrin(2)-Cyclophan **10**, über das an anderer Stelle berichtet wird<sup>[14]</sup>; **10** entspricht in bezug auf die Wechselwirkung



zwischen den beiden Porphyrin-Einheiten genau der Triade **1**, von der sich **10** nur durch das Fehlen der Chinon-Brücke unterscheidet.

Eingegangen am 23. März 1994 [Z 6791]

- [1] J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 602–603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 623–625; C. Krieger, J. Weiser, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6055–6058; H. A. Staab, J. Weiser, E. Baumann, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2275–2284; H. A. Staab, J. Weiser, M. Futscher, G. Voit, A. Rückemann, C. Anders, *ibid.* **1992**, *125*, 2285–2301.
- [2] H. A. Staab, G. Voit, J. Weiser, M. Futscher, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2303–2310; H. A. Staab, C. Krieger, C. Anders, A. Rückemann, *ibid.* **1994**, *127*, 231–236, zit. Lit.
- [3] H. A. Staab, M. Tercel, R. Fischer, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1531–1534; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 14; F. Pöllinger, H. Heitele, M. E. Michel-Beyerle, M. Tercel, H. A. Staab, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 251–257.
- [4] H. A. Staab, T. Carell, A. Döhling, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 223–229.
- [5] Dargestellt aus 1,8-Dichloranthrachinon über 1,8-Dicyanoanthrachinon und Anthrachinon-1,8-dicarbonsäure in Anlehnung an M. E. Rogers, B. A. Averill, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3308–3314.
- [6] S. Akiyama, S. Misumi, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1960**, *33*, 1293–1298; **1962**, *35*, 1829–1836.
- [7] Elementaranalytische und spektroskopische Daten bestätigen die angenommene Struktur.
- [8] R. Young, C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 898–909; siehe auch J. L. Sessler, J. Hughdahl, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2838–2840.
- [9] In Anlehnung an Porphyrin-Synthesen von M. J. Gunter und L. N. Mander (*J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4792–4795).
- [10] O. Bortolini, S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, G. Valle, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5467–5469; S. Campestrini, F. Di Furia, G. Modena, O. Bortolini, *ibid.* **1990**, *55*, 3658–3660.
- [11] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155–4156.
- [12] In Anlehnung an A. D. Adler, F. R. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [13] F. Pöllinger, H. Heitele, M. Michel-Beyerle, unveröffentlicht.
- [14] T. Carell, H. A. Staab, unveröffentlicht; T. Carell, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.

## Hochkonvergente Synthese der Blutgruppen-determinante Lewis<sup>y</sup> in konjugatbildender Form\*\*

Victor Behar\* und Samuel J. Danishefsky\*

Professor R. U. Lemieux gewidmet

Die Funktion von Kohlenhydraten als Botenmoleküle bei biologischen Prozessen wird erst seit neuerem gewürdigt<sup>[1, 2]</sup>. Kohlenhydratmoleküle, die genaue Strukturinformationen enthalten, liegen nicht frei, sondern als Glycokonjugate, d. h. als Glycoproteine und Glycolipide, vor. Die Isolierung der Konjugate in homogener Form ist kompliziert, so daß eine Synthese vorteilhafter ist<sup>[3, 4]</sup>.

Die Kohlenhydratdomänen der Blutgruppensubstanzen kommen als Glycoproteine und Glycolipide vor und sind weit verbreitet. Zunächst wurde ihre Rolle bei der Bestimmung von Blutgruppenspezifitäten untersucht<sup>[5]</sup>. Überraschenderweise sind Konjugate, die den Blutgruppensubstanzen ähneln, in einigen Fällen Marker für die Tumorbildung<sup>[6]</sup>. Tumor-Antigen-Faktoren auf Kohlenhydratbasis können auf diagnostischen Gebiet, für Wirkstofffreisetzungen oder idealerweise bei der Immuntherapie eingesetzt werden<sup>[7]</sup>.

[\*] Prof. S. J. Danishefsky<sup>†</sup>, V. Behar  
Department of Chemistry, Havemeyer Hall  
Columbia University  
New York, N.Y. 10027 (USA)  
Telefax: Int. + 212/854-7142

[†] Weitere Adresse: Memorial Sloan-Kettering Cancer Center  
1275 York Avenue, New York, N.Y. 10021 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (Grants HL 25848 und AI 16943) gefördert. V. B. dankt für ein Pfizer-Promotionsstipendium.