

ration der Aldosulosen (*6a*) und (*6b*) sprechen neben der hohen positiven Rotation für (*6a*) insbesondere chiroptische Befunde, die im Sinne der Exciton-Chiralitätsregel für Enone^[10] interpretierbar sind. Da beim Zerfall des Orthosäure-Zwischenprodukts (*5*) aber die β -Anomeren zu erwarten wären, muß sich der HCl-Abspaltung in (*5*) eine unter diesen Bedingungen nicht ungewöhnliche C-1-Epimerisierung zugunsten der stabileren α -Anomeren anschließen.

Eingegangen am 2. Mai 1974 [Z 52a]

CAS-Registry-Nummern:

(*3a*): 14125-75-8 / (*3b*): 52080-34-9 / (*3c*): 14125-77-0 / (*6a*): 52080-35-0 / (*6a*)-DNP: 52080-36-1 / (*6b*): 52080-37-2 / (*7a*): 52080-38-3 / (*7a*)-DNP: 52080-39-4 / (*7b*): 52080-40-7 / (*7c*): 52080-41-8 / (*8*): 52080-42-9 / (*9*): 52080-43-0 / (*10*): 52152-86-0 / (*10*)-DNP: 52080-44-1 / (*11*): 52080-45-2 / (*12a*): 52080-46-3 / (*12c*): 52080-47-4.

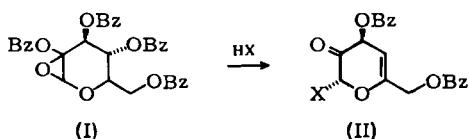
[1] Vereinfachte Bezeichnung für α,β -ungesättigte Glykopyranosulosen des Typs (*2*) im Hinblick auf ihre Ableitung von der Monoenol-Form vicinaler 2,3-Diketone.

[2] H. S. Isbell, J. Res. Natl. Bur. Standards 32, 45 (1944); M. G. Blair, *Advan. Carbohyd. Chem.* 9, 119 (1954).

[3] a) K. Maurer, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 63, 25 (1930); K. Maurer u. A. Müller, *ibid.* 63, 2069 (1930); K. Maurer u. W. Petsch, *ibid.* 64, 2011 (1931); b) *ibid.* 66, 995 (1933); c) K. Maurer u. R. Böhme, *ibid.* 69, 1393 (1936).

[4] a) P. J. Beynon, P. M. Collins, P. T. Doganges u. W. G. Overend, *J. Chem. Soc. C* 1966, 1131; b) F. W. Lichtenthaler u. P. Heidel, *Angew. Chem. 81*, 998 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 978 (1969); c) K. Heyns, P. Köll u. H. Paulsen, *Chem. Ber.* 104, 3096 (1971); d) F. W. Lichtenthaler, *Methods Carbohyd. Chem.* 6, 348 (1972); e) P. M. Collins, W. G. Overend u. B. A. Rayner, *Carbohyd. Res.* 31, 1 (1973).

[5] Im Falle von (*3a*) ist die Chlor-Addition bereits untersucht worden [3b]. Einem nach Fp und Drehwert offensichtlich mit (*7a*) identischen Produkt wurde jedoch die Struktur eines 2,3,4,6-Tetrabenzoyl-D-glucose-1,2-epoxids (*1*) zugeordnet, den daraus durch HX-Addition entstehenden 1-Halogenosgenen (*8*) und (*9*) wurde Struktur (*II*) zugeschrieben [3c]. Die Darstellung von Verbindungen des Typs (*1*) und (*II*) steht damit bis heute aus.



[6] F. W. Lichtenthaler u. E. Fischer, *Angew. Chem.* 86, 592 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 8 (1974).

[7] G. J. F. Chittenden, *Carbohyd. Res.* 11, 424 (1969); D. M. Mackie u. A. S. Perlin, *ibid.* 24, 74 (1972).

[8] Nadeln vom Fp=128–129 °C, identisch mit einer aus Kojisäure nach M. G. Brown, *J. Chem. Soc.* 1956, 2558, dargestellten Vergleichsprobe.

[9] G. A. Garkusha, *J. Gen. Chem. USSR* 16, 2025 (1946); *Chem. Abstr.* 42, 567 (1948), gibt einen Fp von 152–153 °C an.

[10] M. Koreeda, N. Harada u. K. Nakanishi, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 266 (1973).

1,2-Dichloride aus 2-Hydroxyglykalen: Darstellung und Konfigurationszuordnung mit der Exciton-Chiralitätsmethode

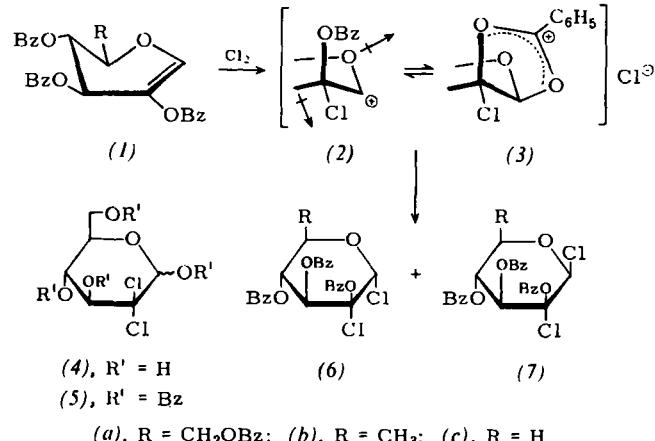
Von Frieder W. Lichtenthaler und Eleonore Fischer^[*]

Für die Chloradditions-Produkte an Peracyl-2-hydroxyglykale (*1*) stehen sechs Isomere zur Diskussion, und zwar die 1,2-Dichloride mit *manno/lyxo*- (*6*)/(*7*) oder der C-2-epimeren *gluco/xylo*-Konfiguration sowie die über 2-Chlor-1,2-acyloxo-nium-chlorid-Zwischenstufen denkbaren 2,2-Dichlor-Verbin-

dungen (*5*), α - und β -Form. Eine eindeutige Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten stand bislang aus, obwohl diese Reaktion infolge der Hydrolysebarkeit der Chloraddukte zu 2-Ulosen vielfach bearbeitet wurde^[11] und einige kristalline Dichloride charakterisiert werden konnten^[12]. Durch Synthese jeweils zweier Hexose-, 6-Desoxyhexose- und Pentose-dichloride aus den Perbenzoyl-2-hydroxyglykalen (*1a*)–(*1c*) sowie durch erstmalige Anwendung der Exciton-Chiralitätsmethode^[3] zur Konfigurationsbestimmung an einem tertiären C-Atom gelang uns nunmehr eine eindeutige Struktur- und Konfigurationszuordnung und damit die Klärung des sterischen Verlaufs der Reaktion.

Bei der Chlorierung von (*1a*)–(*1c*) in Benzol oder Toluol (5–10 min, 25 °C) werden jeweils zwei Dichloride (*6a*)–(*6c*) sowie (*7a*)–(*7c*) in 1:1- bis 3:1-Gemischen erhalten, die unschwer auftrennbar sind und sich eindeutig charakterisieren lassen (vgl. Tabelle 1). Die Produkte sind bemerkenswert reaktionsträge, wie ihre Stabilität gegen Wasser, Silbercarbonat/Aceton, Silberperchlorat/Methanol in der Kälte sowie gegenüber Erhitzen mit wässrigem Natriumhydrogencarbonat in Benzol beweist.

Strukturen mit geminaler Chlorsubstitution ließen sich anhand der Nichtidentität von (*6a*) und (*7a*) mit den aus 2,2-Dichlor-D-arabino-hexose (*4*)^[4] durch Benzoylierung erhaltenen α - und β -Tetrabenzoaten (*5*) ebenso eindeutig ausschließen (vgl. Tabelle 1) wie anhand massenspektrometrischer Befunde. Da einer der Hauptzerfallswege mit der Excision des C-1-Substituenten beginnt, zeigen (*6a*)–(*6c*) und (*7a*)–(*7c*) jeweils (*M*–35)-Massenlinien im Isotopenverhältnis 3:1 (Abspaltung von Cl), während bei beiden Anomeren (*5*) infolge Abspaltung der 1-Benzoyloxy-Gruppe jeweils eine (*M*–121)-Massenlinie im Isotopenverhältnis 3:2 beobachtet wird.



Daß die demnach als 1,2-Dichloride zu formulierenden Produkte jeweils Anomerenpaare sind, d.h. an C-2 die gleiche Stereochemie aufweisen, läßt sich am eindruckvollsten aus den durch kurzes Erhitzen mit $TiCl_4$ in Chloroform ausgelösten Umwandlungen ableiten. So wird im Falle der 1,2-Dichlorhexosen jeweils nur eines der beiden Isomeren quantitativ in das andere übergeführt, und zwar (*7a*) \rightarrow (*6a*) und (*7b*) \rightarrow (*6b*). Dieses Verhalten kann nur im Sinne einer $\beta\rightarrow\alpha$ -Anomerisierung interpretiert werden^[5], was ersteren β -Konfiguration, den nicht anomerisierbaren Isomeren dagegen α -Konfiguration zuweist.

Im Einklang damit stehen die deutlichen Unterschiede in der Lage der 1-H-Signale: α -Anomere (*6a*) und (*6b*) (1-H äquatorial): $\tau < 2.6$, β -Anomere (*7a*) und (*7b*) (1-H axial): $\tau = 3.02$ bzw. 3.05. Im Falle der beiden 1,2-Dichlorpentosen – jedes der Isomeren liefert beim Erhitzen mit $TiCl_4$ in Chloro-

[*] Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler und Dipl.-Chem. E. Fischer
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt. Schloßgartenstraße 2

form ein 1:1-Gemisch (6c) \rightleftharpoons (7c) – basiert die Konfigurationszuordnung an C-1 vorwiegend auf NMR-Daten. Wie aus dem Ring-CH-Aufspaltungsmodus eindeutig ableitbar, liegt (6c) in der Cl-Konformation vor. Aufgrund der signifikanten Entsprechung der Signallage von 1-H mit jenen von (6a) und (6b) (jeweils $\tau < 2.6$) kann auf dessen äquatoriale

die α -Anomeren (6a)–(6c) einen zu (8) spiegelbildlichen Verlauf der CD-Kurven auf (Abb. 1 und Tabelle 1), woraus auf eine entgegengesetzte, all-negative chirale Anordnung der Benzyloxy-Gruppen (Abb. 1, C) zu schließen, d. h. (6a) und (6b) die D-manno-, (6c) die D-lyxo-Konfiguration zuzuordnen ist^[7]. Aufgrund ihrer leichten Anomerisierbarkeit sind (7a)–

Tabelle 1. Physikalische Daten der synthetisierten Verbindungen (5) (7).

Produkt [a]	Edukt	Ausb. [%]	Fp [C]	$[\alpha]_D^{25}$ [b]	CD	
					$\Delta\epsilon$ (nm) [c]	
(6a)	(1a)	17	158–159 [d]	+ 6	+ 10.2 (222)	– 30.7 (239)
(6b)	(1b)	31	amorph	– 94	+ 10.3 (221)	– 48.1 (235)
(6c)	(1c)	23	amorph	– 92	+ 11.7 (219)	– 52.4 (235)
(7a)	(1a)	49	66–68	+ 22	+ 7.4 (220)	– 11.5 (233)
(7b)	(1b)	4	Sirup	– 16	+ 5.6 (221)	– 17.5 (233)
(7c)	(1c)	16	177–178	– 109	+ 3.5 (217)	– 4.8 (235)
(α -5)	(4)	25	176–177	+ 38	+ 8.9 (221)	– 9.1 (238)
(β -5)	(4)	23	209–210	– 17	+ 6.8 (220)	– 10.2 (235)

[a] Auf trennung durch fraktionierende Kristallisation aus Methanol [(α -5), (β -5), (6a) und (7a)], sonst durch Schichtchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan-Essigester (3:1).

[b] c = 1, in CHCl_3 .

[c] In Isooctan.

[d] Das „Dichlor-tetrabenzyloyl-oxyglucal“ [2b] unbekannter Konfiguration (Fp = 156 C, $[\alpha]_D^{25} = + 10.3$ in CHCl_3), dürfte in Anbetracht des Drehwertes mit (7a) verunreinigtes (6a) sein.

Orientierung und somit auf α -Konfiguration geschlossen werden. Für (7c) dagegen werden auf W-Anordnungen zurückzuführende Fernkopplungen von $J_{1,3} = 1.5$ und $J_{3,5c} = 1.0$ Hz beobachtet, was ebenso eindeutig 1C-Konformation [vgl. Formel (7c), Abb. 1] und damit indirekt die β -Konfiguration beweist, denn nur im β -Anomeren sind die sterischen und energetischen Voraussetzungen gegeben, um die in der C1-Form ungünstigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen äquatoriale C-1-Substituenten und Ringsauerstoff durch Umschwingen in die alternative 1C-Konformation zu kompensieren.

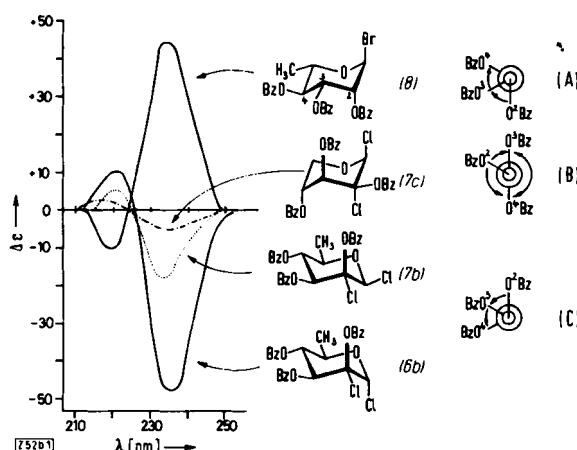


Abb. 1. CD-Spektren in Isooctan von Tri-O-benzoyl-Derivaten des α -L-Rhamnopyranosyl-bromids (8), des 2-Chlor- β -D-lyxopyranosyl-chlorids (7c), sowie der anomeren 2-Chlor-D-rhamnopyranosyl-chloride (6b) und (7b). Die Chiralitätsrichtungen der Benzoat-Chromophore an C-2 bis C-4 sind durch modifizierte Newman-Projektionen (A), (B) und (C) schematisch dargestellt.

Eine Entscheidung zwischen manno/lyxo- und gluco/xylo-Konfiguration für die jeweiligen Anomerenpaare ließ sich anhand der chiroptischen Eigenschaften treffen^[6]. So zeigt 2,3,4-Tri-O-benzoyl- α -L-rhamnopyranosyl-bromid (8) im CD-Spektrum erwartungsgemäß^[3] zwei Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen, wobei das des ersten ($\Delta\epsilon_{234} = + 44.6$) mit der all-positiven Chiralität der Benzoat-Chromophore an C-2, C-3 und C-4 (Abb. 1, A) übereinstimmt. Demgegenüber weisen

(7c) folglich als β -Anomere anzusehen (s. o.), wie sich auch durch die CD-Daten – negatives Vorzeichen des die Chiralität indizierenden ersten Cotton-Effektes – belegen lässt. Allerdings ist der Effekt viel schwächer als bei den α -Anomeren, im Falle der Hexose-Derivate z. B. um den Faktor 3, was auf eine starke Verzerrung der C1-Sessel-Konformation in Richtung auf die B1-Wannen-Form hinweist^[18]. Daß dagegen im Falle der Pentose-Derivate (6c) und (7c) die Intensitäten der ersten Cotton-Effekte um eine Zehnerpotenz differieren, steht im Einklang mit der aus der 1C-Konformation von (7c) ableitbaren, nur schwach negativen Gesamtchiralität, da sich die Rotationsbeiträge der in Wechselwirkung stehenden Chromophore gegenseitig weitgehend aufheben (Abb. 1, B).

Der an C-2 stereospezifische Verlauf der Chlor-Addition an 2-Hydroxyglykalester (1) ist in seiner Ausschließlichkeit überraschend, illustriert jedoch nachdrücklich die Auswirkungen des anomeren Effektes auch auf das dem anomeren Zentrum benachbarte C-Atom. Zweifellos bedingt durch die in unpolaren Lösungsmitteln ungünstige Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den beiden C—O-Bindungen des Ringsauerstoffs und einem von oben angreifenden Chlor kommt ausschließlich der alternative Angriff des Elektrophils (1) \rightarrow (2) zum Zuge, bei dem die elektrostatischen Wechselwirkungen auf ein Minimum beschränkt sind [vgl. Dipolrichtungen in (2)]. Aus dem Ionenpaar (2) \rightleftharpoons (3) bildet sich dann das Dichlorid durch Kombination mit dem Gegenion; in Gegenwart von Wasser entstehen durch Hydrolyse die Perbenzoyl-aldos-2-ulosen^[1b].

Eingegangen am 2. Mai 1974 [Z 52b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 14125-75-8 / (1b): 52080-34-9 / (1c): 14125-77-0 / (4): 40879-11-6 / α -5: 52080-48-5 / β -5: 52080-49-6 / (6a): 52080-50-9 / (6b): 52147-64-5 / (6c): 52080-51-0 / (7a): 52080-52-1 / (7b): 52080-53-2 / (7c): 52080-54-3.

[1] a) M. G. Blair, Advan. Carbohyd. Chem. 9, 107 (1954); b) E. Fischer u. F. W. Lichtenthaler, Angew. Chem. 86, 590 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 8 (1974).

[2] a) K. Maurer, Ber. Deut. Chem. Ges., 63, 25 (1930); K. Maurer u. W. Plötner, ibid. 64, 281 (1931); b) K. Maurer u. W. Petsch, ibid. 66, 995 (1933);

c) R. T. Major u. E. W. Cook, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2333 (1936).

[3] N. Harada u. K. Nakanishi, Accounts Chem. Res. 5, 257 (1972).

[4] J. Adamson u. A. B. Foster, Carbohyd. Res. 10, 517 (1969).

[5] Vgl. hierzu K. Igarashi, R. Honma u. T. Imagawa, J. Org. Chem. 35, 610 (1970).

[6] Prof. K. Nakanishi, Columbia University, New York, sind wir für wertvolle Anregungen bei der Interpretation der CD-Daten zu Dank verpflichtet.

[7] Für die C-2-Epimeren mit *gluco*- oder *xylo*-Konfiguration ist höchstens ein geringer und dann wahrscheinlich [3] nicht in ein Dublett aufgespaltener Cotton-Effekt zu erwarten, da sich die Chiralitäten zwischen den 2,3- und 3,4-Benzoyloxy-Gruppen gegenseitig aufheben und eine Wechselwirkung zwischen den 2,4-Benzoyloxy-Gruppen keinen Beitrag liefert.

[8] Die für das Anomerenpaar (6a)/(7a) im Vergleich zu (6b)/(7b) jeweils beobachtete Intensitätsverringerung um 30 % dürfte auf den positiven Chiralitätsbeitrag der zum C-4-Substituenten und zum Ringsauerstoff vorzugsweise *gauche*-ständigen 6-Benzoyloxy-Gruppe zurückzuführen sein.

Röntgen-Strukturanalyse des α -Cyclodextrin-Krypton-Einschlußkomplexes: Ein Edelgas in organischer Matrix^{**}

Von Wolfram Saenger und Mathias Noltemeyer[†]

α -Cyclodextrin (Cyclohexaamyllose, α -CD), das kleinste der durch Abbau von Stärke mit *Bacillus macerans* erhaltenen ringförmigen Oligosaccharide, schließt in wäßriger Lösung

Substanzen (Gastmoleküle) ein, deren Charakter von hydrophob bis hydrophil reicht: Paraffine, Aromaten, Fettsäuren, Amine, Halogene, Salze^[1, 2]. Bisher wurden als Bindungskräfte, die diese Einschlußverbindungen stabilisieren sollten, hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals- und Dipol-Dipol-Kräfte diskutiert^[2], die aber nicht für alle diese Einschlußbildner infrage kamen.

Röntgen-Strukturanalysen der Addukte von α -CD mit Wasser^[3], Jod^[4] und n-Propanol^[5] haben die Natur der spektroskopisch beobachtbaren Konformationsänderungen^[7] während der Einschlußbildung erklären können. Danach nimmt das α -CD-Molekül im kristallinen Wasser-Addukt^[3] oder in „wäßriger Lösung“ eine gespannte Konformation ein, die bei Adduktbildung mit irgendeinem Gastmolekül, das nicht Wasser ist, entspannt wird.

Die hier beschriebene Strukturanalyse des Krypton-Addukts sollte Aufschluß darüber geben, wie sich ein unpolarer Gast verhält, der nur van-der-Waals-Kräfte ausüben kann und in seinen Dimensionen (4 Å) dem Wassermolekül (3.8 Å) entspricht. Das erstmals von Cramer und Henglein^[6] hergestellte α -CD-Krypton-Addukt wurde bei 3 und bei 14 atm Krypton-

Tabelle 1. Kristallographische Daten der α -Cyclodextrin-Krypton-Addukte.

Herstellungsdruck [atm]	3	14
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Zellkonstanten [Å]	a b c	14.299(7) 37.489(15) 9.407(4)
gemessene Dichte (Flotationsmethode) [g/cm ³]	1.47	1.51
Formelinhalt der asymmetrischen Einheit	$C_{36}H_{60}O_{30} \cdot (0.78 H_2O \cdot 0.47 Kr) \cdot 5H_2O$	$C_{36}H_{60}O_{30} \cdot (0.28 H_2O \cdot 0.76 Kr) \cdot 5H_2O$

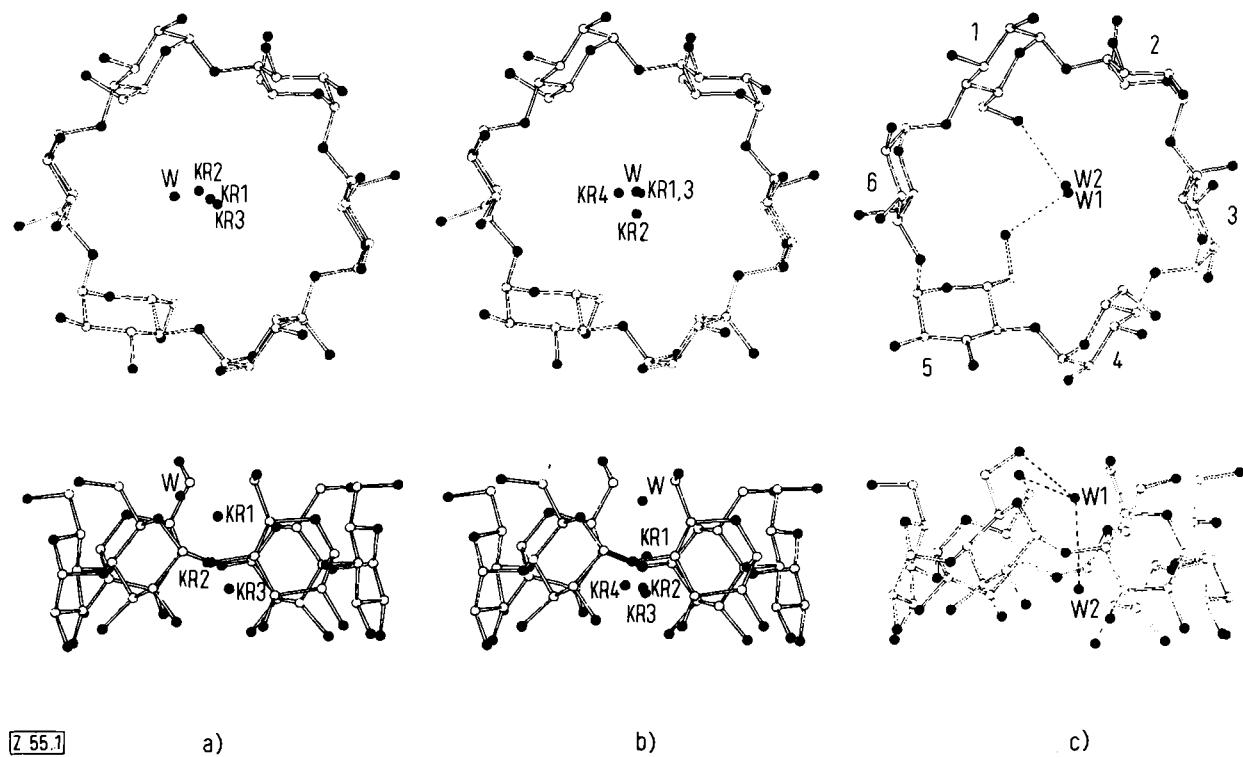


Abb. 1. Ansichten des a) bei 3 atm und b) bei 14 atm entstandenen α -CD-Krypton-Addukts; c) Struktur des α -CD-2 H₂O-Addukts. Wasserstoffbrückenbindungen sind gestrichelt eingezeichnet, die Lagen der Sauerstoffatome des eingeschlossenen Wassers sind mit W, die der Kryptonatome mit KR bezeichnet. Die im Text benutzte Numerierung der sechs Glucosereste ist bei Abb. 1c angegeben. ● = Sauerstoff, ○ = Kohlenstoff.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Saenger und Dipl.-Chem. M. Noltemeyer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Abteilung Chemie
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[**] Diese Arbeit wurde z. T. von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
unterstützt.

druck kristallisiert (Tabelle 1). 3900 Reflexintensitäten wurden für beide Kristalle mit einem Diffraktometer gemessen, die Strukturen gelöst und zu einem kristallographischen Verlässlichkeitssfaktor von je 8.6 % verfeinert.