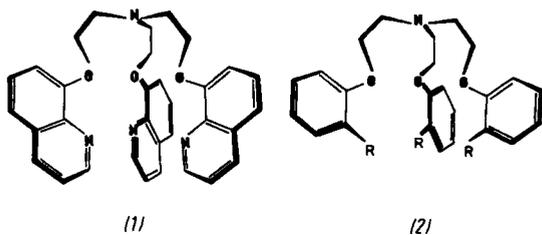


- [1] H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem. 127, C29 (1977).
 [2] a) H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977);
 b) C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, J. Organomet. Chem., im Druck.
 [3] H. Lehmkuhl, J. Culjković, H. Nehl, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 666.
 [4] H. Lehmkuhl, K. Ziegler in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XIII/4. Thieme, Stuttgart 1970, S. 125.
 [5] 1 mol (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien nimmt unter Addition an eine C=C-Bindung 2 mol Lithium auf, vgl. [1].

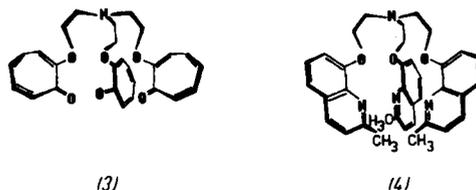
Nichtcyclische Cryptate^[1]

Von Fritz Vögtle, Walter M. Müller, Winfried Wehner und Egon Buhleier^[*]

Cryptate sind als Komplexe definiert worden, in denen ein wenigstens bicyclischer Neutralligand vom Kronenether-typ das Zentralion dreidimensional umschließt^[2]. Wir beschreiben den neuartigen Typ (1) eines neutralen Liganden für Alkalimetall-Ionen, der nicht cyclisch ist und doch Cryptand-Eigenschaften aufweist, was die allseitige Umhüllung des Ions sowie die Stärke und die Selektivität der Komplexbildung betrifft.



Die Topologie offenkettiger Cryptanden ergibt sich durch konsequente Kombination des Polypoden-^[2] (Krackenmolekül-^[3]) und des Endgruppen-Konzepts^[4,5].



Wie Tabelle 1 zeigt, werden gut kristallisierende Komplexe sowohl mit Alkali-, Erdalkali- als auch mit Schwermetallionen erhalten.

Ein Indiz für die cryptand-analoge Komplexbildung von (1) im Vergleich mit dem kronenether-artigen Dipoden (5) ist zunächst der deutlich stärkere Phasentransfer von kristallinem KMnO_4 sowie von (wässrigem) Na- und K-Pikrat in organische Phasen, der die Wirkung von Dibenzo[18]kronen-6 übertrifft. Für die Beteiligung der Chinolyl-Endgruppen von (1) bei der Kation-Komplexbildung spricht außer dem beträchtlich geringeren Phasentransfer-Vermögen der Vergleichsverbindung (2a) mit Phenyl als donorfreier Endgruppe die gleichartige ¹H-NMR-Absorption aller drei Chinolylgruppen

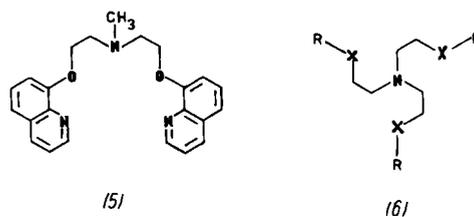


Tabelle 1. Nichtcyclische Cryptanden und ihre Cryptate.

| Ligand [a] | R [XR] | Fp [°C] | Komplex [a] mit | LSW [c] | Fp [d] [°C] |
|------------|---|---------|---|--|--|
| (1) | | fl. | NaSCN KSCN RbI NH ₄ SCN Ni(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O H ₂ PtCl ₆ · 6 H ₂ O | 1:1:1 1:1 1:1 1:1 1:1:1 1:1:4 | 126-128 184-186 115-118 (104-106) 128-130 (118) 234-237 195-200 |
| (2a) | H | fl. | [b] | --- | --- |
| (2b) | OCH ₃ | 63 | NaSCN | 1:1 | 78-80 (72) |
| (2c) | NHCOCH ₃ | 167 | [b] | --- | --- |
| (2d) | NO ₂ | fl. | [b] | --- | --- |
| (2e) | CH ₃ | fl. | [b] | --- | --- |
| (3) | | fl. | BaI ₂ | 1:1:1 | 170-174 |
| (4) | | fl. | KSCN RbI BaI ₂ | 1:1 1:1 1:1:1 | 166-167 177-179 213-215 (165-168) |
| (5) | | fl. | NaSCN RbI | 1:1 1:1 | 235-236 250-254 |
| (6a) | [O-2,6-C ₆ H ₃ (OMe) ₂] | fl. | [b] | --- | --- |
| (6b) | [O-2,6-C ₆ H ₃ Me ₂] | fl. | [b] | --- | --- |
| (6c) | [O-2-C ₅ H ₄ N] | fl. | Th(NO ₃) ₄ · 5 H ₂ O | 1:1 | 125-129 |
| (6d) | [S-C(S)-NEt ₂] | 78 | Cu(ClO ₄) ₂ · 6 H ₂ O | 1:1 | 111-114 |

[a] Von allen Liganden und ihren Komplexen wurden korrekte Analysen und/oder hochaufgelöste Massenspektren erhalten.

[b] Von diesen Liganden konnten mit folgenden Salzen keine kristallinen Komplexe erhalten werden: NaSCN, KSCN, RbI, Co(ClO₄)₂, Ni(ClO₄)₂, Cu(ClO₄)₂.

[c] Stöchiometrie Ligand:Salz:H₂O.

[d] In Klammern Temperatur bei Beginn des Sinterns.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, W. M. Müller, Dipl.-Chem. W. Wehner, Dipl.-Chem. E. Buhleier
 Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
 Max-Planck-Straße 1, D-5300 Bonn

im (1)·KSCN-Komplex sowie der OCH₃-Protonen im (2b)·NaSCN-Komplex.

Potentiometrische Daten bestätigen und spezifizieren diese Befunde (Tabelle 2).

Tabelle 2. Aciditäts- und Komplexstabilitätskonstanten (log K) ausgewählter Liganden [potentiometrisch, in Methanol/H₂O (88:12); Meßtemperatur 293 K; Ionenzusatz: Tetraethylammoniumbromid; 10facher Salzüberschuß der zu bestimmenden Ionen].

| Ligand | pK _a | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cs ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| (1) | 7.02 | <2 | 2.7 | 2.0 | <2 | 2.06 | 2.14 | 2.7 | 3.2 |
| (2a) | 6.01 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 |
| (2b) | 6.40 | <2 | 2.2 | 2.3 | <2 | <2 | <2 | 2.0 | 2.1 |
| (3) | 5.92 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | 3.3 | 3.6 |
| (4) | 7.09 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 |
| (5) | 7.78 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 | <2 |

Von allen untersuchten nichtcyclischen Liganden weist (1) die höchste Komplexkonstante für Alkalimetallionen (in Methanol/Wasser) auf, wobei außer der Bevorzugung von Na⁺ gegenüber K⁺ (und Li⁺) die hohe Selektivität für zweiwertige Kationen, insbesondere Ba²⁺ und Sr²⁺, hervorzuheben ist. Sehr auffallend ist die noch höhere Komplexkonstante des Pseudocryptanden (3) mit drei Tropolonether-Endgruppen für diese zweiwertigen Kationen. In Einklang damit konnte von (3) zwar ein BaI₂, jedoch kein KSCN-Komplex isoliert werden. Hingegen sind die Komplexstabilitäten für die kleineren Ionen Li⁺ und Ca²⁺ deutlich geringer. Wir führen diese Selektivität anhand von Kalottenmodellstudien darauf zurück, daß sich der Pseudohohlraum zur allseitigen „hautnahen“ Umhüllung der kleinen Kationen aus sterischen Gründen nicht hinreichend verengen kann. Nur (1) zeigt auch für Mg²⁺ einen log K-Wert > 2.

Im Gegensatz zur günstigen Komplexierung der 8-Chinaldyl-Endgruppe in den spiralig gewundenen offenkettigen Kronenethern^[4] scheinen in der dreiarmligen Verbindung (2b) die OCH₃-Gruppen eher den Pseudohohlraum zu versperren; hier wird geringerer KMnO₄-Transfer und für alle Kationen geringere Komplexstabilität gefunden. Noch niedrigere Komplexstabilitäten werden in Übereinstimmung mit diesem Konzept der offenkettigen Cryptate für (2a) mit Phenyl-Endgruppe gemessen.

In den ¹H-NMR-Spektren des NaSCN- und des KSCN-Komplexes von (4) beobachtet man Hochfeldverschiebungen ($\Delta\delta = 0.78$ bzw. 0.88 , in CDCl₃) der Methylprotonen gegenüber dem freien Liganden, die nach Modellstudien auf eine propellerartige Verdrehung der drei Chinaldylgruppen zurückzuführen sind. Diese Deutung wird durch den Befund erhärtet, daß die CH₃-Hochfeldverschiebung für den K⁺-Komplex größer ist als für den Na⁺-Komplex ($\Delta\Delta\delta = 0.1$): im ersten Fall scheinen die CH₃-Protonen wegen des größeren Metallionenvolumens mehr im Anisotropiebereich des Chinaldylsystems zu liegen als im zweiten.

Die Bezeichnung und stereochemische Formulierung von (1) als offenkettigen Cryptanden erscheint auch durch die vergleichsweise viel geringere Komplexstabilität des analogen nichtcyclischen Kronenethers (5) mit Chinolyl-Endgruppen berechtigt: Obwohl auch (5) kristalline Komplexe zu bilden vermag (Tabelle 1), sind seine Komplexkonstanten um eine Größenordnung niedriger als die von (1) (Tabelle 2); Selektivität gegenüber zweiwertigen Ionen wird nicht beobachtet.

Offenkettige Cryptanden wie (1) – dessen durch die tetraedrische Anordnung der vier Stickstoffatome charakterisierte Topologie derjenigen des Lehn'schen „Fußball“-Cryptanden^[6] nahekommst –, (2b) und (4) dürften insgesamt die stärkste Komplexierungsleistung unter den bisher bekannten Neutral-liganden bieten, gemessen an der Einfachheit der Herstellung und dem Preis der Ausgangsmaterialien.

Eingegangen am 27. Mai 1977 [Z 753]

[1] Ligandstruktur und Komplexierung, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: K. Frensch, F. Vögtle, Tetrahedron Lett. 1977, im Druck.

- [2] Übersicht: J.-M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973); vgl. auch J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Am. Chem. Soc. 97, 6700 (1975).
 [3] F. Vögtle, E. Weber, Angew. Chem. 86, 896 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 814 (1974).
 [4] F. Vögtle, H. Sieger, Angew. Chem. 89, 410 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 396 (1977).
 [5] W. Raßhofer, G. Oepen, F. Vögtle, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck.
 [6] E. Graf, J.-M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 97, 5022 (1975).

Aminozucker und N-Glycoside durch Oxyaminierung ungesättigter Kohlenhydrat-Derivate^[**]

Von Ingolf Dyong, Quan Lam-Chi, Gerhard Schulte, Bert Fraser-Reid und John L. Primeau^[*]

Die Synthese von Aminozuckern ist bis jetzt ein schwieriges Problem geblieben. Lediglich 2-Amino-2-desoxy-aldosen sind durch Arbeiten von Lemieux et al.^[1] leichter zugänglich geworden; bei allen anderen Aminozuckern (z. B. 3-Amino-3-desoxy-aldosen) ist man noch auf vielstufige Synthesewege angewiesen.

Wie in unseren Arbeitsgruppen unabhängig voneinander gefunden wurde, bietet die von Sharpless et al.^[2] entwickelte, einstufige cis-Oxyaminierung von Olefinen ein für die Kohlenhydratchemie besonders nützliches und breit anwendbares Verfahren zur Darstellung stickstoffhaltiger Zuckerderivate.

3,4,6-Tri-O-acetyl-D-glucal (1) reagiert mit Chloramin-T, dem Natriumsalz von N-Chlor-p-toluolsulfonamid, unter OsO₄-Katalyse^[2] zu den vier Produkten (2)–(5), die sich durch Chromatographie an Kieselgel mit Toluol/Diisopropylether/2-Propanol (20:4:1) leicht trennen lassen und hervorragend kristallisieren. (2) [F_p = 159–160°C, $[\alpha]_D^{21} = +70.9^\circ$ (CHCl₃), Ausb. 10.3%] ist nach Acetylierung zu (2a) [F_p = 125–126°C, $[\alpha]_D^{24} = +74.4^\circ$ (CHCl₃)] identisch mit dem bekannten 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-toluolsulfonyl- α -D-glucosamin^[3]. Bei (3)–(5) handelt es sich um Tri-O-acetyl-N-tosyl- α -D-glucosylamine [zusammen 30.6%]. Die für Zucker mit freiem 1-OH typischen Reaktionen (Glycosidierung, Halogenierung) bleiben aus, und durch Acetylierung erhält man aus (3), (4) sowie (5) dasselbe 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-N-tosyl- α -D-glucosylamin (6) [F_p = 132–133°C, $[\alpha]_D^{21} = +35.7^\circ$ (CHCl₃)^[4]]. Die Oxyaminierung von (1) ist also stark regioselektiv und wahrscheinlich stereospezifisch, da bisher keine Produkte mit manno-Konfiguration nachweisbar waren^[5].

Frühere Versuche zur cis-Hydroxylierung von Ethyl-4,6-di-O-acetyl- α -D-hex-2-enopyranosid (7)^[6] mit OsO₄ führten aus-

[*] Prof. Dr. I. Dyong, cand. chem. Q. Lam-Chi, cand. chem. G. Schulte Organisch-chemisches Institut der Universität Orléans-Ring 23, D-4400 Münster
 Prof. Dr. B. Fraser-Reid, J. L. Primeau Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry University of Waterloo Waterloo, Ontario N2L 3G1 (Canada)

[**] 12. Mitteilung über Synthesen biologisch wichtiger Kohlenhydrate. Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, vom Fonds der Chemischen Industrie und vom National Research Council of Canada unterstützt. – 11. Mitteilung: I. Dyong, R. Knollmann, N. Jersch, H. Luftmann, Chem. Ber., im Druck.