

So findet man in  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_6\text{O}]^{2-}$ <sup>[1a]</sup> und  $[\text{Mo}_4(\text{NO})_4(\text{S}_2)_5(\text{S}_3)]^{4-}$ <sup>[2b]</sup>, für die nahezu gleiche Stöchiometrie gilt, vier verschiedenartig koordinierte  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden. Salze von 1 und 2 ließen sich unter wenig unterschiedlichen Bedingungen durch Reaktion von  $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ -Komplexen<sup>[2]</sup> mit  $\text{S}_2^{2-}$  bzw.  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten. Es ist uns jetzt gelungen, den neuen diamagnetischen Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}]^{3-}$  3 (Fig. 1a) in Kristallen der Salze  $\text{K}_{1.5}(\text{NH}_4)_{1.5}[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3a und  $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2(\text{NO})_2(\text{S}_2)_3(\text{S}_5)\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  3b zu isolieren und durch Elementaranalyse, ESCA-, UV/VIS-, IR-<sup>[3]</sup> und Raman-Spektroskopie sowie magnetische Messungen und vollständige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> zu charakterisieren.

In dem Zweikernkomplex 3 fungieren je eines der Anionen  $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}_2^{2-}$  („dachförmig“ koordiniert) und  $\text{S}_3^{2-}$  als Brückenliganden. Ein Komplex mit einem verbrückenden  $\text{S}_5^{2-}$ -Liganden war bisher nicht bekannt. Die pentagonal-bipyramidal Koordination der Molybdänatome, die auch in 1 und 2 vorkommt, wird durch einen „side-on“ gebundenen  $\text{S}_2^{2-}$ - und einen NO-Liganden vervollständigt. Die äquatoriale Ebene der Bipyramide wird hierbei nur durch Schwefelatome gebildet.

Strukturchemisch besonders interessant ist, daß die achtgliedrige heterocyclische Einheit  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$  die Gestalt des Cyclooctaschwefels hat (vgl. Fig. 1b); das achte

Ringatom ( $\text{S}'$ ) wird hierbei im Schwerpunkt der  $\text{S}_2^{2-}$ -Gruppe angenommen. (Mit dieser Art der Betrachtung von  $\text{S}_2^{2-}$ -Liganden ließe sich vielleicht eine Systematik der Strukturchemie von  $\text{S}_2^{2-}$ -Komplexen entwickeln!)

Die Bildung von 3 erscheint dadurch begünstigt, daß zum einen die pentagonal-bipyramidalen Umgebung der Zentralatome, die für  $\{\text{MoNO}\}^{3+}$ -Komplexe häufig beobachtet wird, nicht gestört und zum anderen eine Kronenform des  $\{\text{S}_5\text{Mo}_2(\text{S}_2)\}$ -Heterocyclus wie in  $\text{S}_8$  erreicht wird. Wir erwarten, daß es möglich sein wird, weitere Metallkomplexe mit „Einheiten“ herzustellen, die formal Derivate des Cyclooctaschwefels entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß sich 3 erst nach längerer Zeit bildet (im Gegensatz zu 1 und 2), wobei wahrscheinlich die Oxidation von  $\text{S}_2^{2-}$  zu  $\text{S}_3^{2-}$  durch Luftsauerstoff eine wesentliche Rolle spielt (vgl. Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>).

Eingegangen am 15. Juni,  
ergänzt am 28. September 1983 [Z 422]

- [1] a) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *Angew. Chem.* 94 (1982) 555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; b) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 168; weitere experimentelle Details bei A. Müller, R. G. Bhattacharya, W. Eltzner, N. Mohan, A. Neumann, S. Sarkar in H. F. Barry, P. C. H. Mitchell: *Proc. 3rd Int. Conf. Molybdenum, Climax Molybdenum Comp.*, Ann Arbor 1979, S. 79.
- [2] A. Müller, W. Eltzner, S. Sarkar, H. Bögge, P. J. Aymonino, N. Mohan, U. Seyer, P. Subramanian, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [3] Hauptabsorptionsbanden im IR-Spektrum (Anionen-Schwingungen von 3b; CsI-Preßling): ca. 3580 ( $\nu(\text{OH})$ ), 1560 s ( $\nu(\text{NO})$ ), 810 m ( $\nu(\text{Mo}(\text{OH})\text{Mo})$ ), 608 m ( $\nu(\text{MoN})$ ;  $\delta(\text{NO})$ ), 521 m ( $\nu(\text{S}_2)$ ), 474 w/425 m ( $\nu(\text{S}_3)$ ), 341/315 m ( $\nu(\text{MoS})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .
- [4] 3b kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1114.8(4)$ ,  $b = 1588.0(5)$ ,  $c = 1206.7(4)$  pm,  $\beta = 97.09(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ ;  $R = 0.065$  für 2587 unabhängige Reflexe (Syntex P2<sub>1</sub>; MoK<sub>α</sub>). Die Einkristallstrukturanalyse am isostrukturellen 3a führt praktisch zur gleichen Struktur des Anions 3.
- [5] Arbeitsvorschrift: Ein Gemisch aus 2.5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_2\text{O}_24 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 2.1 g  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 15 g KSCN bzw. 15 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  (3a bzw. 3b) in 20 mL Wasser wird 1 h unter Rühren auf 80°C erwärmt. Die Lösung, die  $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{NH}_2\text{O})(\text{NCS})_4]^{2-}$  [2] enthält, wird nach Zugabe von 55 mL Ammoniumpolysulfid-Lösung [erhalten durch Einleitung von  $\text{H}_2\text{S}$  (ca. 1.5 h) in eine Suspension von 9 g Schwefel in einer wäßrigen  $\text{NH}_3$ -Lösung (200 mL 25proz. Lösung mit 300 mL H<sub>2</sub>O verdünnt)] – und für 3a zusätzlich als Puffer 2 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  und 4 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  – in einem 300 mL-Erlenmeyerkolben (bei allen Operationen mit Uhrglas bedeckt) 1 d auf 50–55°C erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. – 3a: Nach 2 w werden die ausgefallenen orange-roten Kristalle als einziges Reaktionsprodukt (neben Schwefel) abfiltriert und mit Ethanol sowie CS<sub>2</sub> gewaschen. (Ein eventuell nach 1 w vorhandener Niederschlag wird abfiltriert.) Ausbeute 1.0 g. – 3b: Aufarbeitung wie bei der isostrukturellen Verbindung 3a. Es scheiden sich aber neben den orange-roten lanzenförmigen Kristallen 3b (an der Kontaktstelle Becherglas/Luft/Wasseroberfläche) Schwefel (infolge höheren  $\text{NH}_4^+$ -Gehaltes der Lösung niedriger pH-Wert!) und das  $\text{NH}_4^+$ -Salz von 2 [1b] am Boden ab. Ausbeute (mechanisch abgetrennt) 0.1 g.

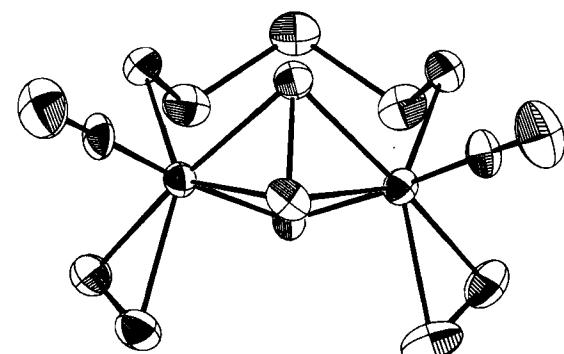
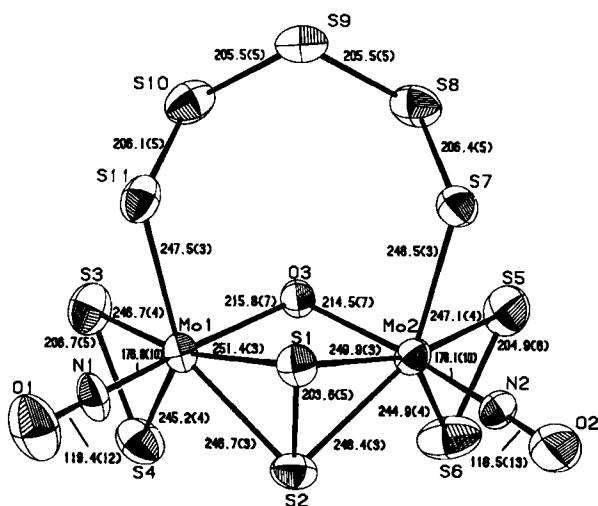


Fig. 1. Struktur des anionischen Komplexes 3 in Kristallen von 3b in zwei verschiedenen Projektionen. Ausgewählte Bindungswinkel: S–S–S 108.2, S–S–Mo 108.1, S–Mo–S' 111.6 (vgl. Text), Mo–S'–Mo 97.3, N–Mo–O3 173.4 (Mittelwerte), Mo–O–Mo 104.9(3)°. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50504, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Eine einfache und leistungsfähige Synthese acylierter Glycosylbromide aus Hydroxyglycal-estern\*\*

Von Frieder W. Lichtenhaller\*, Eckehard Cuny und Sabine Weprek

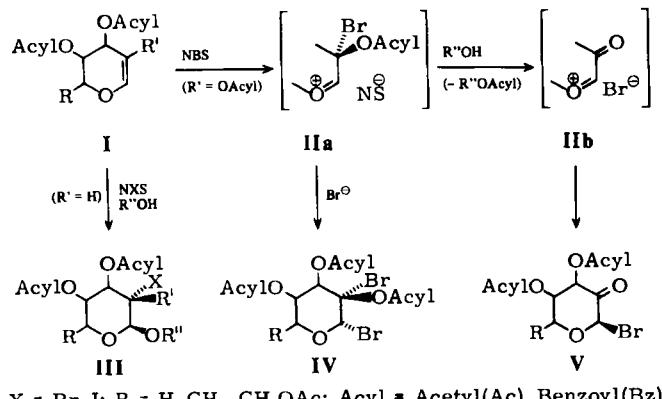
Professor Friedrich Cramer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzung von Glycal-estern mit *N*-Brom- oder *N*-Iodsuccinimid (NBS bzw. NIS) in Gegenwart eines Alkohols führt hochstereoselektiv zu Alkoxyhalogeniden (I→III, R'=H), die sich als Zwischenprodukte bei der

[\*] Prof. Dr. F. W. Lichtenhaller, Dr. E. Cuny, S. Weprek  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[\*\*] Zuckererolone, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 19. Mitteilung: [5].

Synthese von 2-Desoxy- $\alpha$ -glycosiden bewährt haben<sup>[1]</sup>. Mit Hydroxyglycal-estern (I, R' = OAcyl) nimmt diese Reaktion (z. B. NBS/Methanol in Dichlormethan bei Raumtemperatur, 30 min) einen anderen Verlauf: Es werden nicht 2-Acyloxy-2-brom-glycoside (III, R' = OAcyl) erhalten, wie sie auch analog zur Bromierung I → IIa → IV<sup>[2]</sup> zu erwarten wären, sondern glatt und stereospezifisch  $\alpha$ -Glyculosylbromide V, da das primär gebildete Bromaddukt IIa durch das O-Nucleophil (R''OH) nicht am anomeren C-Atom, sondern an der 2-Acyloxy-Gruppe angegriffen wird, was über Intermediat IIb zu V führt.



Gegenüber dem bisherigen Dreistufen-Verfahren zur Umwandlung von Hydroxyglycal-estern in  $\alpha$ -Glyculosylbromide – Hydroxylaminolyse<sup>[3a]</sup>, Entoximierung<sup>[3b]</sup> und Photobromierung<sup>[3c]</sup> – erweist sich der auf der Sequenz I → IIa → IIb → V aufbauende Einstufenprozeß als verbesserte, allgemeine Methode (Tabelle 1): Nicht nur Monosaccharid-Derivate (1a–1d), sondern auch von Cellobiose und Lactose abgeleitete Verbindungen liefern die entsprechenden Ulosylbromide 2a–2f in 80–90% Ausbeute. Damit werden diese zum Aufbau von Oligosacchariden und als chirale Edukte für Naturstoffsynthesen günstig funktionalierten Monosaccharide gut zugänglich.

Bemerkenswert unter den vielseitigen Reaktionen von Ulosylbromiden ist ihre leichte Rückführung auf die Glycal-Stufe durch Perkow-Reaktion<sup>[4]</sup>, wodurch pyranoid Enolphosphate wie 3b und 3c zugänglich werden, sowie ihre  $\beta$ -selektiv gestaltbare Alkoholyse. Silbercarbonat-induziert entstehen glatt  $\beta$ -Glycosidulosen, z. B. 4a, das mit BH<sub>4</sub><sup>–</sup> einheitlich zum Isopropyl- $\beta$ -D-mannopyranosid (79%) reduziert wird; dies demonstriert das Synthesepotential der Ulosylbromide 2a–2f zum Aufbau  $\beta$ -D-Mannose-Reste enthaltender Oligosaccharide. Wird der Alkoholyse eine  $\beta$ -Eliminierung angeschlossen, z. B. durch Röhren mit Hydrogencarbonat in Aceton, entstehen glatt  $\beta$ -D-Enolonglycoside (5a–5c), die vielseitig verwendbare chirale Synthesebausteine sind. Bei der durch Umsetzung mit Natriumacetat oder -benzoat primär erfolgenden  $\beta$ -selektiven Acidolyse von Ulosylbromiden wird die Eliminierung bereits unter den Reaktionsbedingungen ausgelöst; peracylierte  $\beta$ -D-Enolone wie z. B. 5d–5f sind damit erstmals präparativ befriedigend zugänglich.

5c ist ein Glycosid, 5f das Dibenzoat der  $\beta$ -D-Actinospectose, einer im Antibiotikum Spectinomycin<sup>[6a]</sup> und in Pfeilgiftglycosiden des Uscharin-Typs<sup>[6b]</sup> vorkommenden 2,3-Diketohexose. Dies unterstreicht das Synthesepotential von Ulosylbromiden zum Aufbau derartiger Verbindungen und eröffnet die Möglichkeit, Calotropa-Cardenolide, in denen Zucker und Steroid-Aglycon gemäß Struktur 7 verknüpft sind<sup>[6b]</sup>, erstmals zu synthetisieren, denn die Alko-

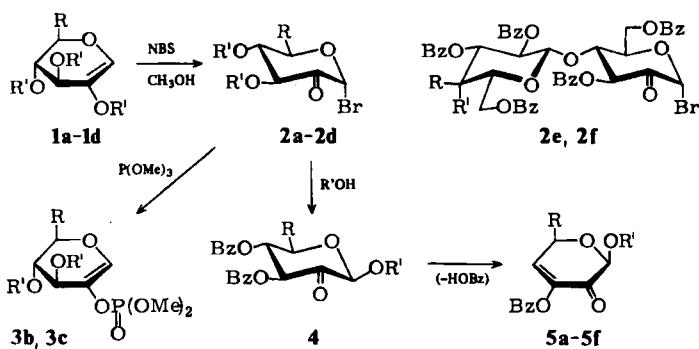
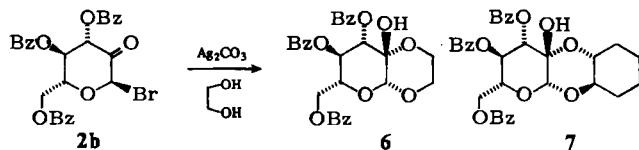


Tabelle 1. NBS/Methanol-induzierte Umwandlungen von Hydroxyglycal-estern 1 in Ulosylbromide 2 und Folgeprodukte: Bedingungen [a], Ausbeuten und physikalische Daten [b]. Ac = Acetyl, Bz = Benzoyl.

Edukt	Pro- dukt	R	R'	Bed. [a]	Ausb. [%]	Fp [°C]	$[\alpha]^{20}_D$ (c = 1, CHCl <sub>3</sub> )
1a	2a	CH <sub>2</sub> OAc	Ac	A	92	Sirup	+233.7
1b	2b	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	A	89	179–180	+208.2
1c	2c	Me	Bz	A	83	125–126	+191.4
1d	2d	H	Bz	A	78	Sirup	+100.6
1e [c]	2e	—	—	A	82	amorph	+80.3
1f [c]	2f	—	—	A	79	amorph	+111.3
2b	3b	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	B	93	106–107	-95.1
2c	3c	Me	Bz	B	85	115–116	-185.7
2b	4a	CH <sub>2</sub> OBz	CHMe <sub>2</sub>	C	85	110–111	-52.5
2b	4b	CH <sub>2</sub> OBz	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C	72	135–136	-46.6
2b	5a	CH <sub>2</sub> OBz	CHMe <sub>2</sub>	D	69	123–124	-118.1
2b	5b	CH <sub>2</sub> OBz	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	D	74	137–138	-116.0
2c	5c	Me	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	D	84	103–104	-95.0
2b	5d	CH <sub>2</sub> OBz	Ac	E	68	145–147	-70.8
2b	5e	CH <sub>2</sub> OBz	Bz	E	86	104–105	-74.6
2c	5f	Me	Bz	E	76	82–83	-89.0
2b	6	—	—	F	76	181–182	-7.7
2b	7	—	—	F	72	amorph	-8.9

[a] A: 1 in Dichlormethan mit je 1.2 Moläquiv. Methanol und NBS 30 min, 25°C; Aufarbeitung durch Waschen mit 10% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und Wasser. – B: P(OMe)<sub>3</sub>, 10 min, 25°C. – C: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Isopropylalkohol (1 Moläquiv.) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.5 h, 25°C. – D: Röhren in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Feuchtigkeitsausschluß mit Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Isopropylalkohol (je 1.2 Moläquiv.) bzw. Cyclohexanol für 1.5 h bei 25°C, sodann NaHCO<sub>3</sub>/Aceton, 10 h, 25°C. – E: wasserfreies NaOAc bzw. NaOBz in Dimethoxyethan, 5 h, 25°C. – F: Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Glycol bzw. *trans*-1,2-Cyclohexadiol in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5 h, 20°C. – [b] Verbrennungsanalytische Daten, Molekulargewichte (FD/EI-MS) und NMR-Befunde sind in Einklang mit den zugeordneten Strukturen; typische <sup>1</sup>H-NMR-Daten (300 MHz in CDCl<sub>3</sub>): 2b [3c] und 2e [5]; – 3b: 7.05 (1-H), 6.00 (3-H), 5.72 (4-H), 4.80 (5-H), J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 3.6 Hz. – 4b: 5.22 (1-H), 5.98 (3-H), 5.92 (4-H), 4.52 (5-H), J<sub>3,4</sub> = 10.0, J<sub>4,5</sub> = 8.0 Hz. – 5a: 5.19 (1-H), 6.91 (4-H), 5.08 (5-H), J<sub>4,5</sub> = 3.5 Hz. – 5c: [5]. – 5e: 6.66 (1-H), 7.03 (4-H), 5.23 (5-H), J<sub>4,5</sub> = 3.2 Hz. – 5f: [5]. – 6: 4.85 (1-H), 5.22 (3-H), 5.86 (4-H), 4.10 (5-H), J<sub>3,4</sub> = J<sub>4,5</sub> = 9.9 Hz. – [c] 1e: Hepta-O-benzoyl-hydroxycellulose [3a]. – 1f: Hepta-O-benzoyl-hydroxylactat, Fp = 93–96°C,  $[\alpha]^{20}_D$  + 52 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>); Synthese analog 1e.

holysen mit Diolen (z. B. 2b → 6 und 2b → 7) führt nicht nur zum  $\beta$ -Glycosid, sondern unter formaler Anellierung eines Dioxanringes zum Cyclohemiketal.



Eingegangen am 15. Juli 1983 [Z 470]

[1] K. Tatsuta, K. Fujimoto, M. Kinoshita, S. Umezawa, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 85; J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696.

[2] F. W. Lichtenthaler, T. Sakakibara, E. Oeser, *Carbohydr. Res.* 59 (1977) 47; *Chem. Ber.* 113 (1980) 471.

[3] a) F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1425; b) F. W. Lichtenthaler, E. S. H. El Ashry, V. H. Göckel, *ibid.* 21 (1980) 1429; c) F. W. Lichtenthaler, P. Jarglis, *Angew. Chem.* 94 (1982) 643; *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 625; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1449; d) F. W. Lichtenhaller, P. Jäglis, W. Hempe, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1959.  
 [4] F. W. Lichtenhaller, *Chem. Rev.* 61 (1961) 607; F. W. Lichtenhaller, F. Cramer, *Chem. Ber.* 95 (1962) 1971.  
 [5] F. W. Lichtenhaller, A. Löhe, E. Cuny, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1973.  
 [6] a) W. Rosenbrook, Jr., *J. Antibiot. B* 2 (1979) S-211; zit. Lit.; b) H. T. A. Cheung, T. R. Watson, J. N. Seiber, C. Nelson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 2169; zit. Lit.

## Flip-Flop-Wasserstoffbrückenbindungen in β-Cyclodextrin – ein allgemein gültiges Prinzip in Polysacchariden?\*\*

Von Wolfram Saenger\*, Christian Betzel, Brian Hingerty und George M. Brown

Professor Friedrich Cramer zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Kristallstrukturanalysen an Cyclodextrinen (CD)<sup>[1]</sup> konnten wegen der Größe der Elementarzellen und der oft vorliegenden Fehlordnungen von Gast- oder Hydratwasser-Molekülen nur in wenigen Strukturen von α-CD, aber in keiner der größeren β- und γ-Formen alle H-Atomlagen bestimmt werden, deren Kenntnis jedoch erforderlich ist, um die vielen H-Brücken des Typs O–H···O zu definieren. Durch Neutronenbeugung ließen sich in α-CD·6H<sub>2</sub>O<sup>[4]</sup> und nun auch in β-CD·11H<sub>2</sub>O alle H-Atomlagen bestimmen, wobei im letzten Fall ein interessantes Wasserstoffbrücken-Schema deutlich wird.

In β-CD·11H<sub>2</sub>O sind die im β-CD-Hohlraum und zwischen den Cyclodextrinmolekülen befindlichen 11 Wasser-moleküle statistisch über 18 Lagen verteilt. Die Neutronenbeugungsuntersuchung zeigt, daß neben dieser Unordnung auch eine Unordnung der H-Brückenbindungen vorliegt, die zu Wechselwirkungen des Typs O–H···H–O führt. Hierbei sind die beiden H-Atome nur etwa 1 Å voneinander entfernt, also zu nah, um gleichzeitig anwesend sein zu können. Dies wird durch die Besetzungsparameter der H-Atome bestätigt, die im Durchschnitt 0.5 betragen und sich für eine H-Brücke dieses Typs in guter Näherung zu 1.0 addieren. Daraus wurde geschlossen, daß ein Gleichgewicht O–H···O ⇌ O···H–O normaler H-Brücken vorliegt und wir nur den gemittelten Zustand „sehen“. Da diese Systeme gelegentlich längere Ketten bilden,



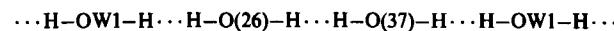
und ein Umklappen der OH-Gruppen von einer in die andere Richtung kooperativ verlaufen muß, haben wir die Brücken O–H···H–O Flip-Flop-Bindungen genannt<sup>[7]</sup>.

Kalorimetrische Messungen an β-CD·11H<sub>2</sub>O wiesen auf eine exotherme Reaktion bei -46°C hin<sup>[8]</sup>, die wir als Flip-Flop-Ordnungsvorgang in eine der beiden möglichen Richtungen deuten. Neue Neutronenbeugungsstudien bei -100°C bestätigen dies und zeigen, daß Flip-Flop-Brücken sich tatsächlich dynamisch verhalten und nicht nur statisch, statistisch ungeordnet existieren.

Ähnliche H-Brücken des Typs O–H···H–O wurden bereits in Eis sowie in Eis-Clathraten gefunden und bewir-

ken die Nullpunktsentropie in Eis von 0.87 cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup><sup>[10]</sup>. Die Unordnung der H-Atome ist in diesen Systemen durch die hohe kristallographische Symmetrie *erzwungen*, die die Lagen sämtlicher Atome fixiert. Da in β-CD·11H<sub>2</sub>O alle Brücken O–H···H–O symmetrie-unabhängig gebildet werden, liegt hier *grundätzlich* eine neue Situation vor, die für die Hydratation komplexer Molekülstrukturen wahrscheinlich allgemeine Gültigkeit hat.

Im Kristall von β-CD·11H<sub>2</sub>O sind mehrere Flip-Flop-Gruppierungen anwesend, doch sollen hier nur zwei charakteristische vorgestellt werden. Die erste Flip-Flop-Kette windet sich um die 2<sub>1</sub>-Schraubenachse und läuft als „endlose“ Spirale durch die ganze Kristallstruktur; sie wird von Wassermolekülen W1 und Hydroxygruppen O(26), O(37) gebildet, die zum gleichen β-CD-Molekül gehören:



Durch das ganze Gitter verlaufende Ketten wurden schon in anderen Strukturen, so auch in α-CD·6H<sub>2</sub>O, beobachtet; diese Ketten repräsentieren jedoch den normalen Typ O–H···O–H···O–H, und alle O–H···O-Brücken zeigen, durch den kooperativen Effekt<sup>[11]</sup> bedingt, in die gleiche Richtung.

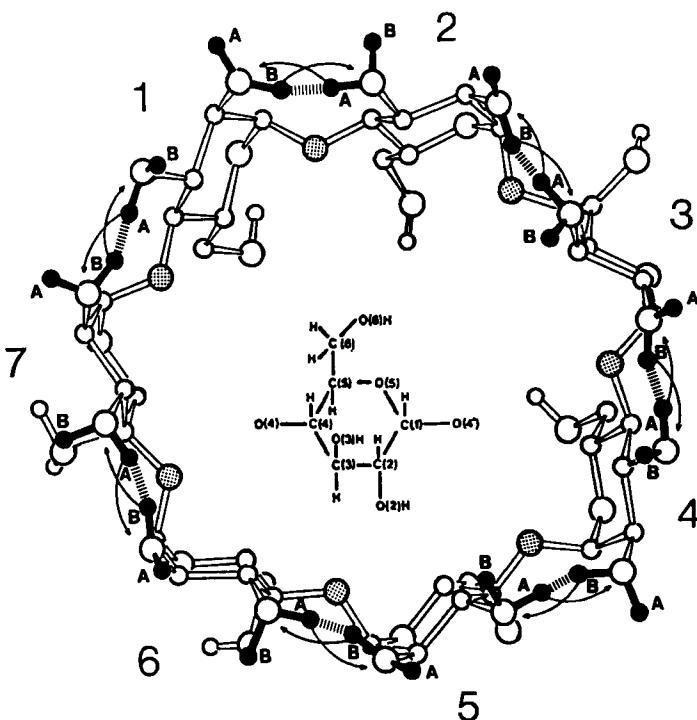


Fig. 2. Molekülstruktur des β-Cyclodextrins im Kristall von β-CD·11H<sub>2</sub>O. Gezeichnet sind H-Atome an O(6) als kleine Kreise, an O(2), O(3) als kleine schwarze Kreise (alle anderen H-Atome wurden weggelassen); C- und O-Atome sind durch größere und große Kreise symbolisiert, glucosidische O-Atome durch Punktierung hervorgehoben. Die Formel in der Mitte verdeutlicht die Atombezeichnung. Die ringförmige Struktur von β-CD wird durch Flip-Flop-Wasserstoffbrücken des Typs O–H···H–O zwischen Hydroxygruppen O(2) und O(3) benachbarter Glucosidreste stabilisiert. Die entsprechenden H-Atome (A und B) können nicht gleichzeitig anwesend sein, da die durch ||| angedeuteten Abstände ( $\approx 1 \text{ \AA}$ ) zu kurz sind. In jeder H-Brücke sind die H-Atome entweder nur in Position A oder in Position B („Flip-Flop“). Brücken O–H···O zwischen H-Atomen (A, B) und O-Atomen sind durch gebogene Pfeile gekennzeichnet; sie stehen im dynamischen Gleichgewicht. Zwischen den Lagen A, B, die den glucosidischen Sauerstoffatomen benachbart sind, und diesen Sauerstoffatomen gibt es kurze Abstände von 2.23(5) bis 2.58(2) Å, die kleiner sind als die Summe der van-der-Waals-Radien (2.6 Å) und auf schwache Anziehung deuten. Andere Abstände in den H-Brücken sind: O(2)···O(3) 2.80(1) bis 2.97(1) Å, O–H 0.87(2) bis 0.98(2) Å, H···A 0.93(2) bis 1.21(3) Å, O···H 1.83(2) bis 2.12(3) Å.

[\*] Prof. Dr. W. Saenger, C. Betzel

Institut für Kristallographie der Freien Universität  
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Dr. B. Hingerty, Dr. G. M. Brown

Division of Biology and Chemistry, Oak Ridge National Laboratory  
Oak Ridge, TN 37380 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. G. M. B. und B. H. erhielten Unterstützung vom U. S. Department of Energy (Contract W-7405-ENG-26 mit Union Carbide Corporation).