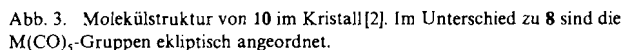


Tabelle 2. ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Daten (δ -Werte in Benzol) und CO-Wellenzahlen [cm^{-1}] der Verbindungen 1–10.

$$[a] J(^{205}, ^{203}\text{Tl-Sn}) = 1293 \text{ Hz.}$$


Arbeitsvorschrift

2, 3 und 5–10: 1 oder 4 wird mit $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ oder $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ unter Rückfluß in Toluol gerührt. Alternativ kann auch das Metallcarbonyl in THF zunächst photolysiert und dann mit 1 oder 4 in Toluol versetzt werden. Bei 9 und 10 geht man von 5 bzw. 6 aus, bei deren Darstellung die Molverhältnisse genau eingehalten werden müssen. Alle erhaltenen Verbindungen werden über Sublimation oder Umkristallisation gereinigt und liefern korrekte Elementaranalysen (C, H, Metall).

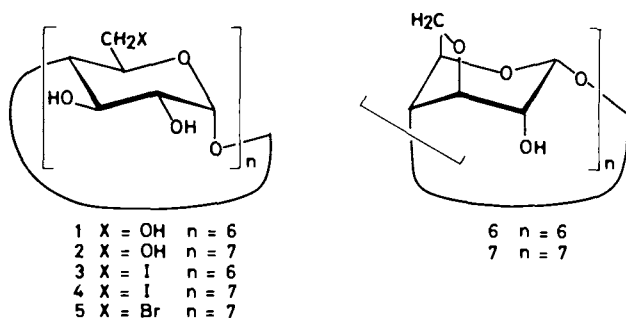
1, 83437-08-5; 2, 131010-15-6; 3, 131010-16-7; 4, 131010-17-8; 5, 131010-18-9; 6, 131010-19-0; 7, 131010-20-3; 8, 131010-21-4; 9, 131010-22-5; 10, 131010-23-6; [Cr(CO)₆], 13007-92-6; [Mo(CO)₆], 13939-06-5; [Na(OTBu)₃Sn], 105803-03-0; [Cr(CO)₃(thf)], 15038-41-2; [Mo(CO)₃(thf)], 53248-43-4; In, 7440-74-6; Mo, 7439-98-7; Cr, 7440-47-3; Sn, 7440-31-5.

- Da Vilsmeier-Iodide, die sich durch Umsetzung von Iod und Triphenylphosphan in DMF bilden, nicht so einfach zu isolieren sind wie die entsprechenden Bromide^[8], wurden die Iodierungen in situ durchgeführt. Setzt man Cyclomaltohexaamylose **1** oder Cyclomaltoheptaamylose **2** in DMF 15 h bei 80 °C mit Triphenylphosphan und Iod um und fügt der Lösung Natriummethanolat zu, um die entstehenden

Angew. Chem. 103 (1991) Nr. 1

Ameisensäureester zu spalten, so erhält man in 80 bzw. 88 % Ausbeute die Per(6-desoxy-6-iod)cyclomaltooligosaccharide **3** bzw. **4**, die ohne zusätzliche Reinigung weiter verwendet werden können. Die Strukturaufklärung gelang über die FAB⁺-Massenspektren, die die erwarteten Molekülionen-Peaks bei m/z 1633.6 (für **3**) und m/z 1904.7 (für **4**) zeigten. Zugabe von Kaliumiodid (bei **3**) und Natriumiodid (bei **4**) verschiebt die Molekülionen-Peaks nach m/z 1671.5 bzw. 1926.7. Beide Produkte zeigen sechs ¹³C-NMR-Signale. Das Signal für C-6 ist aufgrund des induktiven Effekts von Iod zu hohem Feld verschoben. Ein zusätzlicher Strukturbeweis für **4** gelang durch Umwandlung dieser Verbindung in das bekannte Tetradecaacetat^[5].

Ein weiteres Beispiel für die Verwendbarkeit des hier beschriebenen Reagens ist die Synthese von Heptakis(6-brom-6-desoxy)cyclomaltoheptaamylose^[6] **5**, die durch Umsetzung von **2** mit Brom und Triphenylphosphan in DMF unter ähnlichen Bedingungen entsteht.



3,6-Anhydroamylose konnte kürzlich in hohen Ausbeuten aus 6-Brom-6-desoxy-amylose und Base erhalten werden^[8]. Diese Verbindung ist wasserlöslich und kann Fettsäuren binden, eine Eigenschaft, die auf ihre partial helicale Konformation zurückgeführt wird^[8]. Es interessierte nun, zu Vergleichszwecken ähnliche cyclische Strukturen herzustellen. Während Mono-^[9], Bis-^[10] und Tris(3,6-anhydro)cyclomaltooligosaccharide^[11] bereits beschrieben waren, ist Per(3,6-anhydro)cyclomaltoheptaose **7** erst kürzlich aus dem entsprechenden Heptakis(6-O-p-tosyl)-Derivat synthetisiert worden^[12]. Die gute Zugänglichkeit der Per(6-desoxy-halogen)-Derivate **3** und **4** eröffnet nun einen recht einfachen Syntheseweg zu derartigen Strukturen. So konnten **6** und **7** durch Umsetzung der 6-Iod-Derivate **3** bzw. **4** mit wässriger Natronlauge in DMSO erhalten werden. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von Trockeneis teilweise neutralisiert; die Produkte **6** und **7** ließen sich über Ultrafiltration gegen Wasser isolieren. Die Strukturaufklärung von **6** und **7** erfolgte anhand der FAB⁺-Massenspektren, die Signale bei m/z 887 bzw. 1031 für die Natriumverbindungen zeigten. In den ¹³C-NMR-Spektren von **6** und **7** ist das Signal für C-3 im Vergleich zum entsprechenden Signal der unmodifizierten Cyclomaltooligosaccharide **1** und **2** um $\delta = 2.5$ zu höherem Feld verschoben. Das Signal für C-6 ist dagegen um $\delta = 7.7-7.8$ zu niedrigerem Feld verschoben; diese Beobachtung ist mit den spektroskopischen Daten für Methyl-3,6-anhydro- α -D-glucopyranoside^[13] in Einklang. In **6** und **7** müssen die D-Glucopyranose-Einheiten in der alternativen ¹C₄-Konformation vorliegen.

Nach ersten Versuchen sind die Per(3,6-anhydro)cyclomaltooligosaccharide **6** und **7** besser wasserlöslich als die entsprechenden Cyclomaltooligosaccharide **1** bzw. **2** und zeigen darüber hinaus eine merkliche Löslichkeit in Methanol.

Experimentelles

3 und **4**: Einer Lösung von Triphenylphosphan (21 g, 80 mmol) und Iod (20.2 g, 80 mmol) in DMF (80 mL) wird unter Rühren **1** bzw. **2** (4.32 g, 26.6 Moläquiv.)

zugemischt. Das Reaktionsgemisch wird 15 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf etwa die Hälfte eingedunstet und unter Kühlung der pH-Wert mit NaOMe/MeOH (3 m, 30 mL) auf 9–10 eingestellt. Die Lösung wird 30 min bei Raumtemperatur gerührt, um die entstandenen Ameisensäureester zu spalten, und danach auf Eiswasser gegossen (1.5 L). Der Niederschlag wird abfiltriert. Man erhält **3** (5.8 g) aus **1** in 80 % Ausbeute bzw. **4** (6.41 g) aus **2** in 88 % Ausbeute [14].

3: Fp = 227 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +95$ ($c = 1.3$ in DMF); ¹³C-NMR (50 MHz, [CD₃]₂SO, DMSO): $\delta = 101.8$ (C-1), 86.3 (C-4), 72.3 (C-5), 71.8 (C-3), 70.8 (C-2), 9.3 (C-6); FAB⁺-MS (VG-ZAB-SEQ, Dithioerythrit-Dithiothreit 1:4 p/p-Kl): m/z 1671.5 ([M + K]⁺, 90%), 1633.6 ([M + H]⁺, 24), 1545.6 ([MHK-I]⁺, 100), 1418.7 ([MH₂K-2I]⁺, 95), 1292.8 ([MH₂K-3I]⁺, 76). Korrekte Elementaranalyse (C, H, I).

4: Fp = 235 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +66.1$ ($c = 1.15$ in DMF); ¹³C-NMR (50 MHz, [CD₃]₂SO, DMSO): $\delta = 102.3$ (C-1), 86.1 (C-4), 72.3 (C-3, C-5), 71.2 (C-2), 9.6 (C-6); FAB⁺-MS (Glycerin-Thioglycerin-NaI): m/z 1926.7 ([M + Na]⁺, 100%), 1904.7 ([M + H]⁺, 21), 1800.9 ([MNa-I]⁺, 71). Korrekte Elementaranalyse (C, H, I). Acetylierung von **4** mit Pyridin/Ac₂O ergab kristalline peracetylierte Heptakis(6-desoxy-6-iod)cyclomaltoheptaose (69 %), Fp = 180 °C (aus Me₂CO-EtOH), $[\alpha]_D^{25} = +83.3$ ($c = 1.2$, CHCl₃) (Lit.[5] Fp = 172–177 °C, $[\alpha]_D^{25} = +84$ ($c = 0.1$, MeOH)).

5: **5** wurde nach der gleichen Arbeitsvorschrift hergestellt wie **4**, außer daß Brom (4 mL, 80 mmol) anstelle von Iod verwendet wurde. Die Ausbeute an **5** betrug 93 % (5.57 g) [14].

5, Fp = 214 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +78.1$ ($c = 1.76$ in DMF). Korrekte Elementaranalyse (C, H, Br) (Lit.[6] Fp = 205–206 °C (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +98$ ($c = 1$, Pyridin)).

6 und **7**: Eine Lösung von **3** bzw. **4** (1 g) in DMSO (30 mL) wird unter Rühren bei 60 °C mit wässriger Natronlauge (m, 6 mL) versetzt und 6 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch abgekühlt, nach und nach mit Trockeneis versetzt und im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Der feste Rückstand wird in Wasser (150 mL) aufgenommen, 24 h gegen Wasser ultrafiltriert (Amicon 8200 mit Amicon Diaflo YC05 Membran) und danach gefriergetrocknet. Aus **3** werden 75 % **6** (405 mg) und aus **4** 95 % **7** (502 mg) isoliert [14, 15].

6: Fp = 258 °C (aus EtOH/H₂O), $[\alpha]_D^{25} = +13$ ($c = 0.72$ in H₂O); ¹³C-NMR (50 MHz, D₂O, Me₂CO): $\delta = 97.6$ (C-1), 77.2 (C-4), 73.7 (C-5), 71.0 (C-3), 68.5 (C-6), 68.2 (C-2); FAB⁺-MS (Dithioerythrit-Dithiothreit-NaI): m/z 887 ([M + Na]⁺, 100%). Korrekte Elementaranalyse (C, H).

7: Fp = 289 °C (aus EtOH/H₂O), $[\alpha]_D^{25} = -10$ ($c = 0.76$ in H₂O); ¹³C-NMR (50 MHz, [CD₃]₂SO, DMSO): $\delta = 97.7$ (C-1), 76.9 (C-4), 73.6 (C-5), 70.9 (C-3), 68.4 (C-2, C-6); FAB⁺-MS (Glycerin-Thioglycerin-NaI): m/z 1031 ([M + Na]⁺, 100%), 1053 ([M + 2 Na-H]⁺, 58), 1075 ([M + 3 Na - 2 H]⁺, 12). Korrekte Elementaranalyse (C, H).

Eingegangen am 20. Juni,
veränderte Fassung am 9. Oktober 1990 [Z 4027]

CAS-Registry-Nummern:

1, 10016-20-3; **2**, 7585-39-9; **3**, 131105-41-4; **4**, 30754-23-5; **4** (Tetradecaacetat), 123155-24-8; **5**, 53784-83-1; **6**, 131105-39-0; **7**, 131105-40-3.

- [1] A. P. Croft, R. A. Bartsch, *Tetrahedron* **39** (1983) 1417–1474.
- [2] J. Defaye, A. Gabelle, A. Coste-Sarguet, R. Darcy, N. Lynam, *5. Int. Symp. Cyclodextrins* (Paris 1990), Abstracts S. 90.
- [3] J. Boger, R. J. Corcoran, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2190–2218.
- [4] A. Lipták, P. Fügedi, Z. Szirmai, J. Imre, P. Nánási, J. Szejtli in J. Szejtli (Hrsg.): *Proc. 1. Int. Symp. Cyclodextrins* (Budapest 1981), Reidel, Dordrecht 1981, S. 275–287.
- [5] F. Cramer, G. Mackensen, K. SENSE, *Chem. Ber.* **102** (1969) 494–508.
- [6] K. Takeo, T. Sumimoto, T. Kuge, *Stärke* **24** (1974) 111–118.
- [7] J. B. Lee, T. J. Nolan, *Can. J. Chem.* **44** (1966) 1331–1334; J. B. Verheyden, J. G. Moffatt, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2289–2299; B. Castro, Y. Chapleur, B. Gross, C. Selve, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 5001–5004.
- [8] D.-P. Lu, C. E. Ballou, J. Defaye, A. Dell, *Carbohydr. Res.* **160** (1987) 171–184.
- [9] K. Fujita, H. Yamamura, T. Imoto, I. Tabushi, *Chem. Lett.* **1988**, 543–546.
- [10] K. Fujita, H. Yamamura, T. Imoto, T. Fujioka, K. Mihashi, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1943–1947.
- [11] K. Fujita, T. Tahara, T. Koga, *Chem. Lett.* **1989**, 821–824; K. Fujita, T. Tahara, H. Yamamura, T. Imoto, T. Koga, T. Fujioka, K. Mihashi, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 877–880.
- [12] P. Ellwood, J. F. Stoddart, *5. Int. Symp. Cyclodextrins* (Paris 1990), Abstracts S. 74; siehe auch die direkt folgende Zuschrift: P. R. Ashton, P. Ellwood, I. Staton, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **103** (1991) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1991), Nr. 1.
- [13] K. Bock, C. Pedersen, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **41** (1983) 27–66.
- [14] Die Ausbeuten an **3–7** beziehen sich auf reine, isolierte Verbindungen.
- [15] Die Verbindungen **6** und **7** sind laut HPLC homogen (C₁₈, Silicagelsäule, Elution mit Wasser, refraktometrische Detektion; Chromatograph Perkin Elmer LC/500).