

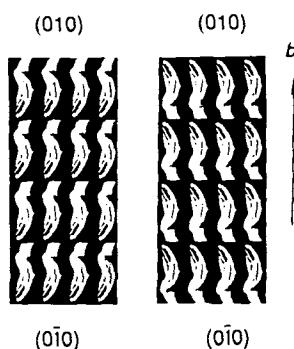
Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Direkte Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Alkylgluconamide durch Benetzungsmessungen

Von Jinn-Lung Wang, Meir Lahav* und Leslie Leiserowitz*

Professor Vladimir Prelog gewidmet

Von der bahnbrechenden Enantiomerentrennung *Pasteurs*^[1] durch manuelles Auslesen 1848 bis zur direkten Bestimmung der absoluten Konfiguration von Kristallen durch anomale Röntgenbeugung 1951 von *Bijvoet et al.*^[2] wurde ein Jahrhundert lang lediglich die relative Stereochemie untersucht. Denn mit konventioneller Röntgenbeugung kann man, entsprechend dem Friedelschen Gesetz, zwischen einer chiralen Kristallstruktur und ihrem Spiegelbild nicht unterscheiden^[3]. In jüngerer Zeit wurden mehrere Methoden zur Bestimmung der absoluten Molekülkonfiguration vorgeschlagen, darunter der Zusatz spezieller Moleküle, um kontrollierte morphologische Veränderungen in Kristallen zu induzieren^[4], die Kristallätzung^[5], die Verringerung der Kristallsymmetrie^[6] sowie Gas-Feststoff-Reaktionen^[7] und ferroelektrische Messungen an Flüssigkristallen^[8].



Schema 1. Veranschaulichung des Prinzips, auf dem viele Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration beruhen.

Diese Methoden beruhen auf dem Prinzip, die Orientierung der den Kristall aufbauenden chiralen Moleküle relativ zu dessen polarer(n) Achse(n) zu fixieren, so daß Aussagen über deren absolute Konfiguration möglich werden. Schema 1 verdeutlicht das Prinzip: Im Fall der durch rechte Hände symbolisierten „Moleküle“ weisen die Finger zur (010)-Fläche, bei den linkshändigen „Molekülen“ hingegen aus Symmetriegründen zur (0̄10)-Fläche. Bestimmt man, auf welcher

Kristallebene die Finger (oder die Handgelenke) zum Vorschein kommen, läßt sich die Händigkeit der Moleküle des Kristalls ermitteln.

Bei Untersuchungen zum durch strukturierte Oberflächen induzierten Gefrieren von unterkühltem Wasser verwendeten wir unter anderem Kristalle der enantiomerenreinen chiralen Alkylgluconamide $H(CH_2)_nNHCO(CHOH)_4CH_2OH$ ($n = 7-10$). Dabei stellten wir fest, daß die Packung der Moleküle, die Kristallmorphologie und die Spaltungseigenschaften dieser Substanzklasse die direkte Bestimmung der absoluten Molekülkonfiguration durch einfaches Messen der Benetzungbarkeit an gegenüberliegenden Hemiederflächen der Kristalle ermöglichen.

Saenger et al. berichteten kürzlich über die Kristallstrukturen der enantiomerenreinen chiralen Alkylgluconamide^[9]. Verbindungen mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen in der Alkylkette kristallisieren in der Raumgruppe $P1$ mit einem Molekül pro Elementarzelle (Abb. 1 a), solche mit einer geraden Zahl von C-Atomen in der Raumgruppe $P2_1$, mit zwei Molekülen pro Elementarzelle (Abb. 1 b).

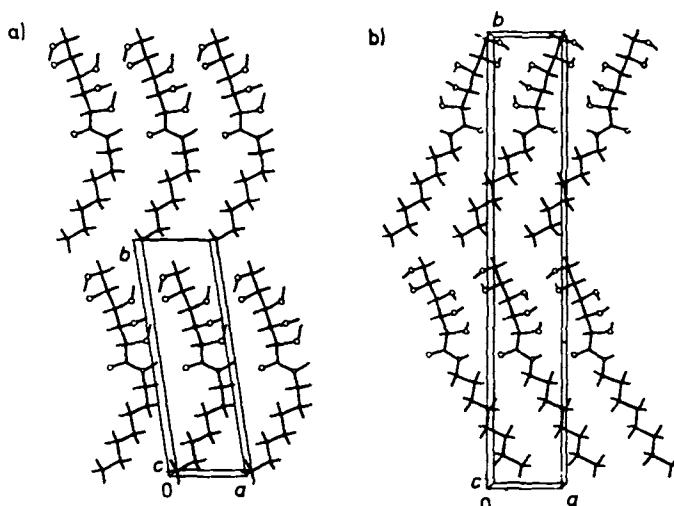


Abb. 1. Kopf-Schwanz-Anordnungen von Alkylgluconamiden im Kristall. a) *N-n*-Heptyl-*D*-gluconamid, Raumgruppe $P1$. b) *N-n*-Octyl-*D*-gluconamid, Raumgruppe $P2_1$.

Sowohl für gerade als auch für ungerade n bilden die Moleküle Schichten, die nur durch Translationssymmetrie verknüpft sind. Innerhalb jeder Schicht weisen die Moleküle an der Gluconamid-Gruppierung Wasserstoffbrückenbindungen und am Alkylrest Methylen-Methylen-Kontakte auf. Die Schichten haben in der ganzen Verbindungsklasse eine ähnliche Struktur (Abb. 1), bei der die Moleküle in einer polaren Kopf-Schwanz-Anordnung gestapelt sind. Die Stapelung weist für ungerade n Translationssymmetrie und für gerade n eine zweizählige Schraubenachse auf. Die Kristalle entstehen als {010}-Täfelchen, deren Flächen parallel zu den Molekülschichten verlaufen. Die CH_3 -Gruppe am hydrophoben Ende der Moleküle befindet sich daher an einer {010}-Fläche des Kristallplättchens, die endständige CH_2OH -Gruppe an der gegenüberliegenden Fläche, wobei die Konformation so ist, daß die freien O-Elektronenpaare aus der Kristalloberfläche „hervorstehen“. Bei Zuckern mit *D*-Konfiguration ist die {010}-Fläche des Kristalls hydrophob und die gegenüberliegende {010}-Fläche hydrophil; umgekehrt ist es bei denen mit *L*-Konfiguration. Eine Zuordnung von hydrophobem und hydrophilem Charakter zu den

[*] Prof. Dr. M. Lahav, Prof. Dr. L. Leiserowitz, J.-L. Wang
Department of Structural Chemistry
Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)

Kristallflächen durch einfache Benetzungsmessungen würde die Polaritätsrichtung des Kristalls und somit die absolute Konfiguration der Zuckermoleküle festlegen.

Der Benetzungswinkel zwischen einem Flüssigkeitstropfen und einer ebenen Festkörperoberfläche hängt von der Differenz zwischen den Kohäsionskräften in der Flüssigkeit und den Adhäsionskräften an die Festkörperoberfläche ab. Systematische Untersuchungen an einer Vielzahl von Oberflächen, darunter an Kristallen, monomolekularen Schichten und Polymeren, zeigten, daß der Benetzungswinkel in erster Linie von den funktionellen Gruppen, aus denen die Oberfläche aufgebaut ist, abhängt und daß polare Gruppen unterhalb der Oberfläche einen – allerdings nur geringen – Einfluß haben^[1c – 12].

Man durfte daher deutlich unterschiedliche Benetzungswinkel für die (010)- und (0̄0)-Hemiederflächen der Alkylgluconamidkristalle erwarten. Wir bestimmten diese Benetzungswinkel für die drei Lösungsmittel Wasser, Glycerin und Glycol und nutzten dabei die Tatsache, daß sich die Kristalle leicht entlang der {010}-Fläche spalten und so saubere frische Oberflächen liefern.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Benetzungswinkel lassen sich in zwei deutlich unterscheidbare Gruppen einteilen: die Werte zwischen 75 und 87° wurden an der (0̄0)-Fläche, jene zwischen 44 und 56° an der gegenüberliegenden (010)-Fläche gemessen. Im Durchschnitt beträgt die Differenz zwischen den Benetzungswinkeln an den beiden gegenüberliegenden Flächen für die drei Lösungsmittel und die vier Verbindungen 32°.

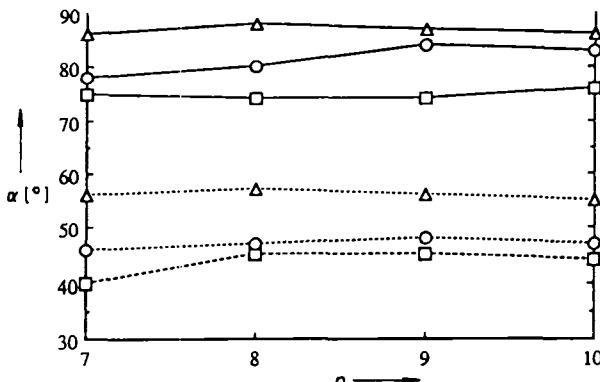


Abb. 2. Benetzungswinkel α für die {010}-Flächen von *N*-Alkyl-*D*-gluconamidkristallen ($n = 7$ –10). Δ = Glycerin, \circ = Wasser, \square = Glycol. — = Benetzung der (0̄0)-Fläche, - - - = Benetzung der (010)-Fläche.

Diese Resultate sollten mit denen von Benetzungswinkelmessungen an Modelloberflächen mit bekanntem hydrophilem oder hydrophobem Charakter^[13] verglichen werden. Als hydrophile Oberfläche verwendeten wir 1,9-Nonandiol, das in dicken Plättchen, in denen die Moleküle in Schichten angeordnet sind, kristallisiert. An beiden Hauptflächen der plättchenförmigen Kristalle weisen die Hydroxygruppen nach außen. Der Benetzungswinkel für Wasser betrug hier 44°, ein Wert ähnlich dem Durchschnittswert von 46° für die (010)-Fläche der Alkylgluconamide. Als Modell für eine hydrophobe Oberfläche stellten wir Langmuir-Blodgett-Filme eines Alkylgluconamids ($n = 18$) her, das eine multimolekulare Schicht des Z-Typs bildet^[14] und dessen exponierte Flächen daher hydrophob sind. Die durchschnittlichen Benetzungswinkel waren hier 95° für Glycerin, 82° für Glycol und 79° für Wasser, was mit den durchschnittlichen Benetzungswinkeln an der (0̄0)-Fläche der Alkylgluconamidkristalle etwa übereinstimmt.

Alle diese Ergebnisse sind mit der Zuordnung des hydrophoben Charakters zur (0̄0)- und des hydrophilen Charak-

ters zur (010)-Fläche völlig vereinbar. Als absolute Konfiguration der chiralen Gluconamidmoleküle folgt daraus, wie erwartet, die *D*-Konfiguration.

Damit gehören heute auch einfache Benetzungsmessungen zu der Vielzahl an Verfahren für die direkte Bestimmung der absoluten Konfiguration chiraler Moleküle in Kristallen. Wichtig an dem neuen Verfahren ist dabei nicht nur, daß man makroskopisches chemisches Verhalten unmittelbar mit der Molekülchiralität korrelieren kann; die Methode hat auch didaktischen Wert, insbesondere für Studenten der Organischen Chemie, die das übliche Verfahren der anomalen Röntgenbeugung allzu esoterisch finden.

Eingegangen am 7. Januar 1991 [Z. 4376]

CAS-Registry-Nummern:

N-Heptyl-*D*-gluconamid, 18375-60-5; *N*-Octyl-*D*-gluconamid, 18375-61-6; *N*-Nonyl-*D*-gluconamid, 5438-32-4; *N*-Decyl-*D*-gluconamid, 18375-62-7; Wasser, 7732-18-5; Glycerin, 56-81-5; Glycol, 107-21-1.

- [1] L. Pasteur, *Ann. Chim. Phys. Ser.* 324 (1848) 442.
- [2] J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman, A. J. van Bommel, *Nature* 168 (1951) 271.
- [3] J. Dunitz: *X-Ray Analysis and the Structure of Molecules*, Cornell University Press 1979, S. 129–148.
- [4] a) L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Top. Stereochem.* 16 (1986) 1–85; b) Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz, M. Lahav, *Nature* 296 (1982) 27–34; i. Weissbuch, L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, E. Gati, S. Weinstein, M. Lahav, L. Leiserowitz, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6615–6621.
- [5] L. J. Shimon, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Nouv. J. Chim.* 10 (1986) 723–737.
- [6] M. Vaida, L. J. Shimon, Y. Weisinger-Lewin, F. Frolow, M. Lahav, L. Leiserowitz, R. K. McMullan, *Science* 241 (1988) 1475–1479.
- [7] I. C. Paul, D. Y. Curtin in G. R. Desiraju (Hrsg.): *Organic Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1987, S. 331–370.
- [8] D. M. Walba, H. A. Razavi, N. A. Clark, D. S. Parmar, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8686–8691.
- [9] a) V. Zabel, A. Müller-Fahrnow, R. Hilgenfeld, W. Saenger, B. Pfannmüller, V. Enkelmann, W. Welte, *Chem. Phys. Lipids* 39 (1986) 313–327; b) A. Müller-Fahrnow, R. Hilgenfeld, H. Hesse, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* 176 (1988) 165–174.
- [10] W. A. Zisman in F. M. Fowkes (Hrsg.): *Contact Angles, Wettability and Adhesion (Adv. Chem.)* 43 (1964) 1–51.
- [11] M. D. Wilson, G. S. Ferguson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 1244–1245.
- [12] R. Maoz, J. Sagiv, *J. Colloid Interface Sci.* 100 (1984) 465–496.
- [13] Auf der Grundlage einer Vielzahl von Benetzungswinkelmessungen an Polymeren, dünnen Filmen und Kristallen wurde eine Korrelation zwischen dem Benetzungswinkel und dem hydrophoben/hydrophilen Charakter der Oberfläche aufgestellt.
- [14] R. Popovitz-Biro, K. Hill, E. Shavit, D. J. Hung, M. Lahav, L. Leiserowitz, J. Sagiv, H. Hsiung, G. R. Meredith, H. Vanherzeele, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2498–2506.

[14] Annulenchinone mit Anthrachinon-Peripherie: „Isopyrenchinon“**

Von Emanuel Vogel*, Lutz Schmalstieg,
Peter Henk, Oswald Wilmes, Johann Lex, Rolf Gleiter*
und Michael Langer

Professor Wolfram Grimme zum 60. Geburtstag gewidmet

Anthrachinon **1**, das nur schwach chinoide, sehr stabile Oxidationsprodukt von Anthracen, ist der Grundkörper

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. L. Schmalstieg, Dr. P. Henk, Dr. O. Wilmes, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. M. Langer
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.