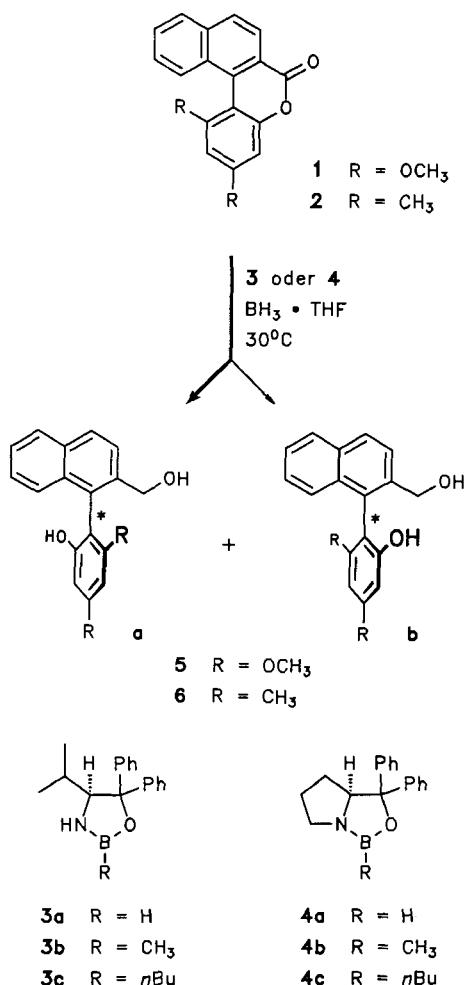


-Dimethylphenol durch Veresterung und intramolekulare Arylkupplung synthetisieren lassen^[4]. Die Ergebnisse der Ringöffnungsexperimente sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zeigt sich in den schon mit den monocyclischen Derivaten **3a–c** erzielten guten Ergebnissen, vor allem aber in den zum Teil exzellenten Atropisomerenverhältnissen mit den bicyclischen Reagenzien **4a–c**, die bei praktisch quantitativem Umsatz durchweg bei mindestens 90:10 liegen. Dabei wurden die mit Abstand höchsten asymmetrischen Induktionen, unabhängig vom verwendeten Lacton, mit den *B*-Methyl- und *B*-n-Butyl-Derivaten **4b** und **4c** erhalten.



Die gute Durchführbarkeit dieser stereoselektiven Synthese wird weiter verbessert durch den Befund, daß die erreichten Atropisomerenverhältnisse (z.B. 98.5:1.5 bei der Reduktion von **2** mit **4b**) bei präparativer Reaktionsführung noch weiter durch einen einfachen Kristallisationsschritt erhöht werden können, der mühelos enantiomerenreines Material (**6a:6b > 99.9:0.1**) liefert.

Experimentelles

3b: Eine Lösung von 510 mg (2.0 mmol) (*S*)-(–)-2-Amino-3-methyl-1,1-diphenylbutan-1-ol [9] in 10 mL wasserfreiem Toluol wird mit 190 µL (171 mg, 1.36 mmol) Trimethylboroxin versetzt und 0.5 h bei 20 °C gerührt. Anschließend engt man die Lösung bis auf 2 mL ein, versetzt nacheinander zweimal mit je 5 mL Toluol und destilliert jeweils ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man **3b**^[12] in quantitativer Ausbeute in Form farbloser Kristalle. Fp = 99.5–101 °C, [α]_D²⁰ = –221.8 (c = 1.66, THF).

3c: Eine Lösung von 510 mg (2.0 mmol) (*S*)-(–)-2-Amino-3-methyl-1,1-diphenylbutan-1-ol und 205 mg (2.01 mmol) *n*-Butyrboronsäure in 30 mL Toluol

wird 24 h am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung analog der von **3b** liefert in quantitativer Ausbeute **3c**^[12] als farbloses Öl; [α]_D²⁰ = 185.7 (c = 1.89, THF).

6a (präparative atrop-enantioselektive Ringöffnung von **2** mit **4b**): Eine Lösung von 4 mL (0.80 mmol) BH₃ · THF (0.2 M) wird bei 0 °C unter Argon mit 3 mL (0.60 mmol) einer 0.2 M Lösung des Oxazaborolidins **4b** in THF versetzt. Nach der Zugabe erwärmt man auf 30 °C und tropft innerhalb von 10 min eine Lösung von 55 mg (0.20 mmol) des Lactons **2** in 6 mL THF zu. Die Reaktionslösung wird weitere 30 min bei 30 °C gerührt, anschließend durch Zugabe von 5 mL Wasser und 2 mL 2 M HCl hydrolysiert. Nach Extraktion mit Ether trocknet man die organische Phase über MgSO₄ und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Chromatographie des Rückstandes über eine kurze Kieselgelsäule (CH₂Cl₂) liefert den Alkohol **6a**^[12] (**6a:6b** = 98.5:1.5); Ausbeute 52.5 mg (94%), Fp = 141–142 °C, [α]_D²⁰ = –31.6° (c = 0.51, CH₃OH). Durch anschließende Umkristallisation aus Dichlormethan/Petrolether erhält man enantiomerenreines Material (**6a:6b > 99.9:0.1**).

Eingegangen am 27. Dezember 1991 [Z 5089]

CAS-Registry-Nummern:

1, 138435-70-8; **2**, 138435-72-0; **3a**, 117349-13-0; **3b**, 140834-48-6; **3c**, 140834-49-7; **4a**, 110205-59-9; **4b**, 112022-81-8; **4c**, 129145-37-5; **5a**, 140834-50-0; **5b**, 140834-51-1; **6a**, 140834-52-2; **6b**, 140834-53-3; (*S*)-(–)-2-Amino-3-methyl-1,1-diphenylbutan-1-ol, 78603-95-9; Trimethylboroxin, 823-96-1; *n*-Butyrboronsäure, 4426-47-5.

- [1] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1006–1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 977–991.
- [2] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Methods Org. Chem. (Houben-Weyl)*, 4th. Ed. 1952 – ?, Bd. E 22, C2, im Druck.
- [3] D. E. Ames, A. Opalko, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1919–1925.
- [4] G. Bringmann, T. Hartung, L. Göbel, O. Schupp, C. L. J. Ewers, B. Schöner, R. Zastg, K. Peters, H. G. von Schnerring, C. Burschka, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 225–232.
- [5] G. Bringmann, H. Reuscher, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1725–1726; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1672–1673.
- [6] G. Bringmann, J. R. Jansen, *Synthesis* **1991**, 825–827.
- [7] G. Bringmann, R. Walter, C. L. J. Ewers, *Synlett* **1991**, 581–583.
- [8] G. Bringmann, T. Hartung, *Synthesis* **1992**, 433–435.
- [9] S. Itsuno, K. Ito, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 555–557; S. Itsuno, M. Nakano, K. Miyazaki, H. Masudo, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 2039–2044.
- [10] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5551–5553; E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, C.-P. Chen, V. K. Singh, *ibid.* **1987**, *109*, 7925–7926; E. J. Corey, S. Shibata, R. K. Bakshi, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2861–2863.
- [11] E. J. Corey, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 469–479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 455–465.
- [12] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig durch ¹H-NMR- und IR-Spektren sowie durch Massenspektren und Verbrennungsanalysen charakterisiert.
- [13] E. J. Corey, R. K. Bakshi, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 611–614.
- [14] D. J. Mathre, T. K. Jones, L. C. Xavier, T. J. Blacklock, R. A. Reamer, J. J. Mohan, E. T. Turner Jones, K. Hoogsteen, M. W. Baum, E. J. J. Grabowski, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 751–762.

Ein neuer Reaktionstyp bei der Umsetzung von Enaminen mit 1,4-Diphenyl-2-buten-1,4-dion zu Käfigverbindungen**

Von Gerd Kaupp*, Uwe Pogodda, Adnan Atfah*, Herbert Meier* und Anita Vierengel

Komplexe Additionen, Eliminierungen und Substitutionen lassen sich in der Organischen Chemie systematisch klas-

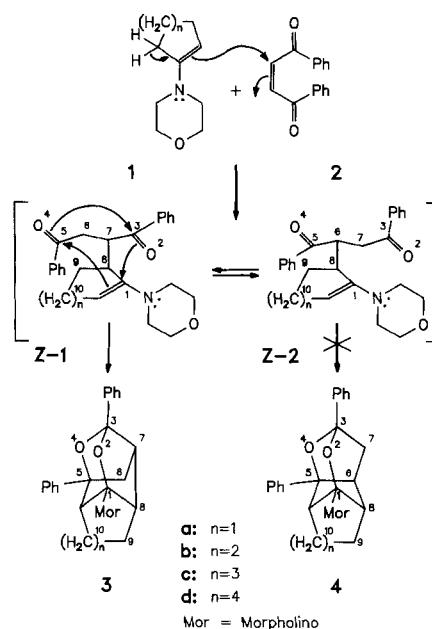
[*] Prof. Dr. G. Kaupp, Dipl.-Chem. U. Pogodda
FB 9 – Organische Chemie I der Universität
Postfach 25 03, D-2900 Oldenburg

Dr. A. Atfah
Department of Chemistry, Yarmouk University
Irbid (Jordanien)
Prof. Dr. H. Meier, A. Vierengel
Institut für Organische Chemie der Universität
Postfach 39 80, D-6500 Mainz

[**] Die Arbeit wurde von dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für A. A.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

sifizieren, wenn nicht mehr als vier Bindungen geknüpft und gelöst werden und nicht mehr als zwei Umlagerungen beteiligt sind^[11]. Für noch kompliziertere Fälle können meistens nur einzelne Teilschritte anhand mechanistischer Plausibilitätsbetrachtungen gedeutet werden^[11]. Wir berichten hier über präparativ ergiebige Reaktionen von 1,4-Diphenyl-2-but-en-1,4-dion („Dibenzoylethylen“) mit Enaminen, bei denen insgesamt sechs Bindungen geknüpft oder gelöst werden und die mit einer Umlagerung verbunden sind. Aus **1** und **2** entstehen selektiv die Käfigverbindungen **3**.

Die Reaktion von **1a–1d** mit **2** verläuft trotz ihrer Komplexität mit brauchbaren Ausbeuten. Sie lässt sich am einfachsten als eine Folge von En-Addition und [2+2+2]-Cycloaddition zweier Carbonylgruppen mit der Enamindoppelbindung deuten (Tandem-Reaktion). Bei der Umsetzung **1a** → **3a** gelingt es, das Zwischenprodukt **Za** nachzuweisen: Die säulenchromatographische Aufarbeitung liefert das Hydrolyseprodukt des intermediären Enamins, 2-(1,2-Dibenzoylethyl)cyclopentan-1-on. Die Konstitutionsaufklärung der Produkte **3a–d** und deren Unterscheidung von den möglichen Alternativstrukturen **4** gelingt mit den üblichen spektroskopischen Daten. Endgültige Sicherheit geben ^1H , ^1H (COSY)- und ^1H , ^{13}C -korrelierte 2D-NMR-Spektren in Verbindung mit NOE-Differenzspektren. Die vicinalen Kopplungen 11-H/10-H, H'/9-H, H'/8-H/7-H/6-H, H' lassen sich in der COSY-45-Aufnahme eindeutig festlegen. Dieser Kopplungsweg steht allerdings sowohl mit Struktur **3a** als auch mit **4a** in Einklang. Eine Entscheidung ermöglichen die NOE-Differenzspektren: Die räumliche Nachbarschaft der drei CH_2 -Gruppen ist nur bei **3a** gegeben. Demgemäß misst man positive Nuclear-Overhauser-Effekte für die Wechselwirkungen 9-H/6-H und 10-H'/6-H und einen INDOR-Effekt für die koppelnden Protonen 9-H' und 10-H'.



Der Heteropolycyclus in **3a–d** ist bisher unbekannt. Auch der Reaktionstyp ist ungewöhnlich und wird hier erstmals thermisch realisiert. Bisher gibt es lediglich zwei entfernt verwandte photochemische Beispiele für die zweite der formulierten Reaktionsstufen, das heißt die [2+2+2]-Cycloaddition eines 1,4-Diketons an ein Alken^[2].

Der Nutzen unseres Reaktionstyps wird durch die beobachtete Regiospezifität wesentlich erhöht. Diese Spezifität lässt sich auf der Grundlage semiempirischer PM3-Rechnungen^[13] verstehen: Die Bildungsenthalpie von **3a** ($-185.07 \text{ kJ mol}^{-1}$)

ist danach 3.5 kJ mol^{-1} negativer als jene von **4a** ($-181.59 \text{ kJ mol}^{-1}$). **3a** ist aber nicht nur thermodynamisch begünstigt, sondern auch kinetisch. Hierzu wurden die reaktiven Konformere **Z-1** und **Z-2** mit möglichst geringen Abständen zwischen den reagierenden Zentren als energetische Minima gesucht und vollständig optimiert. **Z-1** ist nach den Rechnungen 25.6 kJ mol^{-1} stabiler als **Z-2**. Da die für die Reaktion relevanten Abstände dieser vollständig geometrioptimierten Konformere vergleichbar sind (Tabelle 1), ist dies eine befriedigende Begründung für die Regioselektivität (Bildung von **3**, aber nicht von **4**): **Z-2** kommt aus energetischen Gründen nicht zum Zug.

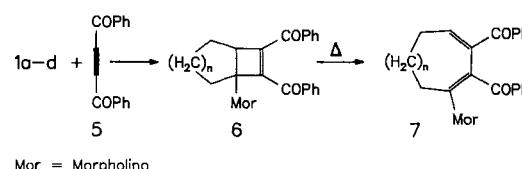
Tabelle 1. PM3-berechnete relevante Abstände d und Gesamtladungsdichteunterschiede ΔQ von **Z-1a**, **Z-2a**, **3a** und **4a**.

Verbindung	$d [\text{\AA}] (\Delta Q)$	C5-C11 [a]	C3-O4	C1-O2	$\sum d [\text{\AA}]$
Z-1a	3.731 (0.567)	3.060 (0.607)	3.476 (0.177)	10.267	
3a	1.438	1.433	1.577		
Z-2a	3.409 (0.545)	2.970 (0.625)	4.001 (0.187)	10.380	
4a	1.438	1.435	1.564		

[a] Numerierung wie in Formelbild **3a** und analog **4a**.

Als einleuchtendste mechanistische Deutung der Abreaktion von **Z-1** wird angenommen, daß zunächst reversibel die C5-C11-Bindung unter Bildung eines verhältnismäßig stabilen Zwitterions geknüpft wird (Enamin + Keton) und anschließend die Bindung C3-O4 und schließlich C1-O2. Die Ladungsdichtedifferenz (Tabelle 1) zwischen den Zentren C5 und C11 ist beträchtlich (bei **Z-1a** größer als bei **Z-2a**). Im Zwitterion wird die Ladungsdichtedifferenz zwischen C3 und O4 noch größer als im Edukt, und das gleiche gilt für die Zentren C1 und O2, wenn die C3-O4-Bindung geknüpft ist.

Die Selektivität der Reaktionen von **2** mit **1a–d** ist überraschend, denn andere ungesättigte 1,4-Diketone wie 1,4-Diphenyl-2-butin-1,4-dion („Dibenzoylacetylen“) **5** reagieren mit **1** in bekannter Weise unter [2+2]-Cycloaddition zu den bicyclischen Cyclobutenen **6**, die – außer **6a** – sofort zu monocyclischen 1,3-Dienen **7** valenzisomerisieren^[14].



Entscheidend für die neuartige Reaktion ist die hohe Neigung der Verbindung **2** zur En-Addition, die hier zweifellos über ein Iminium/Enolat-Zwitterion verläuft und durch Protonierung/Deprotonierung abgeschlossen wird. Sie ermöglicht in einem Zug die ergiebige Synthese neuer Sauerstoffheteropolycyclen mit stabiler Acetal- und N,O-Acetalfunktion^[15]. Leicht zugängliche Derivate von **2** oder **1** sollten eine Vielzahl neuer sphärischer Sauerstoffheterocyclen zugänglich machen; dabei dürften die Regioselektivitäten besonderes Interesse beanspruchen, und die Produkte könnten wegen der Acetalstruktur biologisch wirksam sein^[6].

Experimentelles

470 mg (2.0 mmol) **2** wurden in 10 mL heißem Methanol gelöst, 2.4 mmol des Enamins **1a–d** in der Hitze zugegeben und die Mischung 2–3 d bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. **3a**: Ausb. 30%, $\text{Fp} = 133\text{--}135^\circ\text{C}$, **3b**: 22%, $\text{Fp} = 196\text{--}$

198 °C; **3c**: 84%, $F_p = 202\text{--}204^\circ\text{C}$; **3d**: 80%, $F_p = 153\text{--}155^\circ\text{C}$. Die Mutterlaugen enthalten noch **3**, aber in keinem Fall $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisbare Mengen an **4**. Aus der ersten Mutterlauge von **3a** wird durch Chromatographie an SiO_2 mit CH_2Cl_2 2-(1,2-Dibenzoylethyl)cyclopentan-1-on isoliert [16% im Rohprodukt von **3a**; $^1\text{H-NMR}$: $^3J(2\text{-H}, 1\text{-H}') = 4.0\text{ Hz}$, $^3J(1\text{-H}', 2\text{-H}') = 8.6$ und 4.8 Hz ; $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 218.7$, 201.1, 197.7, 136.5, 135.9, 133.2, 133.1, 128.8 (2C), 128.5 (4C), 128.1 (2C), 49.7 (d), 41.0 (d), 38.3, 36.9, 26.1, 20.6; MS (70 eV): m/z 320 (M^+ , 1.5%), 215(2), 105(100). **3a**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.75$ (7-H, dd, $^3J(7\text{-H}, 6\text{-H}') = 5.6\text{ Hz}$, $^3J(7\text{-H}, 8\text{-H}) = 8.3\text{ Hz}$), 2.60 (8-H, m), 2.59 (6-H, d, $^2J = 11.6\text{ Hz}$), 2.34 [11-H, d, $^3J(11\text{-H}, 10\text{-H}) = 5.3\text{ Hz}$], 2.00 [6-H, dd, $^2J = 11.6\text{ Hz}$, $^3J(6\text{-H}', 7\text{-H}) = 5.6\text{ Hz}$], 1.88 (10-H, m), 1.85 (9-H, m), 1.67 (9-H, m), 1.44 (10-H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 110.1$ (C-3), 105.5 (C-1), 88.7 (C-5), 52.8 (C-7), 44.2 (C-11), 43.7 (C-8), 36.4 (C-6), 25.0 (C-10), 22.6 (C-9); MS (70 eV): m/z 389 (10%), 302(7), 284(27), 159(24), 151(39), 105(100), 77(48). Die Homologen (**3b**, **c**, **d**) geben völlig entsprechende ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Zur siedenden Lösung von 936 mg (4.0 mmol) **5** in 15 mL Toluol gab man 5 mmol des Enamins **1a**–**d**, ließ **6** bzw. **7** in 1–3 d bei Raumtemperatur auskristallisieren und kristallisierte aus Toluol/Petroether um. **6a**: Ausb. 79%, $F_p = 125\text{--}127^\circ\text{C}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 192.2$, 190.6, 150.1, 145.3, 137.0, 136.3, 133.2, 133.1, 128.6 (2C), 128.5 (2C), 128.4 (2C), 128.3 (2C), 80.5, 67.1, 49.9, 49.6, 29.8, 25.3, 24.2; **7b**: 80%, $F_p = 179\text{--}181^\circ\text{C}$; $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 198.1$, 194.8, 164.7, 143.4, 141.5 (2C), 138.6, 131.4, 131.0, 129.6 (2C), 129.0 (2C), 127.9 (2C), 127.7 (2C), 110.4 (C-2), 66.4, 51.5, 29.5, 28.4, 22.9, 22.6; **7c**: 95%, $F_p = 151\text{--}153^\circ\text{C}$, $\delta(\text{C-2}) = 108.4$; **7d**: 97%, $F_p = 202\text{--}204^\circ\text{C}$, $\delta(\text{C-2}) = 110.5$.

Eingegangen am 6. November 1991 [Z 5009]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 936-52-7; **1b**, 670-80-4; **1c**, 7182-08-3; **1d**, 17344-01-3; **2**, 4070-75-1; **3a**, 140410-16-8; **3b**, 140410-17-9; **3c**, 140410-18-0; **3d**, 140410-19-1; **5**, 1087-09-8; **6a**, 140410-20-4; **7b**, 140410-21-5; **7c**, 140410-22-6; **7d**, 140410-23-7.

[1] G. Kaupp, *Top. Curr. Chem.* **1988**, *146*, 57–98.

[2] Photolyse von 1,2-Dibenzoylbenzol mit Norbornen sowie Photolyse von 2-Acetyl-1-acetyl-1,2-dihydronaphthalin-8-carbonsäuremethylester: Y. Shigemitsu, S. Yamamoto, T. Miyamoto, Y. Odaira, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2819–2820; L. Y. Chow, X. Y. Liu, S. Hu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1047–1048. Diese Reaktionen sind aber grundverschieden von der von **2** mit **1a**–**d**.

[3] QCPE-MOPAC-Version 5.01, Scalar-Version von D. Gerson für IBM 3090, angepaßt an Vektorrechner Convex. Wir danken Herrn B. Hubert vom Rechenzentrum der Universität Oldenburg für Hilfe bei der Anpassung.

[4] Die Hydrolyse der Verbindung **7** ($\text{EtOH}, \text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$) liefert die betreffenden 2,3-Dibenzoyl-3-cycloalkenone.

[5] Nach mehrtägiger Einwirkung von Trifluoressigsäure entstehen aus **3** die zu erwartenden Benzoyl-phenyl-bicycloalkanolone und Morphinol.

[6] Vgl. das eingehend untersuchte Ringsystem des Monoterpenenglycosids Peponiflorin (CAS-Registry-Nummer: 23180-57-6), das sich vom Ringsystem der Verbindungen **3** dadurch unterscheidet, daß nicht die Atome 8 und 11 (bzw. 12, 13, 14), sondern die Atome 6 und 8 (mit CH_2) überbrückt sind (Numerierung nach Formel 3) [siehe beispielsweise K. Yamasaki, M. Kaneda, O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3965–3968], sowie das Ringsystem in Pillaromycin (1,11-Ringkondensation anstelle 8,11-Überbrückung; Numerierung nach Formel 3) [M. Asai, *Chem. Pharm. Bull.* **1970**, *18*, 1699–1705, 1706–1712, 1713–1719, 1720–1723] und von dementsprechenden Diterpenen aus *Euphorbia latex* [R. J. Schmidt, F. J. Evans, *Phytochemistry* **1978**, *17*, 1436–1437].

Selektive Bindung von Zuckern an β -Cyclodextrin: ein Prototyp der Zucker-Zucker-Wechselwirkung in Wasser **

Von Yasuhiro Aoyama*, Yoshiro Nagai, Jun-ichi Otsuki, Kenji Kobayashi und Hiroo Toi

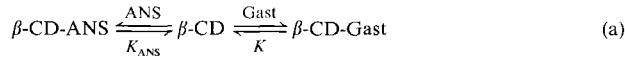
Oligosaccharide spielen beim biologischen Informationstransfer, besonders bei der interzellulären Erkennung, eine wichtige Rolle^[1]. Die selektive Komplexierung von Zuckern in apolaren organischen Medien ist ein sich rasch entwickel-

[*] Prof. Dr. Y. Aoyama, Y. Nagai, J. Otsuki, Dr. K. Kobayashi, Dr. H. Toi
Department of Chemistry
Nagaoka University of Technology
Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-21 (Japan)

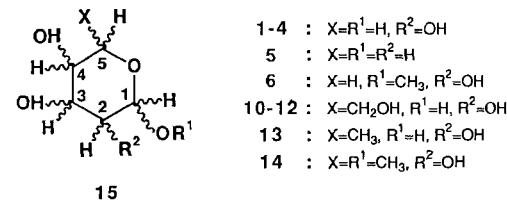
[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Regierung (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 03214106) gefördert.

kelndes Gebiet der molekularen Erkennung^[2]. Wir interessieren uns für Oligozucker-Zucker-Wechselwirkungen in Wasser und berichten hier über ein erstes Beispiel dafür: β -Cyclodextrin (β -CD)^[3] bindet selektiv Aldopentosen.

8-Anilinonaphthalin-1-sulfonat (ANS, als Mg^{2+} -Salz verwendet) bildet bekanntlich in Wasser einen 1:1-Komplex mit β -CD [Gl. (a)], wobei sich seine Fluoreszenzintensität I (in willkürlichen Einheiten) von 25 für freies ANS auf 400 für den Komplex erhöht.



Als Assoziationskonstante K_{ANS} wurde durch fluorimetrische Titration (pH 6.8, 25 °C) 95 M^{-1} ermittelt (Literaturwerte^[4] 77, 64, 110 und 65). Die Fluoreszenzintensität von ANS ($1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$) bei konstanter β -CD-Konzentration ($1.2 \times 10^{-2}\text{ M}$) wurde durch Aldopentosen und deren Derivate (D-Ribose **1**, D- und L-Arabinose **2** bzw. **L-2**, D-Xylose **3**, D-Lyxose **4**, D-2-Desoxyribose **5** und Methyl- α -D-ribopyranosid **6**) sowie durch aliphatische Alkohole (*tert*-Butylalkohol **7**, Cyclohexanol **8** sowie *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexadiol **9c** bzw. **9t**) verringert. Im Gegensatz dazu be-



einflußten Aldohexosen und ihre Derivate D-Glucose **10**, D-Galactose **11**, D-Mannose **12**, D- und L-Fucose D- bzw. L-**13** (Fucose = 6-Desoxygalactose) und Methyl- α -D-fucopyranosid **14** die ANS-Fluoreszenz kaum. Typische Korrelationen zwischen den Intensitätsänderungen ΔI und den Gastkonzentrationen sind in Abbildung 1 für ausgewählte Gäste (**D-1**, **L-2**, **D-5**, **D-6**, **9t** sowie D- und L-**13**) dargestellt.

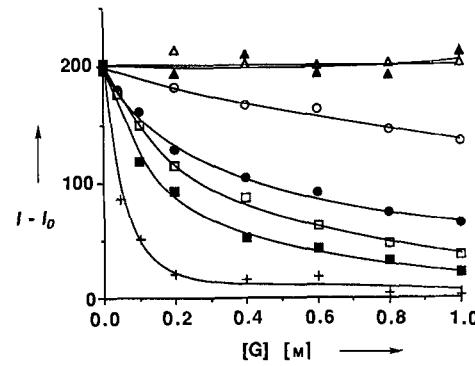


Abb. 1. Korrelationen zwischen $\Delta I = I - I_0$ und der Gastkonzentration $[G]$ (Anregung bei 348 nm und Emission bei 520 nm) für **D-1** (●), **L-2** (○), **D-5** (■), **D-6** (■), **9t** (+), **D-13** (▲) und **L-13** (△) bei $[\text{ANS}]_0 = 1.0 \times 10^{-4}\text{ M}$ und $[\beta\text{-CD}]_0 = 1.2 \times 10^{-2}\text{ M}$, pH 6.8, 25 °C. I_0 = ANS-Fluoreszenzintensität ohne Gast.

Die Verringerung der Fluoreszenzintensität kann mit einer kompetitiven Hemmung der ANS-Bindung durch die β -CD-Gast-Komplexbildung [Gl. (a), Gast ist **1**–**14**] erklärt werden. Deutlichere Belege für die selektive Gastbindung liefern die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren. Die Zucker **1**–**6** und die Alkohole **7**–**9** ($1.0 \times 10^{-1}\text{ M}$) bewirken charakteristische Veränderungen der chemischen Verschiebungen δ_c von β -CD ($1.0 \times$