

198 °C; **3c**: 84%, Fp = 202–204 °C, **3d**: 80%, Fp = 153–155 °C. Die Mutterlaugen enthalten noch **3**, aber in keinem Fall ¹H-NMR-spektroskopisch nachweisbare Mengen an **4**. Aus der ersten Mutterlauge von **3a** wird durch Chromatographie an SiO₂ mit CH₂Cl₂/2-(1,2-Dibenzoyl-ethyl)cyclopentan-1-ol isoliert [16% im Rohprodukt von **3a**; ¹H-NMR: ³J(2-H,1-H') = 4.0 Hz, ³J(1-H',2-H') = 8.6 und 4.8 Hz; ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 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**: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.75[7-H, dd, ³J(7-H,6-H') = 5.6 Hz, ³J(7-H,8-H) = 8.3 Hz], 2.60 (8-H, m), 2.59 (6-H, d, ²J = 11.6 Hz), 2.34 [11-H, d, ³J(11-H,10-H) = 5.3 Hz], 2.00 [6-H, dd, ²J = 11.6 Hz, ³J(6-H',7-H) = 5.6 Hz], 1.88 (10-H, m), 1.85 (9-H, m), 1.67 (9-H, m), 1.44 (10-H, m); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 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 ¹³C-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/Petrolether um. **6a**: Ausb. 79%, Fp = 125–127 °C, ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 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%, Fp = 179–181 °C, ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 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%, Fp = 151–153 °C, δ(C-2) = 108.4; **7d**: 97%, Fp = 202–204 °C, δ(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-Acetonyl-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** (EtOH, HCl/H₂O) liefert die betreffenden 2,3-Dibenzoyl-3-cycloalkenone.

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

[6] Vgl. das eingehend untersuchte Ringsystem des Monoterpenglucosids Penicillorin (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 CH₂) 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-Ringcondensation 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

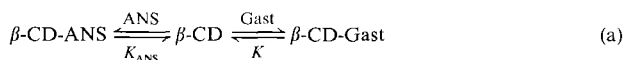
Oligosaccharide spielen beim biologischen Informations-transfer, besonders bei der interzellulären Erkennung, eine wichtige Rolle^[1]. Die selektive Komplexbildung von Zuckern in apolaren organischen Medien ist ein sich rasch entwik-

[*] 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)

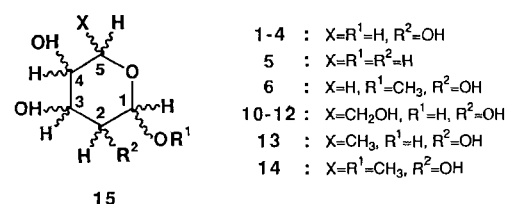
[**] Diese Arbeit wurde von der japanischen Regierung (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas, Nr. 03214106) gefördert.

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 Mg²⁺-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 × 10⁻⁴ M) bei konstanter β-CD-Konzentration (1.2 × 10⁻² M) wurde durch Aldopentosen und deren Derivate (D-Ribose D-1, D- und L-Arabinose D- bzw. L-2, D-Xylose D-3, D-Lyxose D-4, D-2-Desoxyribose D-5 und Methyl-β-D-ribofuranosid D-6) sowie durch aliphatische Alkohole (*tert*-Butylalkohol **7**, Cyclohexanol **8** sowie *cis*- und *trans*-1,2-Cyclohexandiol **9c** bzw. **9t**) verringert. Im Gegensatz dazu be-



einflußten Aldohehexosen und ihre Derivate D-Glucose D-10, D-Galactose D-11, D-Mannose D-12, D- und L-Fucose D- bzw. L-13 (Fucose = 6-Desoxygalactose) und Methyl-α-D-fucofuranosid D-14 die ANS-Fluoreszenz kaum. Typische Korrelationen zwischen den Intensitätsänderungen Δ*I* 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.

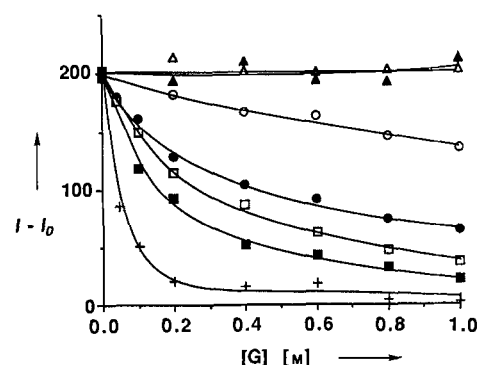


Abb. 1. Korrelationen zwischen Δ*I* = *I* - *I*₀ und der Gastkonzentration [G] (Anregung bei 348 nm und Emission bei 520 nm) für D-1 (●), L-2 (○), D-5 (□), D-6 (■), **9t** (+), D-13 (▲) und L-13 (△) bei [ANS]₀ = 1.0 × 10⁻⁴ M und [β-CD]₀ = 1.2 × 10⁻² M, pH 6.8, 25 °C. *I*₀ = ANS-Fluoreszenzintensität 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 ¹³C-NMR-Spektren. Die Zucker **1–6** und die Alkohole **7–9** (1.0 × 10⁻¹ M) bewirken charakteristische Veränderungen der chemischen Verschiebungen δ_c von β-CD (1.0 ×

Tabelle 1. Verschiebungen $\Delta\delta_c$ der ^{13}C -NMR-Signale von β -CD (1.0×10^{-2} M) in D_2O , ausgelöst durch verschiedene Gäste (1.0×10^{-1} M).

Gast	$\Delta\delta_c$ [a]						$K[\text{M}^{-1}]$ [b]
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	
D-5	+0.10	+0.05	+0.08	+0.07	+0.02	− 0.01	9.4
D-6	+0.15	+0.06	+0.10	+0.07	+0.03	− 0.07	14
7	+0.21	+0.17	+0.13	+0.17	+0.06	− 0.04	56
D-10	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0
D-11	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0
L-13	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0	ca. 0

[a] Die chemischen Verschiebungen (relativ zu externem TMS) von β -CD ohne Gasteinfluß sind $\delta_c = 102.9$ (C1), 82.2 (C2), 74.1 (C3), 73.1 (C4), 72.9 (C5), 61.4 (C6) (P. Colson, H. J. Jennings, I. C. P. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8081–8087). Ein positives Vorzeichen für $\Delta\delta_c$ entspricht einer Tieffeldverschiebung. [b] Die Assoziationskonstanten der β -CD-Gast-Komplexe wurden durch fluorimetrische Analyse ermittelt (vgl. Tabelle 2).

10^{-2} M), die Zucker **10–14** dagegen nicht. Einige typische Beispiele sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Analyse der Daten der Konkurrenzreaktionen^[5, 6] liefert die Assoziationskonstanten K [Gl. (a)] von Tabelle 2. Der Trend bei den Konstanten für die Gäste **5**, **6**, **7**, **10**, **11** und **13** läuft mit dem bei den komplexierungsinduzierten Verschiebungen von δ_c ($\Delta\delta_c$, Tabelle 1) parallel. K wird in der Reihe **8** > **9c** ~ **9t** ~ **7** > **1–6** kleiner. Die Abnahme von K bei den Aldopentosen gemäß **6** > **5** > **1** > **4** > **3** > **2** entspricht der Abnahme der Hydrophobien dieser Zucker^[7].

Tabelle 2. Assoziationskonstanten K für die β -CD-Gast-Komplexe [a].

Gast	$K[\text{M}^{-1}]$	Gast	$K[\text{M}^{-1}]$	Gast	$K[\text{M}^{-1}]$
D-1	5.3	D-6	14	D-11	ca. 0
D-2	0.7	7	56[b]	D-12	ca. 0
L-2	0.7	8	460[c]	D-13	ca. 0
D-3	1.0	9c	71	L-13	ca. 0
D-4	4.3	9t	61	D-14	ca. 0
D-5	9.4	D-10	ca. 0		

[a] Die Assoziationskonstanten sind Mittelwerte aus Fluoreszenzmessungen bei mindestens drei verschiedenen Gastkonzentrationen bei pH 6.8 und 25°C . Fehlergrenze $\leq 20\%$. [b] Literaturwert[5] 47. [c] Literaturwert[4] (2.0×10^{-3}) $^{-1} = 500$.

Diese Ergebnisse weisen darauf hin, daß hydrophobe Wechselwirkungen zur Oligozucker-Zucker-Komplexbildung beitragen, allerdings nicht der einzige bestimmende Faktor sein können. Erstens würde die Korrelation zwischen K und der Lipophilie P bei der Komplexbildung von Alkoholen durch β -CD^[5] zu dem Schluß führen, daß selbst die Lipophilie von **6** für eine Bindung an β -CD nicht ausreichend ist^[8]. Zweitens ist Fucose **13** hydrophober als die Aldopentosen **1–4**, und sein Methylglycosid **14** ist der am stärksten hydrophobe unter den hier untersuchten Zuckern, trotzdem werden sie von β -CD nicht gebunden. Dagegen ergaben diese Untersuchungen eine überraschende Selektivität für die Aldopentosen **1–6** gegenüber den Aldoheptosen **10–14**. Diese Selektivität kann kaum von einer bevorzugten Furanose-Bindung herrühren, da der Furanose-Anteil bei Xylose **3** und Lyxose **4** in Wasser ca. 0^[9] beträgt und das Pyranosid **6** die am besten gebundene Pentose ist. Folglich muß das Fehlen (Aldopentosen) oder Vorhandensein (Aldoheptosen) eines Substituenten X am C-5-Zentrum eines Pyranoseringes der entscheidende Faktor sein.

Daß sowohl die hydrophile 5- CH_2OH -Gruppe (bei **10–12**) als auch die hydrophobe 5- CH_3 -Gruppe (bei **13** und **14**) inhibieren, weist auf eine sterische Ursache hin. Dies spricht gegen einen axialen Bindungsmodus mit einem minimalen sterischen Effekt des Substituenten X, bei dem einige hydro-

phile Ring-OH-Gruppen eines gebundenen Zuckers der hydrophoben Wand von β -CD ausgesetzt wären. Wenn dagegen der polare Cluster aus den 1-, 2-, 3- und 4-OH-Gruppen einer gebundenen Pyranose in einer relativ polaren Region in der Nachbarschaft des β -CD-Randes bleibt, können das Ring-Sauerstoffatom und C-5 mit dem Substituenten X im Hohlraum Platz finden, wenn $X = \text{H}$ ist, aber aus sterischen Gründen nicht, wenn $X = \text{CH}_2\text{OH}$ oder CH_3 ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die hydrophoben Anteile bei der Zuckerkomplexierung durch β -CD augenscheinlich sind. Polare Wechselwirkungen der OH-Gruppen des gebundenen Zuckers mit dem Wasser und/oder den β -CD-OH-Gruppen haben jedoch ebenfalls großen Einfluß auf die Struktur des Komplexes und folglich auf die Selektivität bei der Zuckerbindung.

Eingegangen am 16. Dezember 1991 [Z 5075]

- [1] I. Eggene, B. Fenderson, T. Toyokuni, B. Dean, M. Stroud, S. Hakomori, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 9476–9484; N. Kojima, S. Hakomori, *ibid.* **1989**, *264*, 20159–20162.
- [2] Y. Aoyama, Y. Tanaka, S. Sugahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5397–5404; R. P. Bonar-Law, A. P. Davis, B. A. Murray, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1497–1498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1407–1408.
- [3] M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer, Berlin, **1977**; W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343–361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344–362; R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 170–177; I. Tabushi, *ibid.* **1982**, *15*, 66–72.
- [4] I. Tabushi, N. Shimizu, T. Sugimoto, M. Shiozuka, K. Yamamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7100–7102; J. Franke, F. Merz, H. W. Lorensky, W. M. Müller, W. Werner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* **1985**, *3*, 471–478; G. C. Catena, F. V. Bright, *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 905–909; H.-J. Schneider, T. Blatter, S. Simova, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1996–2000.
- [5] Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2808–2814.
- [6] K. A. Connors, *Binding Constants*, Wiley-Interscience, New York, **1987**, S. 175–183.
- [7] M. Janado, Y. Yano, *J. Solution Chem.* **1985**, *14*, 891–902; K. Miyajima, K. Machida, M. Nakagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2595–2599.
- [8] P ist der Verteilungskoeffizient des Alkohols im System Diethylether – Wasser; für **6** ist $P \approx 0$.
- [9] S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.

Alkoxyalkylsubstituierte β -Diketonat-Komplexe von Barium und Kupfer: inter- und intramolekulare Stabilisierung**

Von William S. Rees, Jr.*, Celia R. Caballero und Werner Hesse

In memoriam Manfred L. Ziegler

Gegenwärtig besteht starkes Interesse an der Entwicklung neuer Wege zur Herstellung von Materialien für die Elektronik^[1]. Untersucht werden beispielsweise Sol-Gel-Prozesse für Pulver- oder Festkörperproben^[2] und die Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) für dünne Oberflächenfilme^[3]. Bariumhaltigen Materialien wird

[*] Prof. Dr. W. S. Rees, Jr., Dr. C. R. Caballero, Dr. W. Hesse
Department of Chemistry and
Materials Research and Technology Center
The Florida State University
Dittmer Laboratory of Chemistry Unit One, MS: B-164
Tallahassee, FL 32306-3006 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der United States Defense Advanced Research Projects Agency (Förderungsnummer MDA 972-88-J-1006) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Postdoktorandenstipendium für W. H.) gefördert. Wir danken D. A. Moreno für die Aufnahme des UV/VIS-Spektrums von Verbindung **2** sowie der Firma CAChe für die Möglichkeit, die Geometrie von Verbindung **3** zu berechnen.