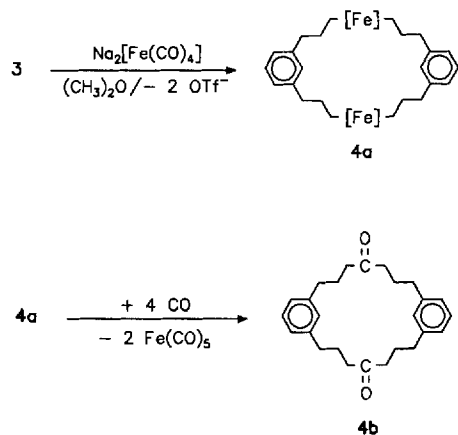


(*n*-Pentan):  $\nu(>\text{C}=\text{O}) = 1671 \text{ cm}^{-1}$ ; FD-MS:  $m/z$  954 bzw. 982<sup>[12]</sup>. Weitere Temperaturerhöhung liefert unter reduktiver  $\text{Os}(\text{CO})_4$ -Eliminierung in geringen Ausbeuten die entsprechenden [7.7]Cyclophandione.

Die zu **4** und **6** analogen, auf gleichem Wege zugänglichen Diferracyclophane **4a** und **6a** sind thermolabil (Zers.  $> -30^\circ\text{C}$ ) und reagieren mit CO, wie am Beispiel von **4a**  $\rightarrow$  **4b** (Tabelle 1) gezeigt wurde, in sehr viel besserer Ausbeute zu den cyclischen Diketonen. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte der molekulare Aufbau von **4b** bestätigt werden<sup>[9]</sup>.



$[\text{Fe}] = \text{Fe}(\text{CO})_4$ , OTf =  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$

### Experimentelles

**2, 4, 6:** Zu einer Suspension von 550 mg  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CO})_4]$  (1.58 mmol) in 30 mL Dimethylether tropft man bei  $-70^\circ\text{C}$  eine Dimethyletherlösung (20 mL) von 580 mg **1**, **3** bzw. **5** (1.27 mmol) und läßt 3 d unter Rückfluß reagieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels ( $-70^\circ\text{C}$ ) wird der Rückstand bei  $20^\circ\text{C}$  in 70 mL *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung filtriert (P4). Nach Einengen des Filtrats auf 5 mL und Kühlung auf  $-70^\circ\text{C}$  wird zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausbeuten: 458 mg **2**, 417 mg **4** bzw. 270 mg **6** (78, 71 bzw. 46%); korrekte Elementaranalysen; Schmp. 127, 113 bzw.  $122^\circ\text{C}$ .

**4a** und **6a** entstehen analog bei  $-70^\circ\text{C}$ , Aufarbeitung bei  $-50^\circ\text{C}$ , Nachweis IR-spektroskopisch (Tabelle 1).

**Thermolyse von 4a:** Zu 338 mg  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (1.58 mmol) und 580 mg **3** (1.27 mmol) in 50 mL Dimethylether gibt man nach 2 h bei  $-70^\circ\text{C}$  50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , erwärmt unter CO-Einleitung auf  $20^\circ\text{C}$ , rührt 2 h und entg die Lösung ein. Reinigung an Kieselgelsäule mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , anschließend mit Aceton, das **4b** enthält. Ausbeute: 90.8 mg **4b** (38%, bez. auf **3**); korrekte Elementaranalyse; Schmp.  $79^\circ\text{C}$ .

Eingegangen am 3. September 1993 [Z 6335]

- [1] F. Vögtle in *Cyclophan-Chemie* (Hrsg.: C. Elschenbroich, F. Hensel, H. Hopf), Teubner, Stuttgart, 1990.
- [2] C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 542–563; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 528–549; J. C. Sherman, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4527–4528.
- [3] C. J. van Staveren, D. E. Fenton, D. N. Reinhoudt, J. van Eerden, S. Harkema, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3456–3458.
- [4] F. C. J. M. Veggel, M. Bos, S. Harkema, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 800–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 746–748.
- [5] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, 1988; M. Löwendahl, Ö. Davidson, P. Ahlberg, M. Hadänsson, *Organometallics* **1993**, 12, 2417–2419.
- [6] E. Lindner, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1986**, 39, 237–279.
- [7] E. Lindner, W. Wassing, R. Fawzi, M. Steimann, *Z. Naturforsch. B* **1993**, 48, 1651–1660.
- [8] L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 307–318.
- [9] Kristallstrukturanalysen [Siemens-P4-Diffraktometer, Programmsystem SHELXTL-PC, Strahlung  $\text{MoK}_\alpha$ , Meßtemperatur 173 K; bei **2**, **6** und **4b** wurden die H-Atome geometrisch positioniert (riding model)]. – **2** (Abb. 1) kristallisiert aus Chloroform,  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{Cl}_3\text{O}_8\text{Os}_2$ ,  $M = 1044.4$ , Kristallgröße

$0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 1476(3)$ ,  $b = 589.4(13)$ ,  $c = 2137(4) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98.75(14)^\circ$ ,  $V = 1837(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.888 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 6435, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  2444, verfeinerte Parameter 201, Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scan,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.050$ ,  $S = 0.73$ , Restelektronendichte  $2.25 \text{ e Å}^{-3}$ . Mäßige Kristallqualität bedingt hohe Standardabweichungen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein fehlgeordnetes Chloroformmolekül, dessen Lagen mit dem Besetzungsfaktor 0.5 verfeinert wurden. – **6** (Abb. 2) kristallisiert aus Chloroform,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{Os}_2$ ,  $M = 925.0$ , Kristallgröße  $0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1026.3(2)$ ,  $b = 1030.4(1)$ ,  $c = 1544.1(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 106.81(1)^\circ$ ,  $V = 1563.2(4) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.965 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 2$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 10 641, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  2177, verfeinerte Parameter 190, Absorptionskorrektur  $\psi$ -Scan,  $R = 0.024$ ,  $R_w = 0.022$ ,  $S = 0.58$ , Restelektronendichte  $0.59 \text{ e Å}^{-3}$ . – **4b** kristallisiert aus Dichlormethan,  $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ,  $M = 376.5$ , Kristallgröße  $0.05 \times 0.25 \times 0.4 \text{ mm}^3$ , orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $a = 887(2)$ ,  $b = 1296(1)$ ,  $c = 1689(4) \text{ pm}$ ,  $V = 1942(6) \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.288 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $Z = 4$ ,  $2\theta = 4-50^\circ$ , Gesamtzahl der Reflexe 12908, Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe mit  $I \geq 2\sigma(I)$  602, verfeinerte Parameter 88,  $R = 0.0997$ ,  $R_w = 0.0925$ ,  $S = 0.98$  (isotrope Verfeinerung), Restelektronendichte  $0.51 \text{ e Å}^{-3}$ . Die geringen Kristalldimensionen führten zu ungenauen Bindungslängen und -winkeln. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen von **2** und **6** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57759 angefordert werden.

- [10] H. A. Staab, G. Matzke, C. Krieger, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 89–91.
- [11] E. Lindner, R.-M. Jansen, W. Hiller, R. Fawzi, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1403–1409.
- [12] W. Fischer, R. T. Hembre, D. R. Sidler, J. R. Norton, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198–200, 57–61.

## Synthese von benzylierten Cycloisomaltotri- und -hexaosiden\*\*

Stéphan Houdier und Philippe J. A. Vottéro\*

Cyclomaltooligosaccharide, bekannt als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine, werden in großen Mengen durch enzymatische Synthesen mit Cyclodextrin-Glycosyl-Transferase hergestellt<sup>[1]</sup>. Ihre wohlbekannte Fähigkeit, unpolare Moleküle einzuschließen, und ihre Löslichkeit in Wasser können durch chemische Modifikationen noch verbessert werden<sup>[2]</sup>. In diesem Sinne vielversprechend sind die bereits synthetisierten Per-3,6-anhydro- $\alpha$ - und - $\beta$ -cyclodextrine<sup>[3]</sup> sowie Per-2,3-anhydro- $\beta$ -cyclodextrine<sup>[4]</sup>.

Neben dieser „Derivatisierung“ natürlicher Cyclodextrine gibt es die Strategie von Ogawa et al.<sup>[5]</sup> und Vignon et al.<sup>[6]</sup>. Sie basiert auf der chemischen Synthese einer offenkettigen Vorstufe mit der passenden Anzahl von Zuckereinheiten, die so aktiviert sind, daß ein Ringschluß durchgeführt werden kann. Über die Schwierigkeiten der Glycosidierung hinaus, besteht die Herausforderung darin, für vorgegebene Gastmoleküle nach dem Wirt-Gast-Konzept<sup>[7]</sup> passende Cyclooligosaccharid-Wirte chemisch zu synthetisieren.

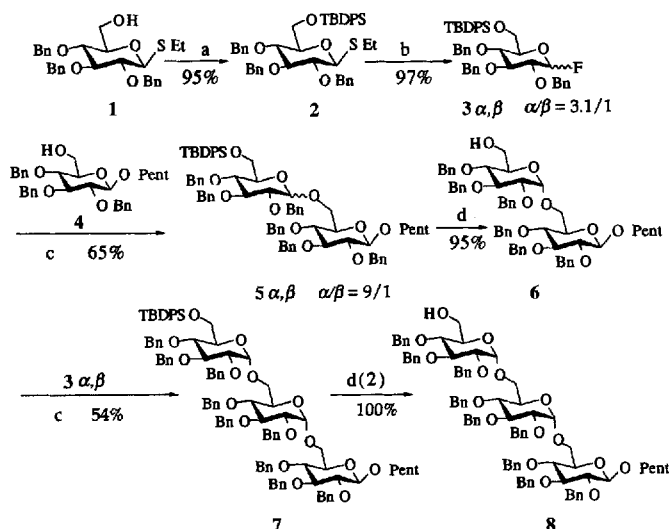
In diesem Zusammenhang haben wir Cyclooligosaccharide der Isomaltosereihe synthetisiert, um Verbindungen zu erhalten, die neue oder bessere Einschlußigenschaften als natürliche oder modifizierte Cyclodextrine haben. Die  $\alpha$ -1,6-glucosidische Bindung kann als hochflexible Brücke zwischen zwei D-Glucopyranosylresten betrachtet werden. Ausgehend von dieser Vorstellung konzipierten wir Synthesen für oligomere Cycloisomaltoside aus zwei, drei, vier oder sechs monomeren Einheiten. Kürzlich gelang uns die erste Synthese von benzyliertem Cyclo-

[\*] Prof. Dr. P. J. A. Vottéro, Dr. S. Houdier  
CEA/Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée  
SESAM/MV, 85X, F-38041 Grenoble (Frankreich)

[\*\*] Wir danken C. Lebrun und V. Chardin für technische Hilfestellung bei der Säulenchromatographie und den HPLC-Trennungen.

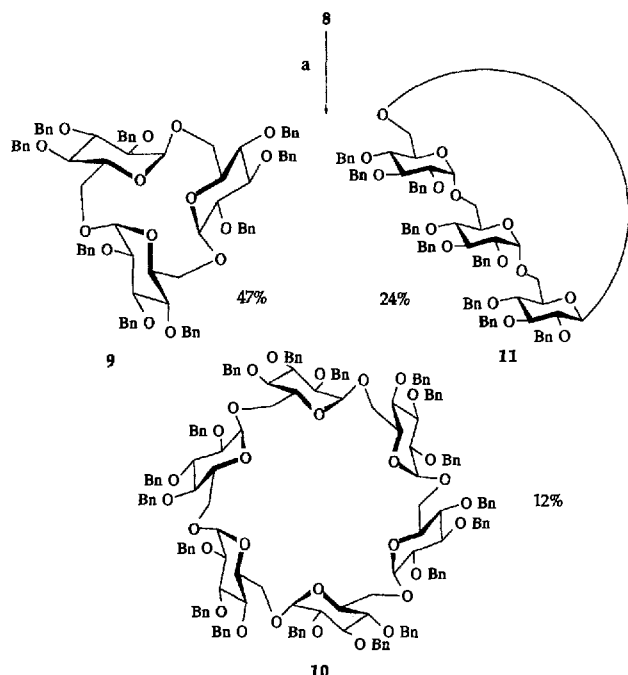
isomaltotetraosid<sup>[8]</sup> in mäßiger Ausbeute durch Cycloglycosidierung nach einer Variante der Mukaiyama-Methode<sup>[9]</sup>.

Wir berichten hier über die Synthese von benzyliertem Cycloisomaltotriosid **9** und benzyliertem Cycloisomaltohexaosid **10**. Die offenkettige Vorstufe **8** (Schema 1) wurde nach der von Fraser-Reid vorgeschlagenen Glycosidierungsmethode cyclisiert.



Schema 1. Synthese der offenkettigen Vorstufe **8** der Titelverbindungen **9**, **10** und **11**. Abkürzungen: TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl, Pent = Pent-4-enyl. a: TBDPSCl, Imidazol, DMF. b: Diethylammoniumschwefeltrifluorid (1.5 Äquiv.), *N*-Bromsuccinimid, 1,2-Dichlorethan,  $-15^{\circ}\text{C}$ . c:  $\text{AgClO}_4$  (3 Äquiv.)/ $\text{SnCl}_2$  (3 Äquiv.),  $\text{Et}_2\text{O}$ . d: Wie c, aber 3 Äquiv. der Reagentien und 2.3 Äquiv. **3**. d(1): HPLC; d(2): Tetrabutylammoniumfluorid/THF (1 M), THF.

Sie beruht auf der Aktivierung von Pentenylglycosiden mit  $\text{I}^+$ <sup>[10]</sup>. Neben dem cyclischen Trimer **9** werden dabei kleine Anteile des Hexamers **10** und des nichtsymmetrischen Trimers **11** erhalten (Schema 2). Die Strukturaufklärung dieser neuen Ver-



Schema 2. Cycloglycosidierung der offenkettigen Vorstufe **8** nach Fraser-Reid zu den Titelverbindungen **9**, **10** und **11**. a: Iodoniumdicollidinperchlorat (2 Äquiv.), 1,2-Dichlorethan;  $\text{Et}_2\text{O}$  (1:1).

bindungen gelang durch NMR- und massenspektrometrische Daten. Aufgrund ihrer Symmetrie zeigen **9** und **10** im NMR-Spektrum jeweils nur die Signale eines benzylierten  $\alpha$ -D-Glucopyranosids. Informationen über die Anzahl der monomeren Einheiten können aus den  $\text{FAB}^+$ - und DCI-Massenspektren gewonnen werden. Die gefundenen Molekülpeaks bestätigen, daß die vorgeschlagenen Strukturen **9** und **10** korrekt sind. Das NMR-Spektrum von **11** weist auf drei anomere Protonen hin, von denen laut Kopplungskonstanten eins  $\beta$ - und zwei  $\alpha$ -konfiguriert sind. Der Molekülpeak im Massenspektrum bestätigt die trimere Struktur von **11**. Derzeit untersuchen wir Konformations- und Einschlußeigenschaften von **9**–**11**.

Schema 2 zeigt die Cycloglycosidierung des offenkettigen Vorläufers **8**. Sie wird in hochverdünnter Lösung durchgeführt, um die intramolekulare Glycosidierung gegenüber der intermolekularen Reaktion zu begünstigen. Die Ausbeuten sind gut (83%). Zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Stereoselektivität wurde ein Kompromiß eingegangen, indem eine 1:1-Mischung von 1,2-Dichlorethan und Diethylether als Lösungsmittel verwendet wurde. Unserer Erfahrung nach liefert ein höherer Diethyletheranteil bei dieser Methode einen höheren Anteil an  $\alpha$ -konfiguriertem Produkt (1,2-*cis*-Glycosidierung), verlangsamt aber die Reaktion drastisch<sup>[10]</sup>. Im hier beschriebenen typischen Beispiel kann nach etwa 30 Minuten die offenkettige Verbindung **8** nicht mehr nachgewiesen werden. Wegen des Lösungsmittelverhältnisses, aber möglicherweise auch wegen der gespannten Molekülstruktur von **9** wird ein erheblicher Anteil (24%) des nichtsymmetrischen benzylierten Cycloisomaltotriosids **11** gebildet. Dieses Produkt mit einer  $\beta$ - und zwei  $\alpha$ -1,6-Verknüpfungen entsteht durch 1,2-*trans*-Glycosidierung. Interessanterweise ist ein nichtsymmetrisches Cycloisomaltohexaosid (eine  $\beta$ - und fünf  $\alpha$ -1,6-Verknüpfungen) nicht nachweisbar. Die beobachtete Selektivität bei der Entstehung des Hexamers **10** beruht möglicherweise darauf, daß – im Gegensatz zur Bildung von **9** – bei der Cyclisierung zu **10** nahezu keine Spannung auftritt. Diese Hypothese soll durch Kraftfeldrechnungen geprüft werden. In Tabelle 1 und 2 sind  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **9**–**11** aufgelistet.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **9** und **10** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 bzw. 100 MHz,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz]).

$\delta$	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6a	H-6b
<b>9</b>	4.82	3.40	3.84	3.11	4.15	3.51	4.06
<b>10</b>	4.94	3.30	3.93	3.65	3.77	3.65	3.71
$J$	1,2	2,3	3,4	4,5	5,6a	5,6b	6a, 6b
<b>9</b>	3.54	9.77	9–10	10.44	6.96	4.15	11.72
<b>10</b>	3.48	9.58	9–10	7.86	4.00	1.90	8.33
$\delta$	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	
<b>9</b>	97.94	80.37	81.38	80.56	71.39	71.58	
<b>10</b>	97.46	80.51	81.56 [a]		71.26	66.57	

[a] Vom Lösungsmittel überlagert.

Tabelle 2.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **11** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 bzw. 100 MHz,  $\delta$ -Werte,  $J$  [Hz]).

$\delta$	H-1	H-1'	H-1''	C-1	C-1'	C-1''
<b>11</b>	4.25	4.59	4.77	104.55	97.88	97.24
$J$	1,2	1',2'	1'',2''			
<b>11</b>	7.01	3.71	3.69			

## Experimentelles

Allgemeines: DC (Riedel de Haen 37332) entwickelt durch Verkohlen. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Merck 7734). NMR (Bruker-AM400 oder Varian-Unity-400). MS [ZAB-SEQ(VG) für FAB<sup>+</sup>- oder DCI-Messungen; NERMAG-R10-10 für DCI]. Verbindung **1** wurde aus dem 6-*O*-Tritylderivat [8] durch Detritylierung (BF<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O) [11] hergestellt und mit *tert*-Butyldiphenylsilylchlorid [12] in den Silylether **2** umgewandelt, der nach einer Vorschrift von Nicolaou et al. [13] zu **3** fluoriert wurde. **4** konnte aus dem 6-*O*-Tritylderivat [11] gewonnen werden.

**5**: Zu einer Lösung von **4** und **3**  $\alpha$ ,  $\beta$  (1.46 Äquiv.) in Ether wird Molekularsieb 4 Å gegeben. Eine Mischung von Silberperchlorat (3 Äquiv.) und Molekularsieb 4 Å in Ether:THF (2:1) wird separat vorbereitet. Beide Lösungen werden vor ihrer Vereinigung 24 h gerührt. Anschließend werden 3 Äquiv. Zinn(II)-chlorid zugegeben. Nach 4 d bei Raumtemperatur wird die Reaktionsmischung mit Dichlormethan verdünnt, über Celite filtriert und gewaschen (gesättigte NaCl-Lösung). Das Rohprodukt wird direkt durch HPLC gereinigt (Merck L-6200-Pumpe; IOTA-Refraktometer; kommerzielle Säule: Si-60/5  $\mu$ m, LiChroCART 250-4; Toluol: Ethylacetat 98:2). **5**  $\alpha$ : 59%,  $R_f$  0.51 (Toluol: Ethylacetat 95:5); **5**  $\beta$ : 6%,  $R_f$  0.41 (gleiches Solvens), MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 1321.8(43) [(*M* + Cs)<sup>+</sup>]; **5**  $\alpha$ : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.40 (d, 1H, H-1,  $J_{1,2}$  = 7.82 Hz), 5.08 (d, 1H, H-1',  $J_{1',2'}$  = 3.51 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 26.70 (*t*Bu), 28.88(2), 30.13(3), 62.82 (C-6'), 65.13 (C-6), 68.95(1), 96.62 (C-1'), 103.28 (C-1), 114.76(5), 137.91(4), 127.32–138.86 (C arom.); **5**  $\beta$ : <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.42 (d, 1H, H-1,  $J_{1,2}$  = 7.98 Hz), 4.52 (d, 1H, H-1',  $J_{1',2'}$  = 7.77 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 26.96 (*t*Bu), 29.06(2), 30.32(3), 62.83 (C-6'), 66.50 (C-6), 69.61(1), 74.78, 75.30, 75.80, 76.06 (6  $\times$  CH<sub>2</sub>Ph), 103.80 (C-1 oder C-1'), 104.16 (C-1 oder C-1'), 115.01(5), 127.9–136.06 (C arom.), 138.15(4).

**6**: Eine Lösung von **5**  $\alpha$  in THF wird mit einer 1 M Lösung von 2 Äquiv. Tetrabutylammoniumfluorid in THF behandelt. Nach 2 d verdünnt man mit 1,2-Dichlorethan, wäscht mit gesättigter NaCl-Lösung und entfernt das Lösungsmittel unter vermindertem Druck. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, Petrol-ether: Ether 4:1) wird **6** in 95% Ausbeute isoliert.  $R_f$  0.36 (Hexan: Ethylacetat 7:3); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.36 (d, 1H, H-1,  $J_{1,2}$  = 7.83 Hz), 4.96 (d, 1H, H-1',  $J_{1',2'}$  = 3.39 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 28.91(2), 30.13(3), 61.79 (C-6'), 65.67 (C-6), 96.87 (C-1'), 103.39 (C-1), 114.81(5), 127.44–128.31 (C arom.).

**7** wird analog zu **5** synthetisiert, aber unter Verwendung von 2.3 Äquiv. **3**  $\alpha$ ,  $\beta$  (3.1/1), Ausbeute 54%;  $R_f$  0.75 (Hexan: Ethylacetat 7:3); MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 1754.7 (64) [(*M* + Cs)<sup>+</sup>]; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.42 (d, 1H, H-1,  $J_{1,2}$  = 7.84 Hz), 5.04 (d, 1H, H-1',  $J_{1',2'}$  = 3.51 Hz), 5.10 (d, 1H, H-1',  $J_{1',2'}$  = 3.51 Hz); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$  = 26.68 (*t*Bu), 28.87(2), 30.10(3), 62.62 (C-6'), 65.36, 65.49 (C-6 oder C-6'), 68.98(1), 72.01, 72.20, 74.73, 74.85, 75.35, 75.42, 75.59 (9  $\times$  CH<sub>2</sub>Ph), 80.20 (C-2'), 81.68 (C-3), 82.24 (C-2), 96.82 (C-1', C-1''), 103.30 (C-1), 114.78(5), 127.3–135.7 (C arom.), 137.85(4).

**8** wird analog zu **6** synthetisiert, Ausbeute 100%;  $R_f$  0.46 (Hexan: Ethylacetat 6:4); MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 1515.6 (65.5) [(*M* + Cs)<sup>+</sup>].

**9–11**: 26 mg (1.85  $\times 10^{-2}$  mmol) **8** werden in 3 mL 1,2-Dichlorethan/Diethylether (1:1) gelöst und mit 2 Äquiv. Iodoniumdicollidinperchlorat versetzt. **8** reagiert in-

nerhalb von 30 min vollständig ab. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Dichlormethan verdünnt, gewaschen (gesättigte Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung) und getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). In zwei aufeinanderfolgenden HPLC-Trennungen (Merck L-6200-Pumpe; IOTA-Refraktometer; kommerzielle Säule: Si-60/5 mm, LiChroCART 250-4) wird die Produktmischung in die Komponenten **9**, **10** und **11** zerlegt. Erster Schritt: (Hexan: Ethylacetat 83:17,  $f_r$  (Förderrate) 2 mL min<sup>-1</sup>), **9**: 47%;  $t_r$  (Retentionszeit) 24.17 min;  $R_f$  0.6 (Hexan: Ethylacetat 7:3); MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 865 (62) [(2*M*/3 + H)<sup>+</sup>], 1297 (42) [(*M* + H)<sup>+</sup>], 1319 (100) [(*M* + Na)<sup>+</sup>], 2616(5) [(2*M* + Na)<sup>+</sup>]; MS (DCI):  $m/z$  (%): 1313.6 (100) [(*M* + NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], und (10 + 11);  $t_r$  42.42 min; zweiter Schritt: (Toluol: Ethylacetat 75:25,  $f_r$  2 mL min<sup>-1</sup>), **10**: 12%;  $t_r$  5.58 min;  $R_f$  0.48 (Toluol: Ethylacetat 9:1); MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 431.2 (100) [(*M*/6 + H)<sup>+</sup>], 865.3 (10) [(*M*/3 + H)<sup>+</sup>], 2727.5 (80) [(*M* + Cs)<sup>+</sup>]; MS (DCI):  $m/z$  (%): 2610.4 (100) [(*M* + NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], **11**: 24%;  $t_r$  8.49 min;  $R_f$  0.26 (Toluol: Ethylacetat 9:1); MS (FAB<sup>+</sup>):  $m/z$  (%): 865 (12) [(2*M*/3 + H)<sup>+</sup>], 1429.3 (100) [(*M* + Cs)<sup>+</sup>]; MS (DCI):  $m/z$  (%): 1314.6 (100) [(*M* + NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>].

Eingegangen am 7. August 1993 [Z 6265]

- [1] a) *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives* (Hrsg.: D. Duchêne), Editions de Santé, Paris, **1991**; b) G. Schmid in [1a], S. 25; c) P. J. Sicard, M. H. de Santé in [1a], S. 75; S. Vaisman, *Biofutur* **1988**, 66, 47–48.
- [2] K. Takeo, K. Uemura, H. Mitoh, *J. Carbohydr. Chem.* **1988**, 7, 293–308; P. Fügedi, P. Nanasi, P. Szejtli, *Carbohydr. Res.* **1988**, 175, 173–181; S. Cottaz, H. Driguez, *Synthesis* **1989**, 755–758; J. Defaye, A. Gabelle, A. Guiller, R. Darcy, T. O'Sullivan, *Carbohydr. Res.* **1989**, 192, 251–258.
- [3] A. Gabelle, J. Defaye, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 94–95; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 78–80; P. R. Ashton, P. Ellwood, I. Staton, J. F. Stoddart, *ibid.* **1991**, 103, 96–97 bzw. **1991**, 30, 80–81.
- [4] A. R. Khan, L. Barton, V. T. D'Souza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1112.
- [5] T. Ogawa, Y. Takahashi, *Carbohydr. Res.* **1985**, 138, C5–C9; Y. Takahashi, T. Ogawa, *ibid.* **1987**, 164, 277–296; *ibid.* **1987**, 169, 127–149; *Trends in Synthetic Carbohydrate Chemistry* (ACS Symp. Ser. **1989**, 386, 150–158).
- [6] D. Gagnaire, V. Tran, M. Vignon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 6–7; D. Gagnaire, M. Vignon, *Carbohydr. Res.* **1976**, 51, 140–144.
- [7] M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 3029–3030; P. M. Collins, M. H. Ali, *ibid.* **1990**, 31, 4517–4520.
- [8] S. Houdier, P. J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.* **1993**, im Druck.
- [9] S. Houdier, P. J. A. Vottéro, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3283–3284.
- [10] S. Houdier, P. J. A. Vottéro, *Carbohydr. Res.* **1992**, 232, 349–352, zit. Lit. über die Fraser-Reid-Glycosidierungsmethode.
- [11] D. R. Mootoo, P. Konradson, U. Udodong, B. Fraser-Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5583–5584.
- [12] S. Hannessian, P. Lavallée, *Can. J. Chem.* **1975**, 53, 2975–2977.
- [13] K. C. Nicolaou, R. E. Dolle, D. P. Papahatjis, J. L. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4189–4192.