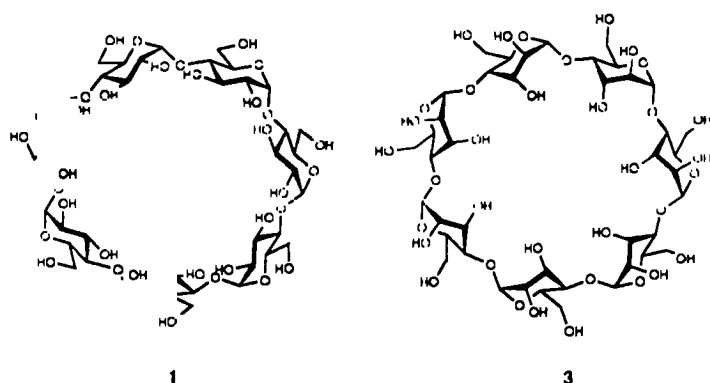


- [1] H. Ringsdorf, B. Schlurp, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 113–158.
- [2] D. Joachimi, C. Tschierske, H. Müller, J. H. Wendorff, L. Schneider, R. Klepinger, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1205–1207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1165–1167.
- [3] F. Henrich, C. Tschierske, S. Diele, C. Sauer, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1547–1558.
- [4] Verbindung **3** wurde durch phasentransferkatalysierte Veretherung von 2-Brommethyl-4,4'-di-decyloxyterphenyl [**5**] mit 4-Hydroxymethyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (50% NaOH, cat. Bu₄NHSO₄, 100 °C, 2 h) und anschließende säurekatalysierte Hydrolyse der Isopropylidenschutzgruppe erhalten (Pyridinium-toluol-4-sulfonat (Py-TosOH), MeOH, 30% Ausbeute). Zur Synthese von **2** wurde *n*-Propanol umgesetzt.
- [5] T. Andersch, S. Diele, P. Götting, J.-A. Schröter, C. Tschierske, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 107–108.
- [6] W. Weissflog, D. Demus, *Cryst. Res. Technol.* **1984**, *19*, 55–64.
- [7] Verbindung **4** wurde durch Pd-katalysierte Kreuzkupplung von 2,5-Dibrombenzoesäuremethylester mit 2 Äquivalenten 4-Decyloxyphenylboronsäure [**5**] hergestellt (Phos. über 90%). Die nach Veresterung des **4** erhaltene 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoesäure (**10**) wurde durch Behandlung mit Oxidation in das Säurechlorid **9** überführt (P. Adams, L. H. Ullrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1920**, *42*, 799). Die Verbindungen **6**, **7** und **8** wurden durch Aminolyse von 2,5-Bis(4-decyloxyphenyl)benzoylchlorid **9** mit 2-Aminoethanol, 2,3-Dihydroxypropylamin bzw. *n*-Cyclamin (1-Amino-1-deoxy-2,2-dimethyl-3,4-dihydroxybutan) erhalten (Ausbeute 76–91%).
- [8] Übersichtsartikel: B. Plannmüller, *Starch* **1988**, *40*, 476–486; G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 168; G. A. Jeffrey, E. M. Wampler, *Eur. Cryst.* **1992**, *22*, 1–10.
- [9] W. Weissflog, D. Demus, S. Diele, P. Satchid, W. Weller, *Exp. Cryst.* **1989**, *1*, 111; E. M. Wampler, S. L. Thomas, M. S. Bonner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1977**, *34*, 135–139.
- [10] M. C. Carey, D. M. Small, *J. Clin. Invest.* **1972**, *50*, 506–519; T. M. Stein, S. H. Gellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3943–3950; D. G. Barrett, S. H. Gellman, *ibid.* **1993**, *115*, 947–944.

β -Cycloaltrin: ein Cyclooligosaccharid aus sieben $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Altropyranosen**

Kahee Fujita*, Hideaki Shimada, Kazuko Ohta, Yasuyoshi Nogami, Kyoko Nasu und Toshitaka Koga

Cyclodextrine wie das β -Cyclodextrin **1** (Schema 1) sind cyclische Oligosaccharide, die aus 1,4-verknüpften D-Glucopyranose-Einheiten in ⁴C₁-Sesselkonformation aufgebaut sind. Sie ha-



Schema 1. Strukturen von **1** und **3** (⁴C₁-Konformation).

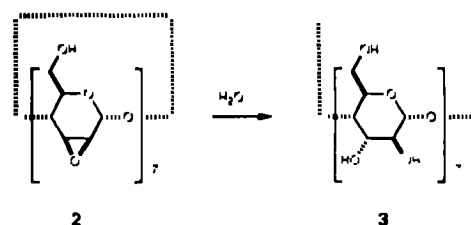
[*] Prof. K. Fujita, H. Shimada, K. Ohta
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University
Bunkyo-machi, Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958 46-5736

Prof. Y. Nogami, K. Nasu, Prof. T. Koga
Daichi College of Pharmaceutical Sciences (Japan)

[**] Wir danken den Japan Maize Products (Nihon Shokuhin Kakai) für eine großzügige Spende β -Cyclodextrin.

ben einen hydrophoben Hohlraum, in den eine Vielzahl von Substraten eingeschlossen werden kann. Die Bildung solcher Einschlußverbindungen und Reaktionen, die sich in diesen Hohlräumen erzwingen lassen, sind eingehend untersucht worden^[1]. Es sind mehrere Cyclooligosaccharide bekannt, die aus anderen Zuckern als Glucose aufgebaut sind, beispielsweise das aus Insulin erhaltene α -Cyclofructin^[2], α - und β -Cyclomannin, die chemisch synthetisiert werden konnten^[3], und α -Cyclogalactin, das allerdings bislang nur durch Molecular Modeling charakterisiert werden konnte^[4]. Wir beschreiben hier die Herstellung eines neuen Cyclooligosaccharids, das aus sieben $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Altropyranosen besteht und wir gemäß einer kürzlich vorgeschlagenen, vereinfachten Nomenklatur^[4] als β -Cycloaltrin **3** (Schema 1) bezeichnen.

Eine wäßrige Lösung von Per-2,3-anhydro-(2S)- β -cyclodextrin **2**^[5] wird fünf Tage lang unter Rückfluß erhitzt (Schema 2).



Schema 2. Die Herstellung von **3** aus **2**.

Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt [dabei läßt man das Laufmittel (Methylacetat/*n*-Propanol/Wasser 8:7:6, v/v/v) zweimal in der gleichen Richtung über die Kieselgelschicht wandern]; die Ausgangsverbindung verschwindet zugunsten nur eines Hauptprodukts (Hauptfleck $R_f = 0.19$), das sich in seinem Laufverhalten deutlich von **1** und **2** unterscheidet ($R_f = 0.32$ bzw. 0.84). Nach einer Umkehrphasen-Säulenchromatographie erhält man das neue Cyclooligosaccharid **3** in einer Ausbeute von 72.9%. Das FAB-Massenspektrum belegt, daß **3** das gleiche Molekulargewicht wie **1** aufweist; die NMR-Daten (Abb. 1) unterscheiden sich jedoch deutlich. Die Zuordnung der Signale von **3** erfolgte mit Hilfe der ¹H-¹H- und ¹H-¹³C-COSY-NMR-Spektren, und die Daten zeigen, daß **3** aus Altropyranosen aufgebaut ist. Die Kopplungskonstanten (z.B. $J(\text{H-1,H-2}) = 4.5$ Hz) lassen sich auf zweierlei Art deuten: Entweder liegt **3** als Mischung von mindestens zwei Konformationen vor, und zwar der ¹C₄- und ⁴C₁-Sesselkonformationen (siehe Schema 1), die sich schnell ineinander umwandeln^[6], oder **3** nimmt eine einzige fixierte Konformation ein, in der die Altropyranose-Einheiten in der Twistform vorliegen, da die vicinale H-1,H-2-Kopplungskonstante von 4.5 Hz zwischen den entsprechenden Werten von α -Methylaltropyranosid (2.0 Hz; ⁴C₁-Sesselkonformation) und der α -Altropyranose-Einheit in 2^A(S),3^A(R)- β -Cyclodextrin (6.6 Hz^[7]), hauptsächlich ¹C₄-Sesselkonformation) liegt^[8].

Die saure Hydrolyse von **3** liefert als Hauptprodukt eine Mischung von Altrose und Altrosan (1,6-Anhydroaltropyranose), das bei der Umsetzung von Altrose mit Säure entsteht^[7]. Weitere Untersuchungen zur Konformation, dem Einschlußphänomen, den chemischen Modifikationen von Verbindung **3** werden in unserer Arbeitsgruppe zur Zeit durchgeführt.

Experimentelles

3: Eine Lösung von 100 mg **2**, das gemäß Lit. [5b] hergestellt wurde, in 50 ml Wasser wurde 5 Tage unter Rückfluß erhitzt [9]. Die Mischung wurde im Vakuum aufkonzentriert. Nach säulenchromatographischer Reinigung (reversed-phase,

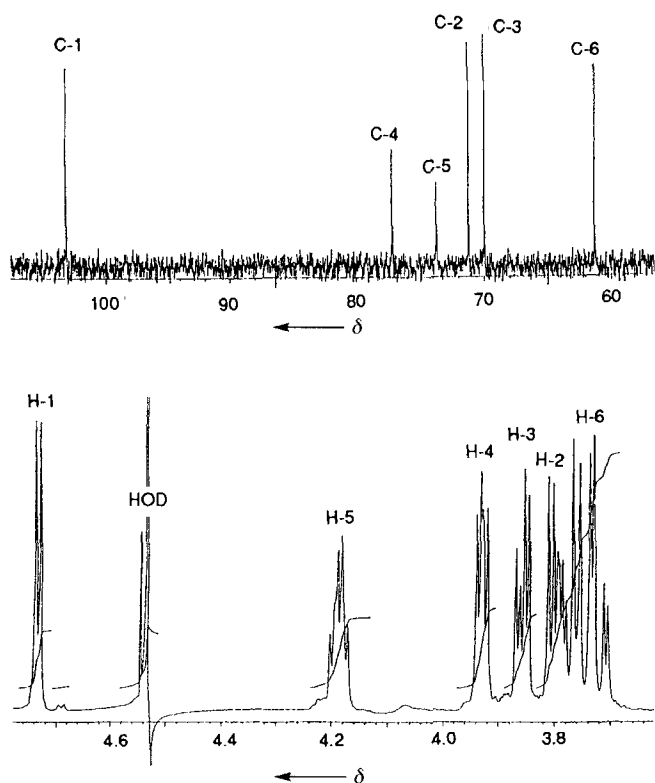


Abb. 1. Oben: ^{13}C -NMR-Spektrum (125 MHz, D_2O , 40°C , CH_3CN) von **3**. Unten: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, D_2O , 40°C , CH_3CN) von **3**.

Merck Lobar Säule RP18, Größe B; Laufmittel: Wasser) erhält man **3** (82.0 mg, 72.9%), Schmp. 227°C (Zers.); $[\alpha]_D^{20} = +63.4$ (16°C , $c = 0.41$ in H_2O); ^1H -NMR (500 MHz, D_2O , 40°C , CH_3CN): $\delta = 4.73$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.5$ Hz, 7H; H-1), 4.19 (m, 7H; H-5), 3.93 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.7$, 5.8 Hz, 7H; H-4), 3.86 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.7$, 7.8 Hz, 7H; H-3), 3.80 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 4.5$, 7.8 Hz, 7H; H-2), 3.77 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$, 12.5 Hz, 7H; H-6), 3.72 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 3.6$, 12.5 Hz, 7H; H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, D_2O , 40°C , CH_3CN): $\delta = 103.1$ (C-1), 77.2 (C-4), 73.7 (C-5), 71.2 (C-2), 70.0 (C-3), 61.3 (C-6); FAB-MS: m/z : 1135 [$M + \text{H}^+$], 1157 [$M + \text{Na}^+$].

Eingegangen am 13. Dezember 1994,
veränderte Fassung am 27. April 1995 [Z 7546]

Stichworte: Altrose · β -Cycloaltrin · Cyclodextrine · Oligosaccharide

- [1] G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822, zit. Lit.
- [2] M. Sawada, T. Tanaka, Y. Takai, T. Hanafusa, M. Kawamura, T. Uchiyama, *Carbohydr. Res.* **1991**, *217*, 7–17.
- [3] M. Mori, Y. Ito, T. Ogawa, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1273–1276; M. Mori, Y. Ito, J. Uzawa, T. Ogawa, *ibid.* **1990**, *31*, 3191–3194.
- [4] F. W. Lichtenthaler, S. Immel, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 2045–2060.
- [5] a) A. W. Coleman, P. Zhang, C.-C. Ling, J. Mahuteau, H. Parrot-Lopez, M. Micocque, *Supramol. Chem.* **1992**, *1*, 11–14; b) A. R. Kahn, K. Barton, V. T. D'Souza, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1112–1114.
- [6] Die Konformationsenergie der $^1\text{C}_4$ -Konformation von α -Altopropyranose ähnelt derjenigen der $^4\text{C}_1$ -Konformation sehr; S. J. Angyal, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 172–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 157–166; S. J. Angyal, V. A. Pickles, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 1695–1710.
- [7] K. Fujita, K. Ohta, Y. Ikegami, H. Shimada, T. Tahara, Y. Nogami, T. Koga, K. Saito, T. Nakajima, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9577–9580.
- [8] Eine pyranoid $^1\text{C}_4$ -Konformation führt zu $^3J_{1,2}$ -Werten um 8 Hz. Die Pyranose-Einheiten in **3** liegen wohl eher in einer Konformation vor, die der $^4\text{C}_1$ -Form ähnlicher ist als der $^1\text{C}_4$ -Form.
- [9] Die Reinheit von **2** ist sehr wichtig für die Reaktion; Verunreinigungen selbst mit geringen Mengen der Benzolsulfonsäureester, die als Zwischenprodukte bei der Epoxidierung von **2** auftreten, stören die beschriebene Reaktion erheblich, da **3** durch die Sulfonsäure, die während der Reaktion gebildet wird, hydrolysiert wird.

$(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$: ein Festkörper mit einer neuartigen, theoretisch vorhergesagten Form des Phosphors**

Arno Pfitzner* und Eva Freudenthaler

Trotz umfangreicher Untersuchungen an Phosphanen und Phosphiden^[1–3] gab es seit der Aufklärung der Kristallstruktur des Hittorfschen Phosphors^[4] nur Vermutungen über die Existenz und vor allem die Struktur von weiteren allotropen Formen des roten Phosphors. Ein konkreter Vorschlag dazu wurde kürzlich von Böcker und Häser^[5] auf theoretischer Grundlage gemacht. Danach liegt eine thermodynamisch stabile Helix vor, die nur aus kondensierten fünf- und sechsgliedrigen Ringen besteht. In kristalliner Form wurde dieses Allotrop bisher allerdings nicht erhalten. Der Grund dafür ist vermutlich, daß sich solche Helices nicht günstig packen lassen, so daß allenfalls ein amorpher Feststoff resultiert.

Bei systematischen Untersuchungen zur Synthese neuer Cu^{I} -Ionenleiter durch Bildung von Kupfer(I)-halogenid-Addukten an elementaren Phosphor erhielten wir nun mit der Verbindung $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ einen Feststoff, in dem überraschenderweise diese bisher unbekannte (aber theoretisch vorhergesagte) Phosphorstruktur als neutrales Strukturfragment auftritt. Offensichtlich bleiben mit CuI , einem strukturell sehr flexiblen „Lückenfüller“, die Schrauben im Kristall erhalten. Die große Flexibilität des Kupferiodids hinsichtlich seines Bindungs- und Koordinationsverhaltens wird durch die Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlich koordinierten Kupferatomen verdeutlicht^[6]. Daß die Kupfer(I)-halogenide sich in Addukten an neutrale, polymere Chalkogenhelices sehr gut anpassen, ergaben Untersuchungen an CuTe_2X , CuSe_2Cl und CuSeTeX ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I)^[7–12]. Vor kurzem wurde sogar eine helicale Anordnung von flächenverknüpften Tetraedern in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_\infty[\text{Cu}_3\text{I}_4]$ beschrieben^[13].

Die hier vorgestellten Resultate sind Teilergebnisse aus umfangreichen Untersuchungen der Systeme Cu-X-P ($\text{X} = \text{Cl}$, Br , I), über die bisher mit Ausnahme der ternären Verbindung $\text{Cu}_2\text{P}_3\text{I}_2$ ^[14], bei der es sich um Kupferiodid mit eingelagertem, polymerem $^1[\text{P}^0]_2$ im Sinne der Formulierung $(\text{CuI})_6\text{P}_{12}$ handelt, und des kürzlich von uns beschriebenen $\text{Cu}_3\text{P}_{15}\text{I}_2$ ^[15], eines Kupfer(I)-halogenidphosphids mit $^1[\text{P}_{15}^-]$ -Ionen, nicht berichtet wurde.

Es gelang nun, die Kristallstruktur der bisher unbekannten Verbindung $(\text{CuI})_3\text{P}_{12}$ röntgenographisch zu bestimmen^[16]. Darin liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Phosphorstränge (Strang 1 und 2) vor, die jedoch in ihrer Form nicht signifikant verschieden sind (Abb. 1). Diese Stränge sind im Festkörper in Form einer Stabpackung angeordnet und durch direkte P-Cu-P-Wechselwirkungen aneinander gebunden, so daß Schichten parallel zur (100)-Ebene resultieren. Diese Schichten sind durch Cu-I-Cu-Brücken in Richtung [001] verknüpft. Die Kupferatome lassen sich wegen ihrer unterschiedlichen Koordination durch Iod- und Phosphoratome in drei Gruppen einteilen. In allen Fällen sind die Kupferatome tetraedrisch koordiniert. Cu1 und Cu2 sind jeweils an ein Phosphoratom aus Strang 1 und drei Iodatome gebunden. Die Kupfer-

[*] Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. E. Freudenthaler
Fachbereich 8 – Anorganische Chemie II der Universität-Gesamthochschule
Adolf-Reichwein-Straße 9, D-57068 Siegen
Telefax: Int. + 271/740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.d400.de

[**] Wir danken Herrn Prof. Deiseroth für seine Unterstützung, Herrn Prof. von Schnering für hilfreiche Diskussionen, Herrn Dr. Schwarz, Universität Stuttgart, für die Diffraktometermessungen und der Hoechst AG für eine Spende an rotem Phosphor.