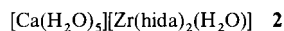
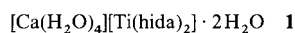


- [5] 1: triklin $P\bar{1}$, $a = 13.975(7)$, $b = 15.646(8)$, $c = 19.396(10)$ Å, $\alpha = 79.90(4)$, $\beta = 80.40(4)$, $\gamma = 74.51(4)^\circ$, $V = 3991(4)$ Å³, $Z = 2$, $\theta_{\max} = 23^\circ$, 11091 unabhängige Reflexe, davon 7322 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.052$, $wR2 = 0.111$, 687 Parameter). 2: monoklin $P2_1/c$, $a = 15.798(11)$, $b = 19.281(13)$, $c = 17.604(13)$ Å, $\beta = 107.16(6)^\circ$, $V = 5124(6)$ Å³, $Z = 4$, $\theta_{\max} = 23^\circ$, 7138 unabhängige Reflexe, davon 5046 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.049$, $wR2 = 0.135$, 487 Parameter). 3: rhomboedrisch $R\bar{3}$, $a = 26.320(6)$, $c = 19.084(3)$ Å, $V = 11450(4)$ Å³, $Z = 3$, $\theta_{\max} = 25^\circ$, 3504 unabhängige Reflexe, davon 2145 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R1 = 0.038$, $wR2 = 0.128$, 217 Parameter). Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Siemens-Stoe-AED2- (1 und 2) sowie mit einem Siemens-P4-Diffraktometer (3) ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -Scan, $T = 203$ K) mit Absorptionskorrekturen. Strukturlösung mit Direkten Methoden [14a], Verfeinerung mit allen gemessenen Reflexen gegen F^2 [14b], Nicht-Wasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome in berechneten Lagen eingegeben und nur gemeinsame isotrope Temperaturfaktoren verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100190“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [6] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1909; M. A. Matchett, M. Y. Chang, W. E. Buhro, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1109.
- [7] H. H. Karsch, A. Appelt, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 404; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 402; *Organometallics* **1986**, *5*, 1664; A. L. Balch, D. E. Oram, *ibid.* **1986**, *5*, 2159.
- [8] M. Driess, R. Janoschek, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1614.
- [9] Für Details der verwendeten SOS-DFPT-Methode siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5898. Für Details zur IGLO-Methode siehe: W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR Principles Progr.* **1990**, *23*, 165. Für Details der DFT-Berechnung von Spin-Bahn-Korrekturen zur chemischen Verschiebung siehe: V. G. Malkin, O. L. Malkina, D. R. Salahub, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 335; M. Kaupp, O. L. Malkina, V. G. Malkin, *ibid.* **1996**, *265*, 55. Bei den Berechnungen von **1**^{*}, $\text{Sn}(\text{PH}_3)_2$ und **2**^{*} wurde von experimentellen Strukturdaten der Derivate (**1**, $\text{Sn}(\text{PH}_3)_2$ -Derivate in [8], **2**) ausgegangen, und $d(\text{P-H}) = 1.43$ Å gesetzt. Für Sn, P, Cl und H wurden IGLO-II-Basisätze verwendet. Im Falle von **1**^{*} wurde für weiter vom betrachteten Kern entfernte Sn-Atome ein Pseudopotential mit TZ2P-Valenzbasissatz eingeführt: A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- [10] a) Dies läßt sich über einen Fermi-Kontakt-Mechanismus der Wechselwirkung der Spin-Bahn-induzierten Spinpolarisation mit dem magnetischen Kernmoment am Phosphor erklären. Eine detaillierte Darlegung der zugrundeliegenden Konzepte wird an anderer Stelle gegeben: M. Kaupp, V. G. Malkin, O. L. Malkina, P. Pyykkö, Veröffentlichung in Vorbereitung. b) Eine Hybridisierungsanalyse (NBO/NLMO-Analyse) liefert für den Phosphor in **2**^{*} ca. $\text{sp}^{2.6}$ - (P-Sn-Bindungen) und $\text{sp}^{2.1}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung), während der Phosphor in **1**^{*} ca. $\text{sp}^{2.0}$ - (P-Sn-Bindungen im Sn_3P_3 -Inkrement), $\text{sp}^{3.2}$ - (P-Sn-Bindung vom Sn_2P_2 -Inkrement) und $\text{sp}^{2.9}$ -Hybridisierung (P-H-Bindung) aufweist.
- [11] M. Veith, V. Huch, R. Lisowsky, P. Hobein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *569*, 43.
- [12] A. Decker, D. Fenske, K. Maczek, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2863.
- [13] D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277, zit. Lit.
- [14] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS86*, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

Achtfach koordiniertes [Bis(oxyiminodiacetat)-titan(IV)]²⁻ und neunfach koordiniertes [Bis(oxyiminodiacetat)aquazirconium(IV)]²⁻ – Variationen der Struktur des Amavadins**

Spencer M. Harben, Paul D. Smith, Roy L. Beddoes, David Collison und C. David Garner*

Die Synthese und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NH}_4][\text{NMe}_4][\text{V}(\text{hida})_2]^{11}$, $(\text{hida})^{3-} = \text{Oxyiminodiacetat}$, war hinsichtlich der Strukturaufklärung des Amavadins,^[2] $\text{H}_2[\text{V}(\text{S,S-hidpa})_2]$, $(\text{hidpa})^{3-} = \text{Oxyimino-2,2'-dipropionat}$, bedeutend, da sich Vanadium in *Amanita muscaria* in dieser Form anreichert.^[3] Wir konnten zeigen, daß Amavadin eine neuartige Koordinationsgeometrie mit der Koordinationszahl (KZ) 8 hat. Jeder $(\text{hida})^{3-}$ -Ligand ist mit Vanadium über zwei einzählige Carboxygruppen und eine η^2 -N,O-Einheit verbunden. Die beiden η^2 -N,O-Gruppen sind *trans*-ständig und in einem Winkel von ca. 90° zueinander angeordnet. Die relative Anordnung der η^2 -N,O-Gruppen definiert die Δ - und Λ -Isomere am stereogenen Metallzentrum. Amavadin besteht aus einem 1:1-Gemisch der Diastereomere $[\Delta, \Lambda\text{-V}(\text{S,S-hidpa})_2]^{2-}$.^[3] Diese Koordinationschemie konnten wir auch mit anderen Übergangsmetallen realisieren, z. B. mit Mo,^[4] Nb und Ta.^[5] Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung von $(\text{hida})^{3-}$ -Komplexen der Metalle Ti und Zr, wobei die Koordinationschemie der Oxyiminodicarboxylat-Liganden weiterentwickelt werden konnte. Die beiden Komplexe **1** und **2** konnten



in situ in H_2O hergestellt werden und fielen als farblose Kristalle an, die durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abb. 1, 2).^[6] Beide Verbindungen enthalten die Δ - und Λ -Isomere der Anionen im Kristallgitter. Dabei hat das Anion von **1** die gleiche Struktur wie die Komplexe von $(\text{hida})^{3-}$ und $(\text{hidpa})^{3-}$ mit V^{IV} , V^{V} ,^[1, 3] Mo^{V} ,^[4] Nb^{V} und Ta^{V} .^[5] Die meisten der Ti-O- und Ti-N-Bindungen (siehe Abb. 1, Ti-O_C ca. 2.083; Ti-N

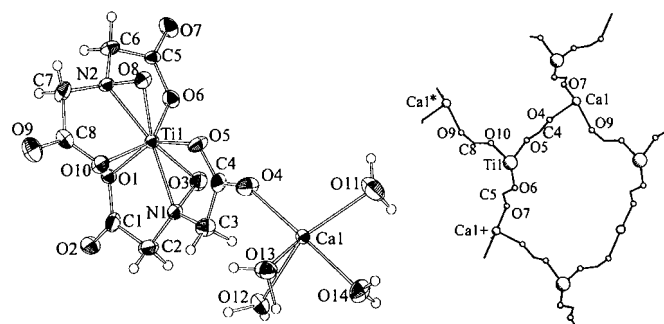


Abb. 1. Links: ORTEP-Ansicht der asymmetrischen Einheit von Δ -1 im Kristall. Ti1-O1, 2.079(5) Å; Ti1-O5, 2.087(5) Å; Ti1-O6, 2.077(5) Å; Ti1-O10, 2.089(5) Å; Ti1-O3, 1.975(5) Å; Ti1-O8, 1.943(4) Å; Ti1-N1, 2.071(5) Å; Ti1-N2, 2.078(5) Å; N1-Ti1-O3, 40.6(2)^o; N2-Ti1-O8, 41.0(2)^o. Rechts: schematische Darstellung des Makrocyclen innerhalb des Kristallgitters.

*] Prof. Dr. C. D. Garner, Dr. S. M. Harben, Dr. P. D. Smith, R. L. Beddoes, Dr. D. Collison
Department of Chemistry, University of Manchester
Oxford Road, Manchester M13 9PL (Großbritannien)
Telefax: Int. + 061/2754616
E-mail: Dave.Garner@Manchester.ac.uk

**] Diese Arbeit wurde von der British Nuclear Fuels plc., unter anderem durch Stipendien für S.M.H. und P.D.S., sowie von der Royal Society (D.C.) gefördert.

ca. 2.075) sind ähnlich lang wie die äquivalenten Bindungen des V^{IV} -Komplexes ($V-O_C$ ca. 2.067; $V-N$ ca. 2.003) und länger als beim erwähnten V^V -Komplex ($V-O_C$ ca. 1.951; $V-N$ ca. 2.022). Die eine $Ti-O_N$ -Bindung ist allerdings mit 1.943(4) Å kürzer als in jedem der vergleichbaren Komplexe (V^{IV} ca. 1.975, V^V ca. 1.970; die Länge der anderen $Ti-O_N$ -Bindung beträgt 1.975(5) Å). Im Anion von **2** koordinieren die beiden $(hida)^{3-}$ -Liganden das Zr^{IV} -Zentrum auf ähnliche Weise wie das Ti^{IV} -Zentrum im Anion von **1**, allerdings mit erheblich längeren Bindungen (siehe Abb. 2, $Zr-O_C$ ca. 2.239; $Zr-N$ ca. 2.227, $Zr-O_N$ ca. 2.125 Å). Auch ein Wassermolekül (O16) koordiniert am Zirkonium und befindet sich auf der Fläche zwischen O5 und O6 (Abb. 2). Somit ergibt sich ein neunfach koordiniertes Zr^{IV} , dessen Struktur für diese Klasse von Bis(ligand)-Komplexen mit $(hida)^{3-}$ und $(hida)^{3-}$ einmalig ist.

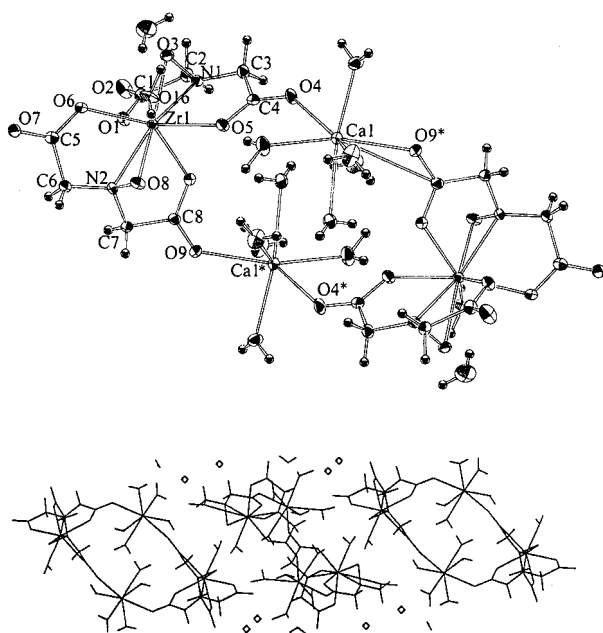


Abb. 2. Oben: ORTEP-Ansicht des Metallacyclus **2** im Kristall. $Zr1-O1$, 2.224(4) Å; $Zr1-O5$, 2.240(4) Å; $Zr1-O6$, 2.243(3) Å; $Zr1-O10$, 2.247(4) Å; $Zr1-O3$, 2.126(4) Å; $Zr1-O8$, 2.124(4) Å; $Zr1-N1$, 2.229(4) Å; $Zr1-N2$, 2.225(4) Å; $Zr1-O16$, 2.262(4) Å; $N1-Zr1-O3$, 38.1(1)°; $N2-Zr1-O8$, 38.2(1)°. Unten: Packung der Metallacyclen innerhalb des Kristallgitters. H_2O -Moleküle sind als \diamond und \triangle dargestellt; diese Graphik wurde mit dem Programm PLUTON [11] generiert.

Betrachtet man die Amavadin-artige Koordinationsgeometrie als Oktaeder, in dem die η^2-N,O -Gruppen die beiden Spitzen besetzen, dann hängt das Ausmaß der Oktaederverzerrung von der Größe des Metall-Ions ab. Wenn die Größe des Metall-Ions zunimmt, verändern sich auch die folgenden Parameter (siehe Tabelle 1 und Abb. 3): Der Diederwinkel zwischen den beiden $(\eta^2-N,O)M$ -Gruppen nimmt zu, der *trans*-Winkel $O1-M-O5$ (Carboxylat-Sauerstoffatome desselben Liganden) verringert sich, und der *cis*-Winkel $O5-M-O6$ (Carboxylat-Sauerstoffatome an unterschiedlichen Liganden) nimmt zu. Aus diesem Grund führt die Zunahme der Verzerrung zur Anlagerung eines H_2O -Moleküls wie im Falle des Zr^{IV} -Komplexes **2**. Abbildung 4 zeigt die Kalottenmodelle von $[Ti(hida)_2]^{2-}$ und $[Zr(hida)_2(H_2O)]^{2-}$; beim Zr -Komplex ist die Anlagerung des H_2O -Moleküls zwischen den beiden Carboxylat-Sauerstoffatomen gut zu sehen. **2** ist der erste Zr^{IV} -Komplex mit neunfacher Koordination; von Zr^{IV} -Organometallverbindungen sind hingegen höhere Koordinationszahlen als 8 bekannt.^[8]

Tabelle 1. Diederwinkel α zwischen den beiden $\{MNO\}$ -Gruppen und die $O1-M-O5$ - und $O5-M-O6$ -Winkel β bzw. γ der $[M(hida)_2]^{2-}$ -Komplexe.

M/Ionenradius [pm][9]	α [°][a]	β [°][b]	γ [°]
$V^V/54$ [3]	86.6	159	107
$V^{IV}/58$ [1]	87.7	157.3 (1)	103.9 (2)
$Ti^{IV}/60.5$	92.7	149.8 (2)	115.8 (2)
$Nb^V/64$ [5]	98.3	148.6 (2)	119.8 (2)
	95.1	148.8 (2)	119.4 (2)
$Ta^V/64$ [5]	98.4	149.4 (5)	118.4 (4)
	96.9	148.7 (4)	119.3 (4)
$Zr^{IV}/72^*$	101.3	135.2 (1)	146.1 (1)

[a] Winkel zwischen dem N einer η^2-N,O -Gruppe und dem O der zweiten η^2-N,O -Gruppe. [b] Bei $[Zr(hida)_2(H_2O)]^{2-}$ gleicht der *trans*-O6-M-O10-Winkel (innerhalb der Standardabweichung) dem *trans*-Winkel für $O1-M-O5$.

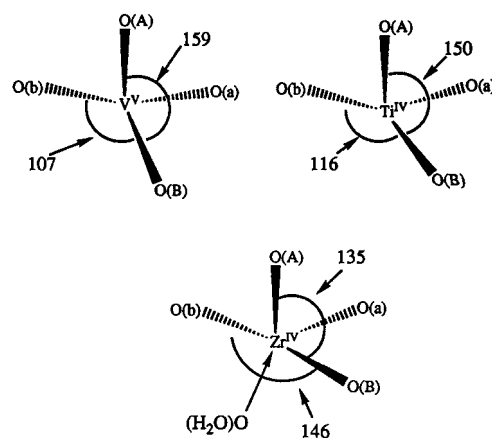


Abb. 3. Schematische Darstellung der Koordination der $[M(hida)_2]^{2-}$ -Komplexe durch vier Carboxylat-Sauerstoffatome; Blick längs der Achse $M-N-O$ -Bindung (nicht abgebildet). Mit zunehmender Größe des Metall-Ions ($V^V < Ti^{IV} < Zr^{IV}$) nimmt der *trans*-Winkel $O(A)-M-O(B)$ [°] ab ($O(A)$ und $O(B)$ gehören zu denselben Liganden) und der *cis*-Winkel $O(B)-M-O(B)$ [°] zwischen beiden Liganden zu. Diese Verzerrung ermöglicht im Falle des Zr -Komplexes die Koordination eines H_2O -Moleküls.

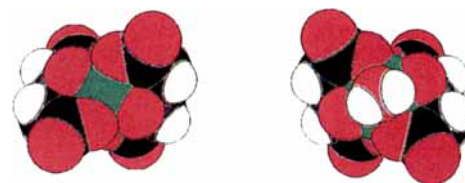


Abb. 4. Kalottenmodell von $[Ti(hida)_2]^{2-}$ (links) und $[Zr(hida)_2(H_2O)]^{2-}$ (rechts); rot = Sauerstoff, schwarz = Kohlenstoff, blau = Stickstoff und grün = Metall; diese Bilder wurden mit dem Programm PLUTON [11] generiert.

Die Kristallstruktur von **1** enthält 24gliedrige Ringe aus drei $[Ti(hida)_2]^{2-}$ -Anionen und drei $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ -Kationen (Abb. 1). Dabei bindet jedes der drei $[Ti(hida)_2]^{2-}$ -Ionen über Carboxylat-Sauerstoffatome mit drei $[Ca(H_2O)_4]^{2+}$ -Einheiten ($Ca-O4$ 2.375(5), $Ca-O7$ 2.402(5), $Ca-O9$ 2.419(5) Å) und ist damit an drei Makrocyclen beteiligt. Jedes Ca^{2+} -Ion ist siebenfach koordiniert; als Liganden fungieren vier H_2O -Moleküle und je ein Carboxylat-Sauerstoffatom von drei $[Ti(hida)_2]^{2-}$ -Anionen. Das Kristallgitter baut sich aus diesen verknüpften Ringen in einer verzerrt hexagonalen Konfiguration auf, wobei jedes Metallatom die Knotenpunkte der unregelmäßigen Sechsecke besetzt (siehe Abb. 1). Im Komplex **2** sind zwei Anionen mit zwei Kationen kombiniert, woraus sich 16gliedrige Ringe ergeben (Abb. 2). Wie beim Ti^{IV} -Komplex bindet jedes $[Zr(hida)_2(H_2O)]^{2-}$ -Anion über die Carboxylat-Sauerstoffatome

(Ca-O4 2.400(4), Ca-O9 2.374(4) Å) mit den $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}]$ -Kationen. Allerdings ist in **2** jeder der Zr und Ca enthaltenden Ringe isoliert, während im Ti^{IV} -Komplex **1** die Makrocyclen über Ti- und Ca-Zentren verbunden sind. Innerhalb der Ringe von **2** lassen sich Wasserstoffbrücken beobachten. Weitere Wasserstoffbrücken verbinden die Ringe zu ausgedehnten Überstrukturen (Abb. 2 unten). Die Starrheit dieser Überstrukturen manifestiert sich in niedrigen thermischen Parametern und *R*-Werten bei der Raumtemperatur-Röntgenstrukturanalyse.

Experimentelles

1: $[\text{TiO}(\text{acac})_2]$ (0.131 g, 0.5 mmol) wurde zu einer Lösung von H_3hida [9] (0.148 g, 1 mmol) in H_2O (10 mL) gegeben und das Gemisch 16 h bei 22 °C gerührt. Nach Zugabe von CaCl_2 (0.055 g, 0.5 mmol) wurde die Lösung weitere 10 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum (bis auf ca. 3 mL) abgezogen, der Rückstand in ein Schlenk-Rohr filtriert und eine Schicht *i*PrOH (15 mL) sorgfältig darübergelegt. Nach einigen Tagen bei 22 °C bilden sich farblose bipyramidale Kristalle. Ausbeute 0.159 g, 65%; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{CaTi}$. **2:** Genauso wie die Ti-Verbindung **1** wurde auch die Zr-Verbindung **2** dargestellt, und zwar aus $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ (0.244 g, 0.5 mmol), H_3hida [9] (0.148 g, 1 mmol) und CaCl_2 (0.055 g, 0.5 mmol). Die Überlagerung der Reaktionslösung (3 mL) mit (15 mL) führte innerhalb einiger Tage bei 22 °C zur Kristallisation von **2** (farblose flache Kristalle). Ausbeute: 0.127 g, 48%; korrekte C,H,N-Analyse für $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{16}\text{CaZr}$.

Eingegangen am 3. Februar 1997 [Z Z10069]

Stichworte: Amavadin • N-Liganden • O-Liganden • Titan • Zirkonium

- [1] M. A. A. F. de C. T. Carrondo, M. T. L. S. Duarte, J. C. Pessoa, J. A. L. Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, M. C. T. A. Vaz, L. F. Vilas-Boas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1158–1159.
- [2] E. Bayer, H. Kneifel, *Z. Naturforsch. B* **1972**, 27, 207; H. Kneifel, E. Bayer, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 508; H. Kneifel, E. Bayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3075–3077.
- [3] E. M. Armstrong, R. L. Beddoes, L. J. Calviou, J. M. Charnock, D. Collison, N. Ertok, J. H. Naismith, C. D. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 807–808.
- [4] H. S. Yadav, E. Armstrong, R. L. Beddoes, D. Collison, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 605–606.
- [5] P. D. Smith, S. M. Harben, R. L. Beddoes, M. Helliwell, D. Collison, C. D. Garner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 685–691.
- [6] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen $0.40 \times 0.40 \times 0.50$ mm; orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, $a = 12.036(8)$, $b = 9.169(4)$, $c = 16.76(1)$ Å, $V = 1856(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.747$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Messung bei $T = 293$ K im $\omega/2\theta$ -Modus (Scangeschwindigkeit 4.0 min⁻¹ (in ω), Scan-Breite $(1.10 + 0.30 \tan \theta)^\circ$), 1894 gemessene Reflexe, 1349 beobachtet mit $I > 2.00 \sigma(I)$, 252 Variablen, $\mu = 8.05$ cm⁻¹, Lorentz- und Polarisationskorrektur = -0.90% , Wasserstoffatom-Behandlung ist in den berechneten Positionen enthalten ($d_{\text{C-H}} = 0.95$ Å), $R = 0.035$, $R_w = 0.027$. – Kristallstrukturanalyse von **2**: Kristallabmessungen $0.02 \times 0.15 \times 0.43$ mm; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.305(4)$, $b = 8.622(3)$, $c = 20.164(5)$ Å, $\beta = 106.00(2)^\circ$, $V = 2057(1)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.891$ g cm⁻³, $2\theta_{\text{max}} = 50.0^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Messung bei $T = 295$ K im $\omega/2\theta$ -Modus (Scangeschwindigkeit 2.0 min⁻¹ (in ω), Scan-Breite $(1.15 + 0.30 \tan \theta)^\circ$), 4085 gemessene Reflexe, 2378 beobachtet mit $I > 2.00 \sigma(I)$, 280 Variable, $\mu = 8.60$ cm⁻¹, Lorentz- Polarisations- und Absorptionskorrektur (Durchlässigkeitsfaktoren 0.89 – 1.00) = -0.23% , Wasserstoffatom-Behandlung ist in den berechneten Positionen enthalten ($d_{\text{C-H}} = 0.95$ Å), $R = 0.036$, $R_w = 0.027$. – Strukturaufklärung in beiden Fällen mit direkten Methoden (SHELXS-86^[7a]). Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. In den Strukturfaktor-Berechnungen waren Wasserstoffatome enthalten. Zum Schluß wurde eine Voller-Matrix-Kleinst-Quadrat-Verfeinerung durchgeführt, um die Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ zu minimieren. Bei F_{ref} waren auch Streufaktoren der neutralen Atome und Effekte der anomalen Dispersion berücksichtigt [7b, c]. Alle Berechnungen wurden mit Hilfe der kristallographischen Software TEXSAN [7d] durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100409“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21E2 (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).

- [7] a) G. M. Sheldrick (SHELXS-86) in *Crysstallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goddard), Oxford Univ. Press. **1986**, 175; b) D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, Großbritannien, **1974**, Tabellen 2.2 A und 2.3.1.; c) J. A. Ibers, W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1964**, 17, 781–782; TEXSAN = TEXRAY Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation, USA, **1985** und **1992**.
- [8] L. Giannini, E. Solari, G. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2204–2206.
- [9] G. Anderegg, E. Koch, E. Bayer *Inorg. Chim. Acta*, **1987**, 127, 183.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [11] A. L. Spek *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, C34.

Synthese, Struktur und Konformationen von α -Cycloaltrin: ein Cyclooligosaccharid mit alternierenden $^4\text{C}_1$ - und $^1\text{C}_4$ -pyranoiden Sesseln**

Yasuyoshi Nogami, Kyoko Nasu, Toshitaka Koga, Kazuko Ohta, Kahee Fujita,* Stefan Immel, Hans J. Lindner, Guido E. Schmitt und Frieder W. Lichtenthaler*

Im Unterschied zum umfangreichen Wissen über die aus Stärke gut zugänglichen Cyclodextrine (CDs) und deren Einschlußverbindungen^[1] liegen über Cyclooligosaccharide mit anderen Zuckereinheiten als Glucose nur spärliche Ergebnisse vor.^[2] Dies ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß – mit Ausnahme einiger durch Einwirkung von *B. circulans* auf Inulin gebildeter Cyclofructine^[3] – alle Nicht-Glucose-Cyclooligosaccharide nur durch langwierige Synthesen erhalten wurden, wobei gewöhnlich der vielstufige Aufbau eines linearen Oligosaccharids aus seinen Monosaccharid-Einheiten in einer zur abschließenden Cycloglycosylierung geeigneten Form erforderlich ist. So wurden $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpfte Cyclooligosaccharide mit D-Mannose^[4] (α -, β - und γ -Cyclomannin), L-Rhamnose^[5] (α -Cyclorhamnin) und mit alternierenden D-Mannose/L-Rhamnose-Einheiten^[6] hergestellt, jedoch in so geringen Mengen, daß sich eine Untersuchung ihrer Eigenschaften hinsichtlich der Bildung von Einschlußverbindungen erübrigte. Allerdings konnte durch Molecular-Modeling-Studien gezeigt werden, daß im α -Cyclomannin^[7] und im 6-Desoxy-L-analogen α -Cyclorhamnin^[2] die jeweils axial angeordneten 2-OH-Gruppen von der Cavität weg nach außen gerichtet sind, weshalb Rückgratstruktur, Hohlraumdimension und Verteilung hydrophober Oberflächenregionen weitgehend analog der des α -Cyclodextrins sind. Entsprechendes ist für das abwechselnd aus D-Mannose und L-Rhamnose aufgebaute Cyclohexasaccharid zu erwarten. Für das aus sechs $\beta(1 \rightarrow 4)$ -Galactopyranose-Einheiten

- [*] Prof. K. Fujita, K. Ohta
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagasaki University
Nagasaki 852 (Japan)
Telefax: Int. + 958/46-5736
- Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dr. S. Immel, Prof. Dr. H. J. Lindner,
Dipl.-Ing. G. E. Schmitt
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/166674
- Prof. Y. Nogami, K. Nasu, Prof. T. Koga
Daiichi College of Pharmaceutical Sciences
Fukuoka 815 (Japan)
Telefax: Int. + 925/53-5698

[**] Molecular Modeling von Sacchariden, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von Nihon Shokuhin Kako (Japan Maize Products Co.) gefördert. – 14. Mitteilung: [2].