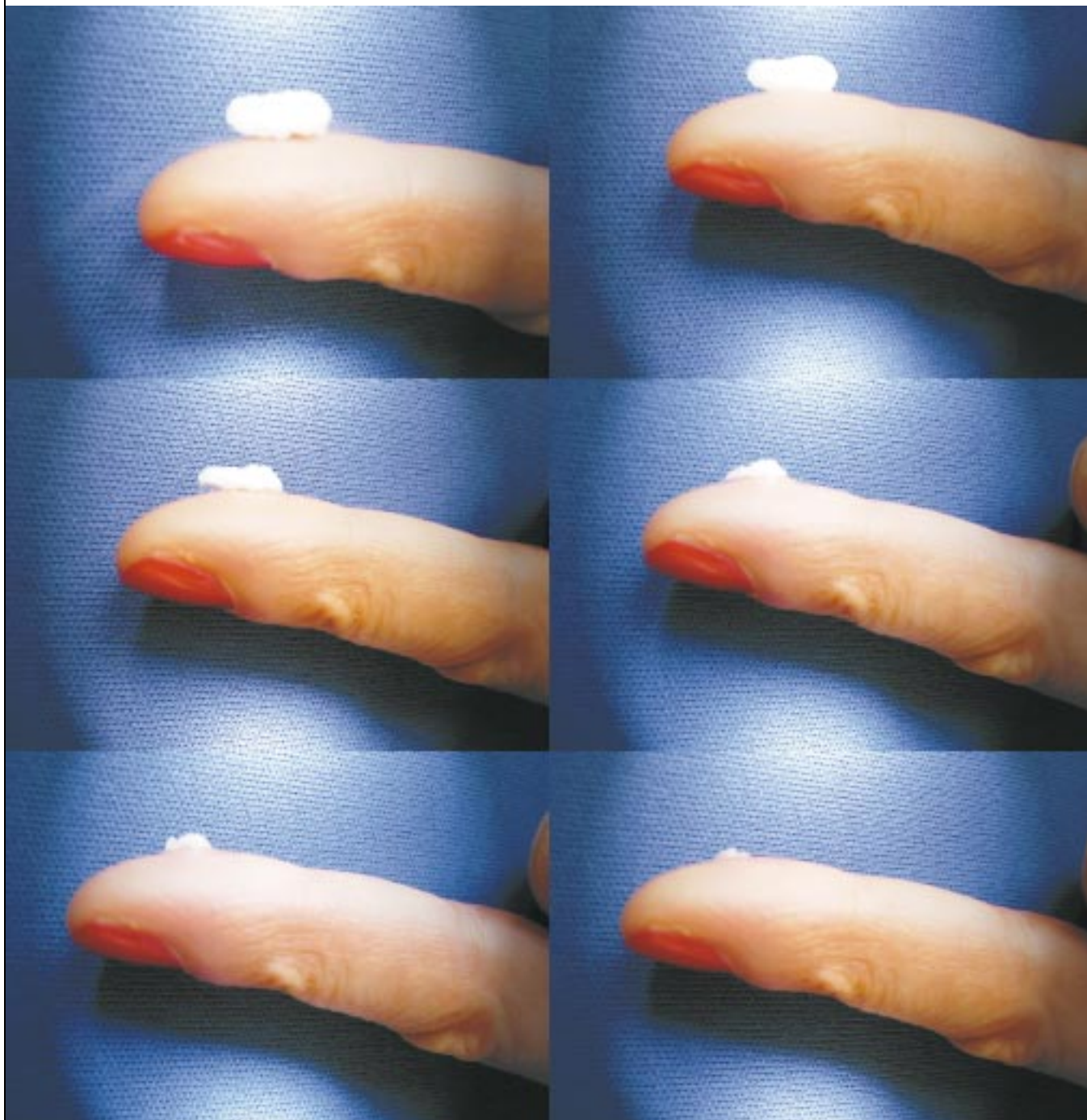


# Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) auf der Fingerspitze



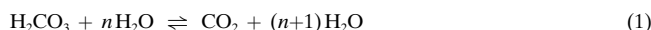
Der Zerfall von Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) in einer Eismatrix beim Erwärmen von der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (77 K) auf der Fingerspitze von Ingrid Kohl während einer Gesamtdauer von etwa zwei Minuten. Mehr dazu auf den folgenden Seiten.

# Zur überraschenden kinetischen Stabilität von Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)\*\*

Thomas Loerting, Christofer Tautermann,  
Romano T. Kroemer, Ingrid Kohl,  
Andreas Hallbrucker, Erwin Mayer und  
Klaus R. Liedl\*

Die Hydratisierung von Kohlendioxid ist eine der grundlegendsten Reaktionen in biologischen Systemen.<sup>[1–3]</sup> Der Reaktionspartner Kohlensäure (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) zog beträchtliche Aufmerksamkeit sowohl in experimenteller<sup>[4–8]</sup> als auch in theoretischer Hinsicht<sup>[9–13]</sup> auf sich. Die Synthese von Kohlensäure, als eine der wichtigsten Verbindungen der Anorganischen und der Organischen Chemie sowie der Biochemie, war lange Zeit eine nicht zu verwirklichende Herausforderung. Selbst die Beobachtung intermediär gebildeter Kohlensäure schien aufgrund des vermuteten schnellen Zerfalls unmöglich. Trotz der fälschlichen Meinung, Kohlensäure sei nicht existent, wurde kürzlich zuerst die Stabilität der Kohlensäure erkannt,<sup>[4, 5]</sup> sowie später die reine Verbindung isoliert und charakterisiert.<sup>[6, 7]</sup> In weiterer Folge war es sogar möglich, Kohlensäure aus der festen Phase zu sublimieren und zu rekondensieren, womit ihre Stabilität in der Gasphase nachgewiesen werden konnte.<sup>[8]</sup> Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass das Dimer der Kohlensäure seinen Bestandteilen Wasser und Kohlendioxid energetisch ähnlich ist,<sup>[13]</sup> während das Monomer thermodynamisch instabil ist.<sup>[9, 12, 14]</sup>

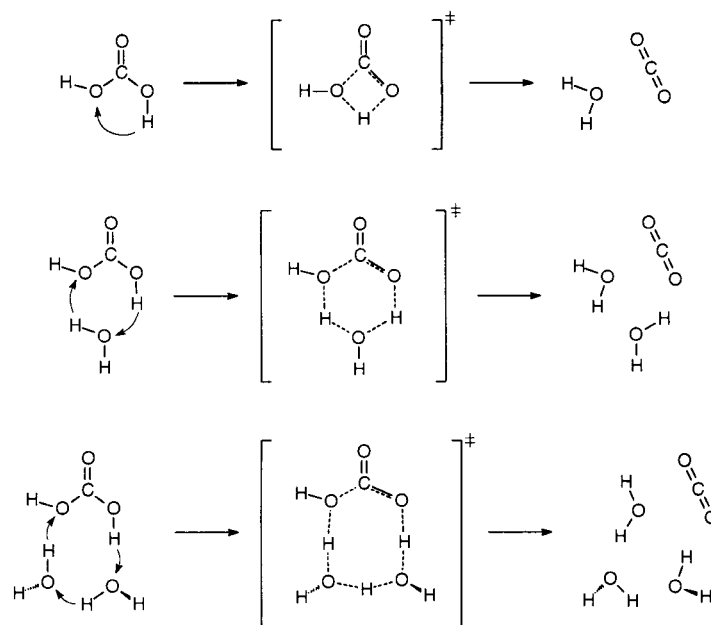
Im Folgenden wird der Einfluss von Wassermolekülen auf die Zerfallsgeschwindigkeit untersucht, d.h. die kinetische Stabilität von Kohlensäure in Gegenwart von Wasser [Gl. (1),  $n = 0–2$ ].



Die Untersuchung der kinetischen Stabilität wurde im Rahmen der „Theorie des aktivierten Komplexes“ (transition state theory, TST) nach Eyring durchgeführt.<sup>[15]</sup> Eine genaue Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten setzt die gründliche Untersuchung von mindestens drei völlig unterschiedlichen Beiträgen voraus: a) die Energieunterschiede zwischen den Edukten, Produkten und dem Übergangszustand, b) eine mehrdimensionale Beschreibung der möglichen Reaktionspfade, die Reaktanten und Produkte verbinden, sowie c) eine genaue Beschreibung von Quanteneffekten wie dem Tunnel-effekt und der Nullpunktsenergie, die sich beide aus dem

Welle-Teilchen-Dualismus der Atome ergeben. Diese drei Beiträge werden allesamt im Formalismus der hier verwendeten kanonischen Theorie des aktivierten Komplexes<sup>[15]</sup> und durch zusätzliche Korrekturen von Truhlar und Mitarbeitern für mehrdimensionale Tunneleffekte<sup>[16–20]</sup> berücksichtigt. Kürzlich haben wir methodische Details erarbeitet, die nötig sind, um chemisch aussagekräftige Resultate zu erzielen.<sup>[21, 22]</sup> Unsere Arbeit über das Musterbeispiel einer Doppelprotonenübertragung in Carbonsäuredimeren brachte annähernd quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Geschwindigkeitskonstanten zwischen 0 und 400 K, den scheinbaren Aktivierungsenergien, den Crossover-Temperaturen, kinetischen Isotopeneffekten und der Aufspaltung des Schwingungs- sowie des elektronischen Grundzustandes durch Tunneleffekte, die jeweils durch T<sub>1</sub>-NMR-Spin-Gitter-Relaxationsspektroskopie und inelastische Neutronenbeugungsexperimente sowie Fluoreszenz-Linienverengung bestimmt wurden.<sup>[23]</sup>

Die Geometrien der stationären Punkte der hier untersuchten Reaktionshyperflächen sind mit  $n = 0–2$  Wassermolekülen in Schema 1 dargestellt. Sie stimmen mit bereits



Schema 1. Geometrien der stationären Punkte beim Zerfall von Kohlensäure in Anwesenheit von keinem ( $n = 0$ ), einem ( $n = 1$ ) und zwei ( $n = 2$ ) Wassermolekülen, berechnet auf dem MP2/aug-cc-pVDZ-Niveau.<sup>[43]</sup>

[\*] Prof. Dr. K. R. Liedl, Mag. T. Loerting, Mag. C. Tautermann, Mag. I. Kohl, Prof. Dr. A. Hallbrucker, Prof. Dr. E. Mayer  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52 a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-5144  
E-mail: Klaus.Liedl@uibk.ac.at  
Prof. Dr. R. T. Kroemer  
Department of Chemistry, Queen Mary/Westfield College  
University of London  
Mile End Road, London E1 4NS (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch Stipendien der Österreichischen Akademie der Wissenschaften (T.L.) und vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (P13930-PHY) unterstützt.

früher berechneten Ergebnissen<sup>[9–12, 14, 24–29]</sup> und mittels Mikrowellenspektroskopie bestimmten Strukturen<sup>[30, 31]</sup> gut überein. Die hier vorgestellte Reaktionsbarriere von 44 kcal mol<sup>–1</sup> für den Zerfall von reiner Kohlensäure ist ein erster Hinweis auf deren kinetische Stabilität (Abbildung 1), wie wir aufgrund genauer Methoden der molekularen Quantenmechanik<sup>[32]</sup> feststellten. Der katalytische Effekt, d.h. die Erniedrigung der Reaktionsbarriere, durch ein zusätzliches an der Reaktion beteiligtes Wassermolekül<sup>[14]</sup> beträgt 16 kcal mol<sup>–1</sup>. Die Bewegung der Kerne während der Reaktion wird durch den Reaktionspfad charakterisiert, der im klassischen Fall den Weg mit der geringstmöglichen Energie

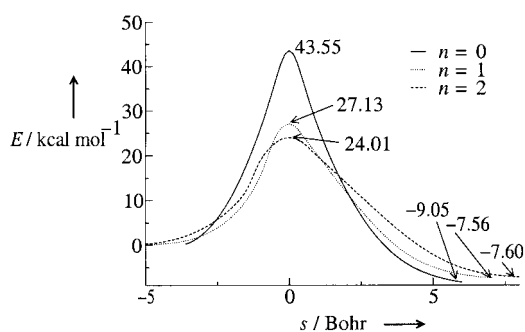


Abbildung 1. Energie entlang des klassischen Reaktionspfades des Zerfalls von Kohlensäure in Anwesenheit von keinem ( $n=0$ ), einem ( $n=1$ ) und zwei ( $n=2$ ) Wassermolekülen bestimmt durch eine CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ//B3LYP/6-31 + G(d)-Interpolation.<sup>[44–46]</sup>

zwischen Edukten und Produkten darstellt („Pfad der geringsten Energie“ (minimum energy path, MEP)). Beim Zerfall von Kohlensäure jedoch ist die Reaktion sehr scharf in zwei Teile getrennt: a) in die gegenseitige Annäherung der Sauerstoffatome, bei der es zu keiner Veränderung der O-H-Bindungslänge kommt, und b) in die Übertragung der Wasserstoffatome, während die Sauerstoffatome in ihren Positionen bleiben. Bemerkenswert erscheint, dass dieser Reaktionspfad deutlich vom klassischen MEP abweicht, weil der Teil b durch die kleine Masse der sich bewegenden Protonen starken Tunneleffekten unterliegt. Die Vereinigung dieser Tunnelpfade mit möglichst genauen Energiebarrieren (siehe Abbildung 1) führt zu den in Abbildung 2 dargestellten

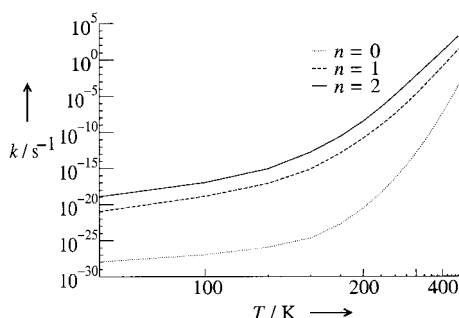


Abbildung 2. Arrhenius-Auftragung für den Zerfall von Kohlensäure im Rahmen der Theorie des aktivierten Komplexes unter Einbeziehung von zusätzlichen Korrekturen für mehrdimensionale, nichtadiabatische Tunneleffekte. Der Reaktionspfad wurde auf dem B3LYP/6-31 + G(d)-Niveau<sup>[46]</sup> berechnet und an MP2/aug-cc-pVDZ-Geometrien,<sup>[43]</sup> CCSD(T)/aug-cc-pVDZ//MP2/aug-cc-pVDZ-Energien und MP2/aug-cc-pVDZ- ( $n=0$ ) oder B3LYP/aug-cc-pVDZ-Frequenzen ( $n=1, 2$ ) an den stationären Punkten angepasst.

Geschwindigkeitskonstanten. Die Tatsache, dass diese Darstellungen nicht dem linearen Arrhenius-Verhalten gehorchen, unterstreicht, dass Quanteneffekte tatsächlich sehr wichtig für die behandelten Reaktionen sind. Vor allem bei tiefen Temperaturen, bei denen Tunneleffekte die wichtigste Rolle spielen, ist ein großer Unterschied zu den Werten der klassischen TST festzustellen. Durch Tunneleffekte ist z.B. bei einer Temperatur von 150 K die nichtkatalysierte Reaktion um den Faktor  $10^{20}$  schneller als im klassischen Fall. Die niedrigen Geschwindigkeiten (Abbildung 2) für den Zerfall des Kohlensäuremonomers in der Gasphase stimmen gut mit

dem Experiment überein, was die kinetische Stabilität zwischen 180 und 220 K belegt.<sup>[8]</sup> Die Zerfallsgeschwindigkeit von  $1.2 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$  bei 300 K, entsprechend einer Halbwertszeit von 0.18 Millionen Jahren, lässt auf eine außerordentlich hohe kinetische Stabilität von Kohlensäure auch bei Raumtemperatur schließen. Die Halbwertszeit von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  wird jedoch erniedrigt, sobald nach der Zersetzung des ersten  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -Moleküls ein autokatalytischer Prozess in Gang kommt. Das entstandene Wassermolekül bildet einen  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -Komplex, der wesentlich schneller zerfällt (Abbildung 2). Trotzdem ist aus den erwähnten Gründen zu erwarten, dass trocken synthetisierte Kohlensäure in einem großen Temperaturbereich stabil ist.

Dagegen zerfällt Kohlensäure in wässriger Lösung schnell.<sup>[33]</sup> Dieses Phänomen wird durch Abbildung 2 erklärt. Die Zugabe eines einzigen Wassermoleküls zum Kohlensäuremolekül erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um einen temperaturabhängigen Faktor von  $10^7$ – $10^9$ , d.h., die Halbwertszeit wird auf 10 Stunden bei 300 K erniedrigt. Die Zugabe eines weiteren Wassermoleküls beschleunigt die Reaktion um einen weiteren Faktor  $10^2$ – $10^3$ , was zu einer Halbwertszeit von 119 Sekunden bei 300 K führt. Zusammen ergeben diese Beschleunigungen den bemerkenswerten Faktor von 50 Milliarden bei 300 K. Das ist der Grund, aus dem die meisten Chemiker „Kohlensäure“ für instabil halten. Statt  $\text{H}_2\text{CO}_3$  („Kohlensäure“) meinen sie jedoch „Kohlendioxid in Wasser gelöst“ (was zu einem Gleichgewicht von 1 %  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und 99 % schwach hydratisiertem  $\text{CO}_2$  sowie saurem Verhalten wegen des  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -Säure-Base-Paares führt).<sup>[34–38]</sup> Die Halbwertszeit von 30 Tagen (bei zwei zusätzlichen Wassermolekülen) bei 225 K stimmt sehr gut mit der experimentellen Tatsache überein, dass kristalline und amorphe Kohlensäure in einer Eis-Matrix kinetisch stabil ist. Die experimentell bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit zu Kohlendioxid und Wasser in neutraler, wässriger Lösung von  $18 \pm 7 \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur<sup>[33, 39]</sup> ist nur 3000-mal höher als die berechnete mit  $n=2$ . Diese gute Übereinstimmung legt nahe, dass am Zersetzungsmechanismus – neben elektrostatischen Effekten der umgebenden Moleküle – mindestens zwei katalytisch aktive Wassermoleküle beteiligt sind.

Die bemerkenswerte kinetische Stabilität von *gasförmigem*  $\text{H}_2\text{CO}_3$  in Abwesenheit von Wasser lässt Schlüsse auf deren Bildung und Nachweisbarkeit im Weltall zu. Feste Kohlensäure bildet sich nicht nur durch Protonenbestrahlung von festen  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen,<sup>[6]</sup> sondern auch von reinem, festen  $\text{CO}_2$ .<sup>[40]</sup> Die zweite Möglichkeit scheint vielversprechend für die Herstellung von gasförmigem  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zu sein, da nach erstmaliger Bildung in der festen Phase in Abwesenheit von Wasser, die Kohlensäure verdampfen kann, ohne sich zu zersetzen. Gasförmige Kohlensäure liegt in einer Mischung aus Monomer und Dimer vor, deren Mischungsverhältnis von der Temperatur abhängt.<sup>[8]</sup> Um nach ihrem Vorkommen im Weltall zu suchen, benötigt man Infrarotspektren der gasförmigen Verbindung aus dem Labor, um diese mit nicht-identifizierten Infrarotbanden vergleichen zu können.<sup>[41]</sup> Beim Übergang vom Monomer über das Dimer zum Festkörper, kann man durch die Bildung von Wasserstoffbrücken ausgeprägte Änderungen vieler Normalschwingungen erwarten, ähnlich wie es bei Ameisensäure beobachtet wurde.<sup>[42]</sup>

Daher scheinen die bekannten Infrarotspektren fester Kohlensäure<sup>[6–8]</sup> ungeeignet zum Nachweis von gasförmiger Kohlensäure im Weltall.

Eingegangen am 15. November 1999 [Z14269]

- [1] D. N. Silverman, S. Lindskog, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 30–36.
- [2] D. N. Silverman, *Methods Enzymol.* **1995**, *249*, 479–503.
- [3] A. S. Fauci, E. Braunwald, K. J. Isselbacher, J. D. Wilson, J. B. Martin, D. L. Kasper, S. L. Hauser, D. L. Longo, *Harrison's Principles of Internal Medicine*, 14. Aufl., McGraw Hill, London, **1998**.
- [4] J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 352–353.
- [5] H. Falcke, S. H. Eberle, *Water Res.* **1990**, *24*, 685–688.
- [6] M. H. Moore, R. K. Khanna, *Spectrochim. Acta Part A* **1991**, *47*, 255–262.
- [7] W. Hage, A. Hallbrucker, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8427–8431.
- [8] W. Hage, K. R. Liedl, A. Hallbrucker, E. Mayer, *Science* **1998**, *279*, 1332–1335.
- [9] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, B. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *41*, 317–320.
- [10] B. Jönsson, G. Karlström, H. Wennerström, S. Forßen, B. Roos, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4628–4632.
- [11] R. Janoschek, I. G. Csizmadia, *J. Mol. Struct.* **1993**, *300*, 637–645.
- [12] C. A. Wight, A. I. Boldyrev, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12125–12130.
- [13] K. R. Liedl, S. Sekusak, E. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3782–3784.
- [14] M. T. Nguyen, G. Raspoet, L. G. Vanquickenborne, P. T. Van Duijnen, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7379–7388.
- [15] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115.
- [16] „Generalized Transition State Theory“: D. G. Truhlar, A. D. Isaacson, B. C. Garrett, *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (Hrsg.: M. Baer), CRC, Boca Raton, FL, **1985**, S. 65–137.
- [17] „Dynamical Formulation of Transition State Theory: Variational Transition States and Semiclassical Tunneling“: S. C. Tucker, D. G. Truhlar in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions* (Hrsg.: J. Bertrán, I. G. Csizmadia), Kluwer, Dordrecht, **1989**, S. 291–346 (*NATO ASI Ser. Ser. C* **1989**, 267).
- [18] D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491–498.
- [19] *Polyrate 8.2*, Y.-Y. Chuang, J. C. Corchado, P. L. Fast, J. Villá, E. L. Coitiño, W.-P. Hu, Y.-P. Liu, G. C. Lynch, K. A. Nguyen, C. F. Jackels, M. Z. Gu, I. Rossi, S. Clayton, V. S. Melissas, R. Steckler, B. C. Garrett, A. D. Isaacson, D. G. Truhlar, University of Minnesota, Minneapolis, **1999**.
- [20] *Gaussrate 8.2*, J. C. Corchado, E. L. Coitiño, Y.-Y. Chuang, D. G. Truhlar, University of Minnesota, Minneapolis, **1999**.
- [21] T. Loerting, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 404–412.
- [22] T. Loerting, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2672–2679.
- [23] T. Loerting, K. R. Liedl, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12595–12600.
- [24] M. T. Nguyen, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 599–602.
- [25] J. R. Damewood, Jr., R. A. Kumpf, W. C. F. Mühlbauer, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7640–7644.
- [26] K. M. Merz, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7973–7980.
- [27] J. Sadlej, P. Mazurek, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *337*, 129–138.
- [28] M. Hartmann, T. Clark, R. van Eldik, *J. Mol. Mod.* **1996**, *2*, 358–361.
- [29] C.-L. Lin, S.-Y. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4222–4228.
- [30] K. I. Peterson, W. Klempner, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 2439–2445.
- [31] K. I. Peterson, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 106–117.
- [32] *Gaussian 98, Revision A.7*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin,

- D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [33] E. Magid, B. O. Turbeck, *Biochim. Biophys. Acta* **1968**, *165*, 515–524.
- [34] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley-Interscience, Chichester, **1962**.
- [35] R. T. Sanderson, *Inorganic Chemistry*, Reinhold, New York, **1967**.
- [36] R. E. Dickerson, I. Geis, *Chemie – Eine lebendige und anschauliche Einführung*, VCH, Weinheim, **1983**.
- [37] J. C. Bailar, Jr., T. Moeller, J. Kleinberg, C. O. Guss, M. E. Castellion, C. Metz, *Chemistry*, Academic Press, New York, **1984**.
- [38] P. W. Atkins, J. A. Beran, *Chemie – Einfach Alles*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [39] Y. Pocker, D. W. Bjorkquist, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6537–6543.
- [40] J. R. Brucato, M. E. Palumbo, G. Strazzula, *Icarus* **1997**, *125*, 135–144.
- [41] E. Herbst, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 27–53.
- [42] R. C. Millikan, K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3515–3521.
- [43] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [44] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [45] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [46] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

## Ein neuartiges thermostabiles Clathrat-Hydrat mit Kanalstruktur aus Heptakis(2,6-di-O-methyl)- $\beta$ -cyclodextrin $\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ – ein Musterbeispiel für den hydrophoben Effekt\*\*

Thammarat Aree, Helga Hoier, Burkhard Schulz, Günter Reck und Wolfram Saenger\*

$\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Cyclodextrine (CDs) sind Makrocyclen, die aus sechs, sieben oder acht  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Glucoseeinheiten bestehen.<sup>[1]</sup> Sie haben die Form von hohlen Kegelstümpfen, deren Ränder mit OH-Gruppen besetzt sind: Die O6-H-Gruppen befinden sich an der engeren und die O2-H- sowie die O3-H-Gruppen an der weiteren Seite (Abbildung 1; Atombezeichnungen siehe Abbildung 2a). Da alle Glucoseeinheiten *syn*-orientiert sind, können die O2-H- und die O3-H-Gruppen von benachbarten Glucoseeinheiten intramolekulare O2...O3'-Wasserstoffbrückenbindungen bilden, die

[\*] Prof. Dr. W. Saenger, Dipl.-Chem. T. Aree, Dr. H. Hoier  
Institut für Kristallographie der Freien Universität  
Takustraße 6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49)30-838-6702  
E-mail: saenger@chemie.fu-berlin.de

B. Schulz, Dr. G. Reck  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung  
Rudower Chaussee 5, 12489 Berlin (Deutschland)

[\*\*] Topography of Cyclodextrin Inclusion Complexes, 47. Mitteilung. Diese Arbeit wurde unterstützt durch ein Stipendium im Rahmen des Development and Promotion of Science and Technology Talents Project (DPST) der Royal Thai Government Agencies und des Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (IPST) an T. Aree, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie. Wir danken Prof. Dr. Hans Hartl, Freie Universität Berlin, für die DSC-Messungen. – 46. Mitteilung: T. Aree, H. Hoier, B. Schulz, G. Reck, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1999**, *320*, 120–128