

Daher scheinen die bekannten Infrarotspektren fester Kohlensäure^[6-8] ungeeignet zum Nachweis von gasförmiger Kohlensäure im Weltall.

Eingegangen am 15. November 1999 [Z 14269]

- [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. Forssén, 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. Klemperer, *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. Ciosowski, 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)- β -cyclodextrin · 15 H₂O – ein Musterbeispiel für den hydrophoben Effekt**

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

α -, β - und γ -Cyclodextrine (CDs) sind Makrocyclen, die aus sechs, sieben oder acht $\alpha(1 \rightarrow 4)$ -verknüpften Glucoseseinheiten bestehen.^[1] 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 Glucoseseinheiten syn-orientiert sind, können die O2-H- und die O3-H-Gruppen von benachbarten Glucoseseinheiten 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

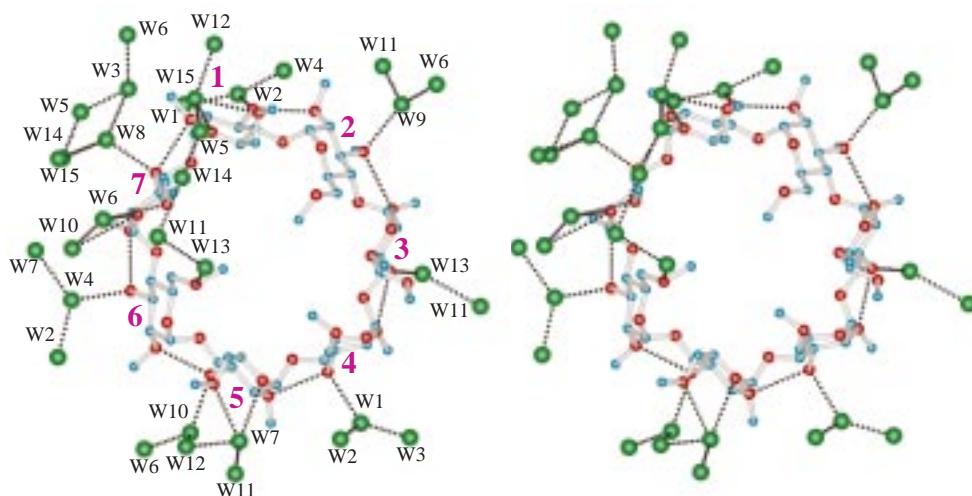


Abbildung 1. Stereodarstellung der Molekülstruktur von DIMEB mit Wasserstoffbrücken-gebundenen Wassermolekülen in DIMEB·15H₂O. C-, O- und Wasser-O-Atome sind als blaue, rote bzw. grüne Kugeln gezeichnet; die sieben Glucoseeinheiten sind mit roten Zahlen beschriftet, für die Atombezeichnung siehe Abbildung 2 a. Gepunktete Linien stehen für O—H···O-Wasserstoffbrückenbindungen.

zur konformativen Stabilität der CD-Makrocyclen beitragen. In Wasser weisen die CDs einen *positiven* Löslichkeitskoeffizienten auf: Sie sind in heißem Wasser löslicher als in kaltem. Sie kristallisieren als Hydrate mit Wassermolekülen innerhalb und außerhalb der zentralen Hohlräume in Verhältnissen 2/4 bei α -CD·6H₂O,^[2] 6.5/5.5 bei β -CD·12H₂O,^[3] und 12/5 bei γ -CD·17H₂O.^[4] In diesen Hydraten bilden die CD-Hydroxygruppen und Wassermoleküle unregelmäßige, kooperative O—H···O-Wasserstoffbrückenbindungsnetze.^[5]

Die Löslichkeitsverhalten der CDs in Wasser kehrt sich um, wenn die Glucoseeinheiten an den 2- und 6- oder den 2-, 3- und 6-Hydroxygruppen methyliert werden. (Im Folgenden werden die methylierten CDs mit DIMEA für Hexakis(2,6-di-O-methyl)- α -CD, TRIMEG für Oktakis(2,3,6-tri-O-methyl)- γ -CD etc. bezeichnet.) Die Löslichkeitskoeffizienten sind jetzt *negativ*: Die methylierten CDs lösen sich in kaltem Wasser besser (0.2–0.6 g·mL⁻¹) als in heißem (<0.05 g·mL⁻¹).^[6] Aus 50–70 °C heißem Wasser kristallisieren sie als DIMEA-Anhydrat,^[7] DIMEB-Anhydrat,^[8] TRIMEA-Anhydrat,^[9] TRIMEB·H₂O,^[10] und TRIMEG·2H₂O.^[11] Die Kristallstrukturen weisen einige gemeinsame Merkmale auf: a) Zwei oder drei der O6-CH₃-Gruppen sind „einwärts“ gedreht, schließen den Hohlraum auf der O6-Seite ab und verkleinern so sein Volumen; b) der Hohlraum ist entweder leer oder enthält die O6-CH₃-Gruppe eines benachbarten Moleküls („Selbstenschluss“); c) ein oder zwei Hydratwassermoleküle sind zwischen den methylierten CDs eingelagert, aber keine im Hohlraum.

Aus kaltem Wasser (18 °C) kristallisieren TRIMEG und DIMEB in stark hydratierten Formen: (4TRIMEG)·19.3H₂O^[12] und DIMEB·15H₂O (diese Arbeit); in einem Fall wurde DIMEB·2H₂O kristallisiert,^[13] aber dies konnte nicht reproduziert werden. Da es von Interesse war, das Hydratationsmuster von DIMEB·15H₂O zu bestimmen und mit dem von (4TRIMEG)·19.3H₂O^[12] zu vergleichen, wurde die unten beschriebene Strukturanalyse durchgeführt.

In kristallinem DIMEB·15H₂O (siehe *Experimentelles*) liegen alle Glucoseeinheiten in der üblichen 4C_1 -Sesselkonformation vor. Sie sind *syn*-orientiert und in dieser Konformation durch systematische O3-H···O2'-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Glucoseeinheiten mit O···O-Abständen von 2.81(1)–3.04(1) Å stabilisiert (Abbildung 1 und 2 a). Alle O2-CH₃-Gruppen sind vom Hohlraum „weg“ orientiert, während die O6-CH₃-Gruppen der Glucoseeinheiten 2, 4 und 6 „über“ den Hohlraum gedreht sind und ihn auf dieser Seite abschließen (Abbildung 1). Der Hohlraum ist nicht durch Wasser, sondern

durch die O6-CH₃-Gruppe eines über die zweizählige Schraubenachse parallel zur α -Achse in Beziehung stehenden

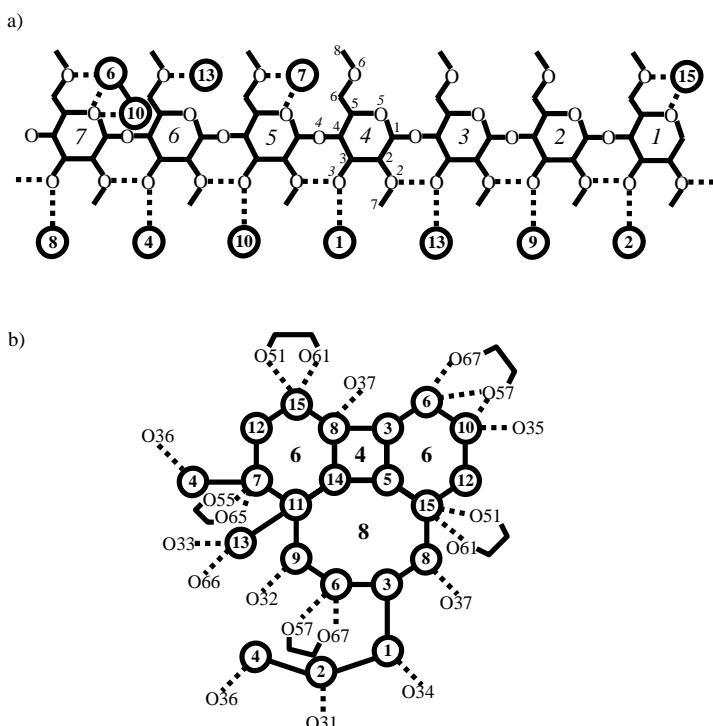


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der Hydratation von DIMEB; die Glucoseeinheiten sind von 1 bis 7 nummeriert, die Atombezeichnung ist für die Glucoseeinheit 4 angegeben; die an O2 und O6 gebundenen Methylkohlenstoffatome sind mit C7 bzw. C8 bezeichnet. Die starken Wasserstoffbrücken-Donoren/Acceptoren O3-H sind systematisch hydratisiert, die schwachen Acceptoren O5 und O6 nur teilweise (Glucoseeinheiten 1, 5, 6 und 7) und O2 sowie O4 in keinem Fall. b) Das Wassernetz bildet Polygone mit einem Vier-, zwei Schechs- und einem Achteck (4¹6²8¹), die mit 4, 6 und 8 bezeichnet sind; Wassermoleküle sind mit Zahlen in Kreisen dargestellt; gestrichelte und durchgezogene Linien stehen für O_W···O_{DIMEB}⁺ bzw. O_W···O_W-Wasserstoffbrückenbindungen. Die Kette W1-W2-W4 und das einzelne Wassermolekül W13 sind nicht an der Bildung dieser Polygone beteiligt.

DIMEB-Moleküls gefüllt, sodass sich unendliche Stapel von DIMEB-Molekülen bilden.

Die Hydratation dieser Stapel durch die 15 H_2O -Moleküle ist bemerkenswert. Die O3-H-Gruppen von DIMEB bilden systematische Wasserstoffbrückenbindungen zu sieben Wassermolekülen mit $\text{O} \cdots \text{O}$ -Abständen zwischen 2.81(1) und 2.89(1) Å (Abbildung 1 und 2a). Zusammen mit weiteren acht Wassermolekülen entsteht ein durch Wasserstoffbrückenbindungen gebildetes, reguläres Netz, das die DIMEB-Moleküle in einer Clathrat-Hydrat-Kanalstruktur umschließt.^[14] Das Netz besteht aus einem sich wiederholenden Polygonmotiv der Form $4^16^28^1$ (Abbildung 2b), das durch die Symmetrieroberungen der zweizähligen Schraubenachsen (Abbildung 3a, b) gewellte Schichten bildet, die parallel zur a - c -Ebene liegen; sie werden durch Ketten von Wassermolekülen W1-W2-W4 zu Kanälen verbunden, in denen sich die Stapel von DIMEB-Molekülen befinden.

Die Clathrat-Hydrat-Kanalstruktur von $\text{DIMEB} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ist hoch spezifisch, da kein anderes methyliertes CD dieselbe Konstellation von O3-H-Gruppen aufweist, die benötigt wird, um das Netz aus 15 Wassermolekülen zu verankern und zu stabilisieren. Dieses Clathrat-Hydrat ist einzigartig aus vier Gründen: a) Es enthält keine durch Wasser gebildete Fünfecke, die üblicherweise die Strukturen von Clathraten und Semiclathraten dominieren.^[14] b) Im Unterschied zu allen anderen Clathrat-Hydraten, die entweder keine oder nur wenige Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Gastmolekülen und Clathrat-Wassermolekülen aufweisen, gibt es in $\text{DIMEB} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sehr viele solcher Wechselwirkungen (siehe Abbildung 2a, b und die unterbrochenen rosaarbenen Stäbe in Abbildung 3a, b). Von den 15 H_2O -Molekülen sind nur fünf *nicht* mit DIMEB über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden, die anderen zehn wechselwirken dagegen mit den sieben O3-H-Gruppen sowie mit den O5- und O6-Atomen (siehe Abbildung 1, 2a, b). c) Insgesamt 15 Wasserstoffbrückenbindungen verankern DIMEB fest und spezifisch mit dem Clathrat-Hydrat-Netz und sorgen für eine hohe thermische Stabilität: Wird $\text{DIMEB} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ erhitzt, so findet bei 110 °C eine Kristall-Kristall-Phasenumwandlung statt, wobei sich wahrscheinlich aufgrund von Strukturänderungen die Elementarzellenkonstanten b und c um -17.0% bzw. $+30.7\%$ und das Elementarzellenvolumen um $+8.5\%$ ändern; bei 280 °C verschwindet das Röntgen-Diffraktionsmuster, weil sich die Kristalle zersetzen (siehe *Experimentelles*) – die stabilsten bekannten Clathrate (des Alkylammonium-Typs) schmelzen dagegen bereits im Bereich -20 bis $+30$ °C.^[14] d) DIMEB ist das größte Gastmolekül, das bisher in einem Clathrat-Hydrat nachgewiesen wurde.

Gegenüber DIMEB fehlt dem vollständig methylierten TRIMEG die starke Wasserstoffbrücken-Donor/Acceptor-Funktionalität der O3-H-Gruppen; diese sind durch die schwachen Acceptor O3-CH₃ ersetzt, sodass sich keine intramolekularen O3-H \cdots O2'-Wasserstoffbrückenbindungen bilden können. Dies erklärt, warum in jedem der vier symmetrieeunabhängigen TRIMEG-Moleküle in $(4\text{TRIMEG}) \cdot 19.3\text{H}_2\text{O}$ ^[12] zwei diametral gegenüberliegende Glucoseeinheiten von der gewöhnlichen *syn*- in die *anti*-Orientierung gedreht sind; ihre O6-Atome können nun Wasserstoffbrückenbindungen zu einem verbrückenden Wassermolekül

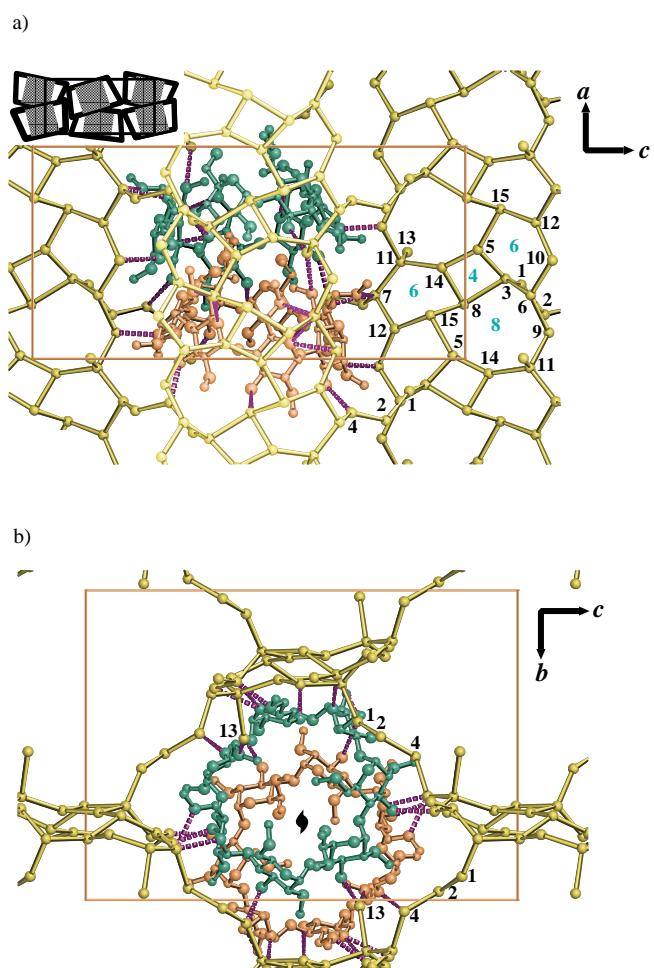


Abbildung 3. Clathrat-Hydrat-Kanalstruktur im Kristallgitter von $\text{DIMEB} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ in Ansichten auf die Ebenen a - c (a) und b - c (b). Zwei DIMEB-Moleküle stehen miteinander über die zweizähligen Schraubenachsen (C_2) parallel zur a -Achse in Beziehung und sind als Kugel-Stab-Modelle in Grün bzw. Orange dargestellt; größere Kugeln sind Sauerstoff- und kleinere Kohlenstoffatome. Wassermoleküle (mit schwarzen Zahlen bezeichnet) und Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wassermolekülen sind mit gelben Kugeln bzw. Stäben wiedergegeben. Die unterbrochenen rosaarbenen Stäbe stehen für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Sauerstoffatomen von DIMEB und Wassermolekülen. Die Wiederholungseinheit ($4^16^28^1$) des von Wassermolekülen gebildeten Netzes ist mit blauen Zahlen beschriftet ($\text{O}_\text{W} \cdots \text{O}_\text{W}$ -Abstände 2.75(1)–3.26(2) Å). Dieses Motiv wird über die 2_1 -Operation parallel zur a -Achse erweitert, sodass ein „Band“ in der a - c -Ebene entsteht (nähere und weiter entferntere Bänder sind in a) hellgelb bzw. dunkelgelb gekennzeichnet). Jedes „Band“ ist durch Wasserketten W1-W2-W4 mit anderen Bändern, die über die zweizähligen Schraubenachsen parallel zur c -Achse miteinander in Beziehung stehen, verbunden, wodurch Clathrat-Hydrat-Kanäle entstehen, die die Stapel von DIMEB-Molekülen aufnehmen (b). Der Einschub in a) zeigt schematisch die Kristallpackung, Wassermoleküle sind hier nicht eingezeichnet.

bilden. Weitere Wassermoleküle befinden sich innerhalb und außerhalb der Hohlräume und hydratisieren die vier TRIMEG-Moleküle individuell: Drei bis fünf $\text{O}_\text{TRIMEG} \cdots \text{O}_\text{W}$ -Wasserstoffbrücken verbinden TRIMEG mit Wasserclustern verschiedener Größen und Formen.

Möglicherweise sind die Strukturen von $\text{DIMEB} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ und $(4\text{TRIMEG}) \cdot 19.3\text{H}_2\text{O}$ Schnapschüsse von hydratisiertem DIMEB und TRIMEG in kaltem Wasser, ähnlich wie es

für Trimethylamin-Decahydrat im kristallinen und flüssigen Zustand beschrieben wurde.^[15] Dies würde Paulings Clathrat-Hydrat-Modell des flüssigen Wassers^[16] und Jeffreys „liquid analogy“ zur Clathrat-Hydratation^[17] entsprechen. Wenn wässrige Lösungen von DIMEB oder TRIMEG aufgewärmt werden, könnten die Hydratwasser-Moleküle mobiler werden und die Makrocyclen flexibler, so dass das Hydratationsnetz zusammenbricht, die Moleküle aggregieren und in der Form von DIMEB-Anhydrat^[8] und TRIMEG · 2 H₂O^[11] kristallisieren (die beiden Wassermoleküle füllen bei Letzterem intermolekulare Hohlräume aus). Da insbesondere dieses Verhalten im Wesentlichen dem hydrophoben Effekt^[18] zugeschrieben werden kann, lassen sich methylierte Cyclodextrine als wohldefinierte, leicht zugängliche Verbindungen verwenden, um diesen Effekt im Detail studieren zu können.

Experimentelles

DIMEB (Cyclolab, Budapest) kristallisierte aus wässriger Lösung (0.3 g mL⁻¹) bei 18 °C als Pentadecahydrat (C_{56,23}H_{97,75}O₃₅ · 15 H₂O), orthorhombisch, Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a = 14.1632(5)$, $b = 20.8278(7)$, $c = 29.2611(10)$ Å, $M_r = 1604.35$, $V = 8631.7(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.214$ g cm⁻³. Ein Kristall von 0.4 × 0.5 × 2.0 mm³ wurde in eine Quarzkapillare eingeschmolzen und 37113 Röntgenreflexe wurden bei Raumtemperatur bis zu einer Auflösung von 0.9 Å mit einem Bruker-AXS-CCD-Flächenzähler unter Verwendung von graphitmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gemessen; semiempirische Absorptionskorrektur mit ψ -Scans ($\mu = 0.11$ mm⁻¹) und Datenreduktion (mit Programmen SAINT^[19] und SHELXTL^[20]) gaben 6760 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden bestimmt (SHELXS-97^[21]) und durch Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden (gegen F^2) verfeinert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop behandelt. Die meisten Wasserstoffatome des β -CD-Gerüsts und der Wassermoleküle konnten in der Differenzelektronendichte lokalisiert und isotrop verfeinert werden – die Lagen der Methyl- und Hydroxywasserstoffatome wurden nach dem „riding model“ berechnet;^[22] an der Glucoseeinheit 2 liegt eine Methylgruppe mit einem Besetzungsfaktor von 0.25 vor (diese Verbindung wurde als Verunreinigung massenspektrometrisch nachgewiesen, Daten nicht gezeigt). Alle 15 Wasserlagen sind voll besetzt. Die Verfeinerung von 1110 Parametern konvergierte bei $R = 0.069$, $wR = 0.177$ für 5725 Daten mit $F^2 > 2\sigma(F^2)$,^[23] max./min. Restelektronendichte 0.32/–0.23 e Å⁻³.

Für die thermische Analyse wurde ein DIMEB · 15 H₂O-Kristall in einem Enraf-Nonius-Heizinstrument montiert, das auf einem Mar-Research-Image-Plate-Flächenzähler installiert war. Dasselbe Diffraktionsmuster mit einem Oszillationsbereich von 5° wurde in Abständen von 10 Grad von 20 °C bis 310 °C mit Cu_{Kα}-Strahlung eines Enraf-Nonius-FR571-Röntgen-generators mit Drehanode aufgenommen. Die Elementarzellenkonstanten wurden mit dem Programm DENZO^[24] bestimmt und zeigten einen Phasenübergang bei 110 °C an (Änderungen der Elementarzellkonstanten b und c auf 17.284 und 38.243 Å); die Zersetzung (Verschwinden der Röntgendiffraktion) trat bei 280 °C ein. Für die DSC-Messungen (DCS = differential scanning calorimetry, Differentialkalorimetrie) wurden 10 mg pulverisiertes DIMEB · 15 H₂O in einer Aluminiumpfanne eingeschlossen und in einem DSC-Gerät der Fa. Netsch Instruments von –100 °C auf 350 °C erhitzt. Ein Phasenübergang erfolgte bei 111 °C und die Zersetzung bei über 280 °C. Abbildung 1 wurde unter Verwendung der Programme MOLSCRIPT^[25] und RASTER3D^[26] gezeichnet, Abbildung 3a, b mit dem Programm SCHAKAL88.^[27]

Eingegangen am 13. September 1999 [Z14005]

- [1] W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 343–361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344–362; W. Saenger in *Inclusion Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol), Academic Press, London, **1984**, S. 231–259.
 [2] P. C. Manor, W. Saenger, *Nature* **1972**, 237, 392–393.

- [3] K. Lindner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1982**, 99, 103–115.
 [4] J. M. MacLennan, J. J. Stezowski, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1980**, 92, 926–932.
 [5] a) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**, S. 309–350; b) W. Saenger, J. Jacob, K. Gessler, T. Steiner, D. Hoffmann, H. Sanbe, K. Koizumi, S. M. Smith, T. Takaha, *Chem. Rev.* **1988**, 98, 1787–1802.
 [6] K. Uekama, T. Irie in *Cyclodextrins and Their Industrial Uses* (Hrsg.: D. Duchêne), Editions de Santé, Paris, **1987**, S. 393–439.
 [7] a) K. Harata, *Supramol. Chem.* **1995**, 5, 231–236; b) T. Steiner, K. Hirayama, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1996**, 296, 69–82.
 [8] T. Steiner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1995**, 275, 73–82.
 [9] T. Steiner, W. Saenger, *Carbohydr. Res.* **1996**, 282, 53–63.
 [10] M. R. Caira, V. J. Griffith, L. R. Nassimbeni, B. van Oudshoorn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 2071–2072.
 [11] T. Steiner, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3628–3632; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3404–3407.
 [12] T. Aree, I. Usón, B. Schulz, G. Reck, H. Hoier, G. M. Sheldrick, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3321–3327.
 [13] T. Aree, W. Saenger, P. Leibnitz, H. Hoier, *Carbohydr. Res.* **1999**, 315, 199–205.
 [14] G. A. Jeffrey in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D., MacNicol, F. Vögtle), Pergamon, Oxford, **1996**, S. 757–788.
 [15] C. Folzer, R. W. Hendricks, A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **1971**, 54, 799–805.
 [16] L. Pauling in *Hydrogen Bonding* (Hrsg.: D. Hadzi), Pergamon Press, New York, **1959**, S. 1–6.
 [17] G. A. Jeffrey, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 344–352.
 [18] C. Tanford, *Protein Sci.* **1997**, 6, 1358–1366.
 [19] Siemens, SAINT, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1996**.
 [20] Siemens, SHELXTL, Version 5.0, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI (USA), **1996**.
 [21] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.
 [22] G. M. Sheldrick, T. R. Schneider in *Methods in Enzymology*, Vol. 277 (Hrsg.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, San Diego, **1997**, S. 319–343.
 [23] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-118694“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
 [24] Z. Otwinowski, W. Minor in *Methods in Enzymology*, Vol. 276 (Hrsg.: C. W. Carter, Jr., R. M. Sweet), Academic Press, San Diego, **1997**, S. 307–326.
 [25] P. J. Kralis, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 946–950.
 [26] D. J. Bacon, W. F. Anderson, *J. Mol. Graphics* **1988**, 6, 219–220; E. A. Merritt, M. E. P. Murphy, *Acta Crystallogr. Sect. D* **1994**, 50, 869–873.
 [27] E. Keller, *J. Appl. Crystallogr.* **1989**, 22, 19–22.