

Aluminiumoxyd (Akt.-St. III—IV) chromatographiert wurde. Es wurden jeweils 25ccm Eluat aufgefangen.

Frakt. 1: Pentan, 93 mg *Cholesten-(2)* (VIII) vom Schmp. 67—68°.

Frakt. 2—4: Pentan, leer

Frakt. 5: Pentan/Benzol (4:1), 15.2 mg *Cholestanol-(3 $\alpha$ )* (IX) vom Schmp. 179°.

Frakt. 6: Pentan/Benzol (1:1), 78.5 mg *Cholestanol-(3 $\alpha$ )* (IX) vom Schmp. 180°.

Frakt. 7: Pentan/Benzol (1:1), 6.7 mg Gemisch von IX und X vom Schmp. 120°.

Frakt. 8: Pentan/Benzol (1:1), 11.3 mg *Cholestanol-(3 $\beta$ )* (X) vom Schmp. 140°.

b) *3 $\alpha$ -Chlor-cholestan* (XI): 533 mg [*Cholestanol-(3 $\beta$ )*]-trichloracetimidat (VII) wurden unter Stickstoff in 20ccm Äther gelöst und *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Nach wenigen Minuten fiel das Hydrochlorid aus, nach 2 Stdn. war die Lösung unter weiterem Einleiten von Chlorwasserstoff wieder klar. Es wurde noch 2 Stdn. unter Rückfluß erwärmt, 50ccm Äther zugefügt, neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Chromatographieren wie oben mit Pentan ergab 320 mg (79% d. Th.) *3 $\alpha$ -Chlor-cholestan* (XI) vom Schmp. 95°. Keine Depression im Gemisch mit authent. Material.

c) *Acetolyse von [A<sup>5</sup>-Cholestanol-(3 $\beta$ )]-trichloracetimidat* (XII): Ausführung wie unter 4a). Nach Abdampfen des Äthers verblieb das *Cholesterin* (XIII) direkt kristallin. Schmp. 146 bis 148° (aus Methanol), Ausb. 346 mg (90% d. Th.).

d) *3 $\beta$ -Chlor-A<sup>5</sup>-cholesten* (XIV): Ausführung wie unter 4b). Chromatographie war nicht notwendig. Nach dem Umkristallisieren aus 3ccm Aceton 362 mg (89% d. Th.) XIV vom Schmp. 95°. Keine Depression im Gemisch mit authent. Material.

## FRIEDRICH CRAMER und WOLFRAM DIETSCHKE

### Über Einschlußverbindungen, XV<sup>1)</sup>

### Spaltung von Racematen mit Cyclodextrinen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Die Bildung von Einschlußverbindungen der Cyclodextrine verläuft stereospezifisch, so daß Racemate teilweise in die Antipoden getrennt werden können; die Aktivierung liegt zwischen 3 und 12%. Innerhalb einer bestimmten sterischen Reihe werden die Verbindungen gleicher absoluter Konfiguration bevorzugt eingeschlossen. Der Temperaturkoeffizient der Aktivierung wird für einen Fall diskutiert.

Einschlußverbindungen bilden sich aus, wenn Moleküle räumlich in geeigneter Weise aneinandergesetzt oder ineinander eingepaßt werden können; die Bindekräfte zwischen den Partnern sind jedoch nur schwach und in der Größenordnung der van-der-Waalschen Kräfte. Es wird daher eine möglichst große Anzahl dieser schwa-

1) a) XIII. Mittel.: F. CRAMER und F. M. HENGLEIN, Chem. Ber. **91**, 308 [1958].

b) XIV. Mittel.: A. LÜTTRINGHAUS, F. CRAMER, H. PRINZBACH und F. M. HENGLEIN, Liebigs Ann. Chem. **613**, 185 [1958].

chen Bindungen benötigt, um die beiden Verbindungspartner zusammenzuhalten. Die Vielzahl dieser streng lokalisierten „Bindungen“ bedingt die räumliche Spezifität der Einschlußverbindungen, und es war zu erwarten, daß die Bildung von Einschlußverbindungen in geeigneten Fällen auch stereospezifisch, möglicherweise sogar „konstellationsspezifisch“ verläuft. Wir berichten hier über Experimente, die diese Spezifitäten beweisen<sup>2)</sup>.

Gleichzeitig und unabhängig konnte in zwei anderen Arbeitskreisen die Stereospezifität von Einschlußverbindungen bewiesen werden. W. SCHLENK jr.<sup>3)</sup> trennte mit (+)- bzw. (-)-Harnstoff-Einschlußgittern Racemate von halogenierten Kohlenwasserstoffen und anderen Verbindungen. Nach POWELL<sup>4)</sup> ordnet sich das *Tri-o-thymotid* beim Kristallisieren infolge einer schwachen Behinderung der freien Drehbarkeit einsinnig zu asymmetr. Rechts- bzw. Linkspropellern, so daß dieses Molekül zur Trennung von Antipoden verwendet werden kann. Schon früher hat SOBOTKA<sup>5)</sup> die Choleinsäuren zur partiellen Spaltung von D- und L-Campher benützt; wir müssen heute die Choleinsäuren ebenfalls zu den Einschlußverbindungen rechnen.

#### 1. DARSTELLUNG DIASTEREOMERER EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

Die Cyclodextrine, deren Konstitution<sup>6)</sup>, Darstellung<sup>1a)</sup> und Fähigkeit zur Bildung von Einschlußverbindungen<sup>7)</sup> gründlich gesichert sind, sind wegen ihres Baues aus Glucoseeinheiten optisch aktive Verbindungen. Dadurch ist hier die Möglichkeit zur Bildung von diastereomeren Einschlußverbindungen gegeben; mit einem beliebigen Racemat läßt sich im Prinzip folgendes Paar von Diastereomeren erhalten:

I [D(+)-Cyclodextrin·(+)-Antipode]

II [D(+)-Cyclodextrin·(-)-Antipode]

Bei der Trennung haben wir stets das Racemat in 5- bis 10fachem stöchiometrischem Überschuß eingesetzt, damit keine quantitative Abscheidung des Racemates eintritt, sondern einer der Antipoden infolge der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der diastereomeren Einschlußverbindungen bevorzugt abgeschieden werden kann. Je geringer der Überschuß des Racemates ist, desto geringer ist auch der Trennungsgrad (vgl. Tab. 1). Theoretisch dürfte beim Mol.-Verhältnis 1:1 keine Akti-

Tab. 1. Abhängigkeit der Aktivierung vom Mol.-Verhältnis Cyclodextrin : Racemat

	Phenylchloroessigsäure- äthylester		o-Chlor-mandelsäure- äthylester		
Mol.-Verhältnis					
β-Dextrin : Racemat	1:1	1:8	2:1	1:8	1:20
[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> d. Gastes	-1.95°	-3.40°	-4.58°	-12.65°	-12.68°
% Aktivierung	1.81	3.15	—	—	—

<sup>2)</sup> Vorl. Mittel.: F. CRAMER, *Angew. Chem.* **64**, 136 [1952]; vgl. auch Diplomarb. W. DIETSCHKE, Univ. Heidelberg 1957.

<sup>3)</sup> W. SCHLENK jr., *Experientia* [Basel] **8**, 337 [1952]; Dtsch. Bundes-Pat. 963516, 1001265, 1002356; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG. (Erf. W. SCHLENK).

<sup>4)</sup> H. M. POWELL, *Nature* [London] **170**, 155 [1952]; A. C. D. NEWMAN und H. M. POWELL, *J. chem. Soc.* [London] **1952**, 3747; D. LAWTON und H. M. POWELL, ebenda **1958**, 2339.

<sup>5)</sup> H. SOBOTKA und A. GOLDBERG, *Biochem. J.* **26**, 905 [1932].

<sup>6)</sup> K. FREUDENBERG und F. CRAMER, *Chem. Ber.* **83**, 296 [1950].

<sup>7)</sup> F. CRAMER und F. M. HENGLEIN, *Chem. Ber.* **90**, 2561 [1957].

vierung eintreten, wenn sich beide Antipoden vollständig abscheiden. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz tritt jedoch hier keine vollständige Verbindungsbildung ein, es bleibt also Racemat übrig, und damit wird eine allerdings geringe Aktivierung erzielt. Die Steigerung des Mol.-Verhältnisses über einen ca. 8fachen Überschuß des Racemates hinaus bringt keine Steigerung der optischen Aktivierung.

Je nach Löslichkeit des Gastes wurde entweder in homogener wäßriger Lösung oder mit zwei Phasen gearbeitet, wobei ggf. eine feste, wasserunlösliche Gastkomponente in Äther gelöst wurde<sup>8)</sup>.

Die gebildete Einschlußverbindung wurde dann in der üblichen Weise<sup>7)</sup> isoliert, durch Lösen in heißem Wasser von 60–70° zerlegt und der Gast durch einen großen Überschuß von Trichloräthylen verdrängt. Das überschüssige Trichloräthylen, in welchem das mit dem Antipoden angereicherte Racemat gelöst ist, wurde abgetrennt und daraus die optisch aktive Substanz isoliert. Tab. 2 gibt die mit  $\beta$ -Dextrin für verschiedene Racemate erhaltenen Aktivierungen wieder. Die Trenneffekte liegen in derselben Größenordnung wie bei der Harnstoffmethode von SCHLENK<sup>3)</sup>; bei ein-

Tab. 2. Aktivierung von Racematen mit  $\beta$ -Dextrin

Racemat	$[\alpha]_D^{25}$ d. Gastes	Lösungs- mittel	$[\alpha]_D^{25}$ d. reinen Antipoden	% Akti- vierung
DL-Mandelsäure-äthylester	–5.90°	CS <sub>2</sub>	180° <sup>9)</sup>	3.32
DL-Phenylchloressigsäure- äthylester	–3.40°	Äthanol	108° <sup>10)</sup>	3.15
DL-Phenylbromessigsäure- äthylester	–0.92°	Äthanol	16° <sup>11)</sup>	5.75
DL-Atrolactinsäure- äthylester	–2.23°	Äthanol	26.7° <sup>12)</sup>	8.35
DL- <i>o</i> -Chlor-mandelsäure- äthylester	–12.65°	Äthanol	— *)	—
DL-Essigsäure-menthylester	–1.42°	Methanol	80° <sup>13)</sup>	1.78
DL-Monochloressigsäure- menthylester	–1.72°	Methanol	78° <sup>13)</sup>	2.21
DL-Menthol	–2.44°	Äthanol	50° <sup>14)</sup>	4.88
DL-Atrolactinsäure	–2.90°	Wasser	52° <sup>15)</sup>	5.57
DL-Zimtsäuredibromid	+7.71°	Äthanol	68° <sup>16)</sup>	11.33
DL-Dibrombernsteinsäure	+12.10°	Äthanol	148° <sup>17)</sup>	8.18
DL-4,4'-Dichlor-benzoin	+4.62°	Essigester	— *)	—
DL-2,2'-Dichlor-benzoin	+1.50°	Essigester	— *)	—
DL-Benzoinmethyläther	+0.79°	Äthanol	94° <sup>18)</sup>	0.84

\*) Drehung des reinen Antipoden unbekannt.

8) Vgl. I. c. 7), Methoden A, B und C, S. 2566.

9) P. WALDEN, Z. physik. Chem. **17**, 708 [1895].

10) A. DARAPSKY, J. prakt. Chem. [2] **99**, 231 [1919].

11) P. WALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 1296 [1895].

12) A. MCKENZIE und G. W. CLOUGH, J. chem. Soc. [London] **97**, 2569 [1910].

13) J. B. COHEN, J. chem. Soc. [London] **99**, 1061 [1911].

14) H. G. RULE und J. SMITH, J. chem. Soc. [London] **127**, 2191 [1925].

15) L. SMITH, J. prakt. Chem. [2] **84**, 740 [1911].

16) E. ERLNMEYER JR., Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 790 [1906].

17) A. MCKENZIE, J. chem. Soc. [London] **101**, 1204 [1912].

18) H. WREN, J. chem. Soc. [London] **95**, 1584 [1909].

maligem Durchgang werden dort ca. 1 % (2-Chlor-octan) bis 12 % (Äpfelsäure-diamylester) Aktivierung beobachtet. Beide Verfahren ergänzen sich, da mit der Cyclodextrinmethode auch ziemlich sperrige Moleküle getrennt werden können. Eine willkürliche Beeinflussung der Richtung der Aktivierung durch Impfkristalle ist bei der Cyclodextrinmethode jedoch nicht möglich, da der asymmetr. Hohlraum bereits vorgebildet ist.

## 2. TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER STERISCHEN SPEZIFITÄT

Bei den meisten Racematen hat die Variation der Temperatur bei der Darstellung der Einschlußverbindungen keinen Einfluß auf den Trennungsgrad, wie aus Tab. 3 entnommen werden kann.

Tab. 3. Abhängigkeit der Aktivierung von der Temperatur

	Phenylchloressigsäure- äthylester		o-Chlor-mandelsäure- äthylester	
	0°	50°	0°	50°
Bildungstemperatur der Einschlußverbindung				
$[\alpha]_D^{25}$ des Gastes	-3.40°	-3.45°	-12.65°	-10.95°
gebildete Einschlußverbindung in g	1.374	0.811	1.186	0.716
Prozentualer Anteil des Gastes in der Einschlußverbindung	3.92	6.75	7.80	11.06

Obwohl bei 50° wesentlich weniger Einschlußverbindung gebildet wird als bei 0°, entsprechend deren exothermem Charakter, ist doch der Trenneffekt in beiden Fällen fast gleich.

Der prozentuale Anteil des Gastes ist nach Tab. 3 bei höherer Temperatur etwas größer. Die Erklärung hierfür könnte sein, daß die Einschlußverbindung außer dem Gast noch wechselnde Mengen Wasser enthält. Es ist anzunehmen, daß der Wassergehalt sich bei höherer Temperatur verringert.

Völlig anders liegen die Verhältnisse bei einigen Estern des Menthols: Hier tritt eine *Umkehrung des Drehsinnes* der eingeschlossenen Komponente bei Erhöhung der Temperatur auf, d. h., es kommt bei erhöhter Temperatur zu einer Umkehrung der

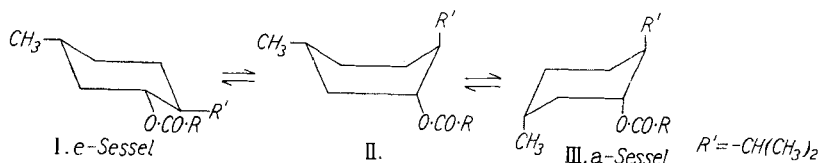
Tab. 4. Aktivierung von Estern des Menthols bei verschiedenen Temperaturen

	Monochloressigsäure- menthylester		Essigsäure-menthylester		
	0°	50°	0°	50°	58°
Bildungstemperatur der Einschlußverbindungen					
$[\alpha]_D^{25}$ des Gastes	-1.72°	+3.74°	-1.42°	0.00°	+1.48°
gebildete Einschlußverbindung in g	1.668	0.687	1.532	1.396	0.540
Prozentualer Anteil des Gastes in der Einschlußverbindung	9.92	8.32	8.37	12.00	14.72
% Aktivierung	2.21	4.80	1.78	—	1.85

relativen Löslichkeiten bzw. Bildungsgeschwindigkeiten der diastereomeren Einschlußverbindungen. Im Falle des Essigsäure-menthylesters liegt der Umkehrpunkt

etwa bei 50°; hier ist der Unterschied der Löslichkeiten Null, es findet keine Aktivierung statt.

Eine plausible Erklärung für dieses Verhalten ist eine *Konstellationsänderung* des Menthylrestes bei erhöhter Temperatur. Der normale Sessel (I) des all-aequatorialen Menthols geht bei Zufuhr thermischer Energie über die Wanne II in den Sessel III des all-axialen Menthols über<sup>19)</sup>. Der Energieunterschied zwischen e-Sessel und Wanne liegt bei 7–10 kcal, zwischen e-Sessel und a-Sessel beträgt er etwa 2 kcal. Außerdem ist die Bildung von Einschlußverbindungen der Cyclodextrine mit ca. 3–8 kcal exotherm<sup>20)</sup>, so daß allein durch die Verbindungsbildung Konstellationsänderungen bewirkt werden können, mindestens von bestimmten Temperaturen an. Die energiereicheren Konstellationen II und III des Menthols sind in ihrer Raum-



erfüllung vom normalen Menthol naturgemäß verschieden. Wenn sie im Gleichgewicht bei erhöhter Temperatur einen wesentlichen Anteil bilden, kann sich daher der Einschlußmechanismus umkehren, so daß nun gerade der andere Antipode bevorzugt eingeschlossen wird. Aus diesen Ergebnissen darf man schließen, daß die *Bildung von Einschlußverbindungen* in geeigneten Fällen *konstellationsspezifisch* ist.

### 3. ZUORDNUNG ZU STERISCHEN REIHEN MIT EINSCHLUSSVERBINDUNGEN

Überblickt man die bis jetzt über Einschlußverbindungen aktivierten Racemate, so fällt auf, daß die Antipoden der selben sterischen Reihe (soweit sie bis jetzt zugeordnet wurden) angereichert bzw. bevorzugt ausgefällt werden.

Tab. 5. Konfigurationszuordnung mit Einschlußverbindungen

Drehsinn des aktivierten Gastes	Sterische Zugehörigkeit des entsprechenden Antipoden
—	D(—)-Mandelsäure-äthylester
—	D(—)-Phenylchloroessigsäure-äthylester
—	D(—)-Phenylbromessigsäure-äthylester
—	D(—)-Atrolactinsäure
+	D(+)-Zimtsäuredibromid
+	D(+)-Dibrombernsteinsäure

Das Versuchsmaterial ist hier natürlich noch zu gering, um eine allgemein gültige Regel aufzustellen; wahrscheinlich müssen die Verbindungen verwandten chemischen Verbindungsklassen angehören, um mit einiger Sicherheit konfiguratativ zugeordnet werden zu können, ähnlich wie dies bei den verschiedenen Drehungsregeln der Fall

<sup>19)</sup> Vgl. W. KLYNE in „Progress in Stereochemistry“ I, S. 38ff., Butterworths Scientific Publ., London 1954.

<sup>20)</sup> Dissertat. F. M. HENGLEIN, Univ. Heidelberg 1957.

ist, die nur innerhalb einer Verbindungsklasse anwendbar sind. Analoge Zusammenhänge hat W. SCHLENK<sup>21)</sup> für die Harnstoffaddukte aufgedeckt.

Inzwischen konnten wir asymmetrische, durch Cyclodextrin katalysierte Reaktionen ausführen<sup>22)</sup>, worüber in einer folgenden Mitteilung berichtet werden wird.

Die Arbeit wurde in großzügiger Weise von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und der ROCKEFELLER-STIFTUNG, New York, unterstützt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Phenylchloroessigsäure-äthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 2 ccm des *Esters* hinzugefügt. Die Mischung wurde 1 Stde. bei 0° gerührt, dann wurde abgesaugt, 2 mal mit je 5 ccm Aceton und 3 mal mit je 5 ccm Äther gewaschen. Die Einschlußverbindung wurde an der Luft getrocknet (1.373 g). Dann wurde bei 60° in 100 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Trichloräthylen versetzt. Die Mischung wurde 1 Stde. bei 0° gerührt, die ausgefallene Trichloräthylen- $\beta$ -Dextrin-Einschlußverbindung wurde abgesaugt, mit 5 ccm Trichloräthylen gewaschen, das Trichloräthylen abgetrennt und die wäbr. Phase einmal mit 10 ccm Trichloräthylen extrahiert. Die vereinigten Trichloräthylenlösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bei 60–70° i. Vak. abgedampft und die zurückbleibende Substanz isoliert. Eingeschlossener Ester 0.054 g,  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.06 \cdot 3.046 / 0.054 = -3.40^\circ$  (in Äthanol), entspr. 3.15 % Aktivierung.

Die folgenden Versuche wurden entsprechend ausgeführt.

2. *Phenylbromoessigsäure-äthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 2.0 ccm Ester, 1 Stde. bei 0°. 1.367 g Einschlußverb., Lösungstemp. der Einschlußverb. 70°, eingeschl. 0.205 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.06 \cdot 3.146 / 1 \cdot 0.205 = -0.92^\circ$  (in Äthanol), entspr. 5.75 % Aktivierung.

3. *Mandelsäure-äthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 3.0 ccm Ester, 4 Stdn. bei 0°. 0.757 g Einschlußverb., Lösungstemp. 50°, eingeschl. 0.096 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.275 \cdot 2.085 / 1 \cdot 0.096 = -5.90^\circ$  (in Schwefelkohlenstoff), entspr. 3.32 % Aktivierung.

4. *Atrolactinsäure-äthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 2.0 ccm Ester, 2 Stdn. bei 0°. 1.365 g Einschlußverb., Lösungstemp. 50°, eingeschl. 0.152 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.108 \cdot 3.14 / 1 \cdot 0.152 = -2.23^\circ$  (in Äthanol), entspr. 8.35 % Aktivierung.

5. *o-Chlor-mandelsäure-äthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 2.0 ccm Ester, 1 Stde. bei 0°. 1.186 g Einschlußverb., Lösungstemp. 60°, eingeschl. 0.092 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.378 \cdot 3.09 / 1 \cdot 0.092 = -12.65^\circ$  (in Äthanol).

6. *Essigsäure-menthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 1.5 ccm Ester, 1 Stde. bei 0°. 1.532 g Einschlußverb., Lösungstemp. 70°, eingeschl. 0.128 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.058 \cdot 3.14 / 1 \cdot 0.128 = -1.42^\circ$  (in Methanol), entspr. 1.78 % Aktivierung.

7. *Monochloroessigsäure-menthylester*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 1.5 ccm Ester, 1 Stde. bei 0°. 1.668 g Einschlußverb., Lösungstemp. 65°, eingeschl. 0.165 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.09 \cdot 3.157 / 1 \cdot 0.165 = 1.72^\circ$  (in Methanol), entspr. 2.21 % Aktivierung.

8. *4,4'-Dichlor-benzoin*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin, 1.11 g 4,4'-Dichlor-benzoin (3fach molarer Überschuß). Die Mischung erwärmte man auf 70°, wobei das 4,4'-Dichlor-benzoin schmolz, und ließ unter Rühren auf 20° abkühlen. 0.852 g Einschlußverb., Lösungstemp. 45°, eingeschl. 0.066 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+0.102 \cdot 3 / 1 \cdot 0.066 = +4.62^\circ$  (in Essigester).

<sup>21)</sup> W. SCHLENK jr., Int. Kongr. f. reine u. angew. Chemie Zürich, Vortrag 23. 7. 1955.

<sup>22)</sup> F. CRAMER und W. DIETSCH, Chem. and Ind. 1958, 892.

9. *2,2'-Dichlor-benzoin*: Analog der 4,4'-Verbindung. 1.380 g Einschlußverb., Lösungstemp. 55°, eingeschl. 0.200 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+0.06 \cdot 5/1 \cdot 0.200 = +1.50^\circ$  (in Essigester).

10. *Benzoinmethylläther*: Analog zum 4,4'-Dichlor-benzoin, nur wurde hier nach Abkühlen auf 20° noch einige Zeit bei 0° gerührt. 1.528 g Einschlußverb., Lösungstemp. 45°, eingeschl. 0.229 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+0.036 \cdot 5/1 \cdot 0.229 = +0.79^\circ$  (in Äthanol), entspr. 0.84 % Aktivierung.

11. *Zimtsäuredibromid*: 1.5 g  $\beta$ -Dextrin wurden in 100 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 2.05 g Dibromid (5fach molarer Überschuß) in 50 ccm Äther  $7\frac{1}{2}$  Stdn. bei 0° gelegentlich geschüttelt. 1.359 g Einschlußverb., Lösungstemp. 70°. Zur Isolierung des Gastes wurde Trichloräthylen in Mischung 1:1 mit Essigester verwendet; eingeschl. 0.062 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+0.158 \cdot 3/1 \cdot 0.062 = +7.71^\circ$  (in Äthanol), entspr. 11.33 % Aktivierung.

12. *Menthol*: Die  $\beta$ -Dextrinlösung wurde mit einer Lösung von 0.62 g Menthol (3fach molarer Überschuß) in 10 ccm Äther unter Eiskühlung mehrfach geschüttelt, sodann 24 Stdn. im Eisschrank stehengelassen. 1.166 g Einschlußverb., Lösungstemp. 55°, eingeschl. 0.084 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.066 \cdot 3.093/1 \cdot 0.084 = -2.44^\circ$  (in Äthanol), entspr. 4.88 % Aktivierung.

13. *Dibrombernsteinsäure*: In einer Lösung von 1.5 g  $\beta$ -Dextrin in 60 ccm Wasser wurden 1.8 g (5fach molarer Überschuß) der Säure gelöst und noch 10 ccm Äther zugegeben. Das Ganze wurde  $5\frac{1}{2}$  Stdn. bei 0° gelegentlich geschüttelt. 1.009 g Einschlußverb., Lösungstemp. 40°.

Die Einschlußverb. wurde in 50 ccm Wasser gelöst. Statt reinem Trichloräthylen wurde dieses in Mischung 1:1 mit Essigester verwendet; eingeschl. 0.050 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+0.200 \cdot 3/1 \cdot 0.050 = +12.10^\circ$  (in Äthanol), entspr. 8.18 % Aktivierung.

14. *Atrolactinsäure*: In einer Lösung von 1.5 g  $\beta$ -Dextrin in 100 ccm Wasser wurden 1.1 g (5fach molarer Überschuß) Atrolactinsäure gelöst und noch 5 ccm Äther zugegeben. Die Lösung wurde  $3\frac{1}{2}$  Stdn. bei 0° gelegentlich geschüttelt. 1.182 g Einschlußverb., Lösungstemp. 45°. Aufbereitung der Einschlußverb. wie bei Dibrombernsteinsäure; eingeschl. 0.073 g;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-0.07 \cdot 3/1 \cdot 0.073 = -2.90^\circ$  (in Wasser), entspr. 5.57 % Aktivierung.

FRIEDRICH CRAMER, HANS OTTERBACH  
und HERMANN SPRINGMANN

## Eine Synthese der 6-Desoxy-6-amino-glucose

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Glucoside lassen sich ohne Maskierung der sek. Hydroxyle mit 1 Mol. Tosyl- (bzw. Mesyl)-chlorid direkt in die entsprechenden 6-Tosyl- (bzw. Mesyl)-Derivate überführen, die mit Ammoniak zu den 6-Amino-, mit Natriumazid zu den 6-Azido-Derivaten reagieren. Letztere können zu den 6-Amino-Derivaten reduziert werden, in denen sich die Glucosidbindung jedoch nur schwer spalten läßt. Durch saure Hydrolyse der Monoaceton-6-acetylamino-glucose erhält man die 6-Amino-glucose in Form ihres Acetylderivates.

Unter den Aminoglucosen ist die *2-Desoxy-2-amino-glucose* die in der Natur am weitesten verbreitete; eine allgemein anwendbare Synthese dieses und anderer 2-Aminozucker ist von R. KUHN<sup>1)</sup> beschrieben worden. Die *3-Desoxy-3-amino-*