

Wolfgang Voelter¹⁾, Ernst Bayer, Ruth Records, Edward Bunnenberg und Carl Djerassi

Untersuchungen mit optischer Rotationsdispersion, CXIV²⁾

Molybdat-Polyalkohol-Komplexe³⁾

Aus dem Department of Chemistry, Stanford University, California/USA, und dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 3. September 1968)

■
Polykohole zeigen als Molybdat-Komplexe bei pH 5 oder / und pH 2.5 im Wellenlängenbereich 200–350 nm 3–4 Circular dichroismus-Banden. Es wird gezeigt, daß im genannten pH-Bereich verschiedene Komplextypen möglich sind. Bei einer Reihe von Polyolen treten jeweils vier charakteristische Cotton-Effekte auf, wenn bei D-Hexiten die Hydroxylgruppen an den C-Atomen 5, 4 und 3 *arabo*-Konfiguration besitzen. Circular dichroismus-Spektren von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen eignen sich hervorragend zur Charakterisierung von optisch aktiven Polyolen.

■
In einer vorangehenden Mitteilung²⁾ hatten wir über den Circular dichroismus von Pyranose-Molybdat-Komplexen berichtet und die Bedeutung dieser Schwermetallverbindungen für die Strukturuntersuchungen in der Kohlenhydratchemie demonstriert. In dieser Publikation soll über die Circular dichroismus-Spektren von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen mitgeteilt werden, ein Gebiet, das bisher praktisch nicht bearbeitet wurde. Verschiedene Gründe veranlaßten uns zu diesen Untersuchungen.

1. Die im allgemeinen in organischen Laboratorien angewandten Untersuchungsmethoden wie IR⁴⁾, UV⁴⁾, Massenspektroskopie⁵⁾ oder Kernresonanz können nach bisherigen Kenntnissen nur begrenzte Aussagen über die verschiedenen Stereoisomeren von Polyhydroxyverbindungen machen.

2. Eine empfindliche, spektroskopische Nachweismethode für Polyole könnte für den Naturstoffchemiker von Nutzen sein, besonders dann, wenn nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

3. Polyalkoholreste sind potentielle Komplexbildner für den Cofaktor Molybdän in Molybdän-Enzymen^{4,6)}.

Die Komplexbildung zwischen Molybdat und dem Polyalkohol Mannit (7) wurde schon im Jahre 1891 von Gernez⁷⁾ entdeckt. Da die spezifische Rotation $[\alpha]_D$ von Polyalkoholen oft

¹⁾ Unterstützt durch ein Forschungsstipendium der NATO (1967–1968) und der Dr. Carl Duisberg-Stiftung (1968).

²⁾ CXIII. Mitteil.: W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, Liebigs Ann. Chem. 718, 238 (1968).

³⁾ Der National Science Foundation (Grant Nr. GP-7432) und den National Institutes of Health (Grant Nr. GM-12173) danken wir für finanzielle Unterstützung.

⁴⁾ W. Voelter, Dissertat., Univ. Tübingen 1966.

⁵⁾ Untersuchungen werden in diesem Laboratorium eben durchgeführt.

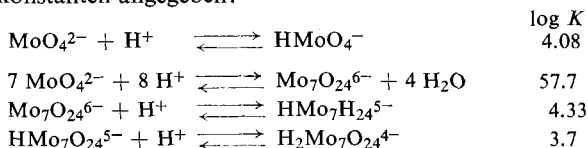
⁶⁾ E. Bayer und W. Voelter, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] 113, 632 (1966).

⁷⁾ D. Gernez, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 112, 1360 (1891).

nur 1–2° beträgt, wird zur besseren Charakterisierung dieser Verbindungen oft die spezifische Rotation in saurer Molybdatlösung angegeben^{8,9}. Erst in kürzester Zeit jedoch wurde versucht, durch polarimetrische Messungen mit monochromatischem Licht die Struktur dieser Schwermetallverbindungen aufzuklären^{4,10,11,12}. Zur Lösung stereochemischer Probleme hat die Untersuchungsmethode der Rotationsdispersion¹³ bzw. des Circular dichroismus¹⁴ einen wesentlichen Beitrag geleistet. Wir durften daher von den Circular dichroismus-Spektren der Polyol-Molybdat-Komplexe mehr an Information erwarten als von den bisher durchgeführten Drehwertmessungen mit monochromatischem NaD-Licht.

a) Molybdat-Ionen-Spezies und deren Komplexbildungsvermögen

Die Polymerisationsreaktion von monomerem Molybdat wurde durch potentiometrische Titrations, Leitfähigkeitsmessungen, kryoskopische Untersuchungen, Ionenaustausch, Lichtabsorptionsspektren oder durch Dialysen- und Diffusionsversuche zu klären versucht. Eine Untersuchung mit der Ultrazentrifuge und Raman-Spektroskopie von *Aveston et al.*¹⁵ gibt zugleich einen guten Überblick über die Literatur. Von *Sasaki et al.*¹⁶ werden folgende Reaktionsgleichungen mit Gleichgewichtskonstanten angegeben:



Nach allen unseren bisherigen Erfahrungen^{2,4,10} ist eine Reaktion von monomerem Molybdat mit Pyranosen am wahrscheinlichsten, da die dichroitischen Amplituden der Komplexe bei pH 5.5 maximal sind und die *Job*-Kurven ein Komplexverhältnis von Molybdat/Zucker wie 1 : 1 oder sogar 1 : 2 liefern^{2,17}.

Im Wellenlängenbereich 200–350 nm zeigen die Polyalkohol-Molybdat-Komplexe 3–4 CD-Banden. In den Abbildungen 1–3 ist die pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden der Banden 1–3 einiger Polyol-Molybdat-Komplexe dargestellt. Bande 1 (Abbild. 1) hat bei allen untersuchten Polyalkoholen ein Maximum bei pH 5. Das pH-Maximum der dichroitischen Banden 2 und 3 liegt entweder zwischen pH 2 und 3 oder um pH 4.5. Daraus folgt, daß monomeres und polymeres Molybdat als komplexbildende Ionen für Polyalkohole in Frage kommen. Mit Sicherheit kann jedoch angenommen werden, daß bei pH-Werten <5 oligomere Molybdat-Ionen mit der Polyhydroxyverbindung reagieren. Maximale Intensität der dichroitischen Bande 1 bei pH 5, dagegen maximale Intensität der Banden 2, 3 und 4 bei pH 2 von vielen Polyol-

⁸) N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3880 (1950).

⁹) N. K. Richtmyer und C. S. Hudson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2249 (1951).

¹⁰) E. Bayer und W. Voelter, Liebigs Ann. chem. **696**, 194 (1966).

¹¹) J. T. Spence und J. Tocatlian, J. Amer. chem. Soc. **83**, 816 (1961).

¹²) E. J. Bourne, D. H. Hutson und H. Weigel, J. chem. Soc. [London] **1961**, 35.

¹³) C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, McGraw Hill, New York 1960.

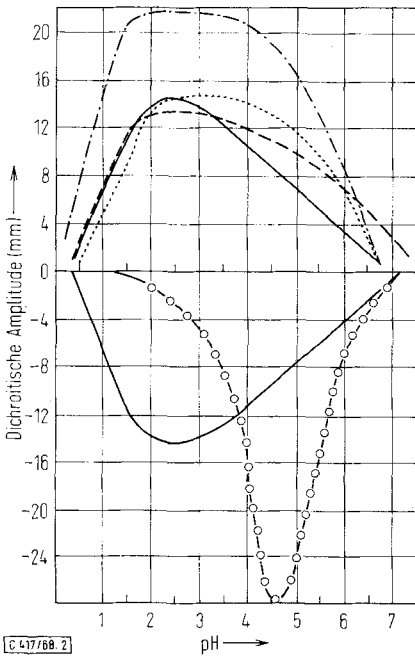
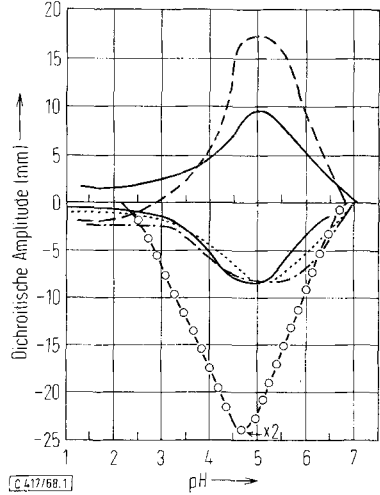
¹⁴) P. Crabbé, Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry, Holden-Day, San Francisco, London, Amsterdam 1965.

¹⁵) J. Aveston, E. W. Anacker und J. S. Johnson, Inorg. Chem. **3**, 735 (1964).

¹⁶) Y. Sasaki, I. Lindqvist und L. G. Sillén, J. inorg. nuclear Chem. **9**, 93 (1959).

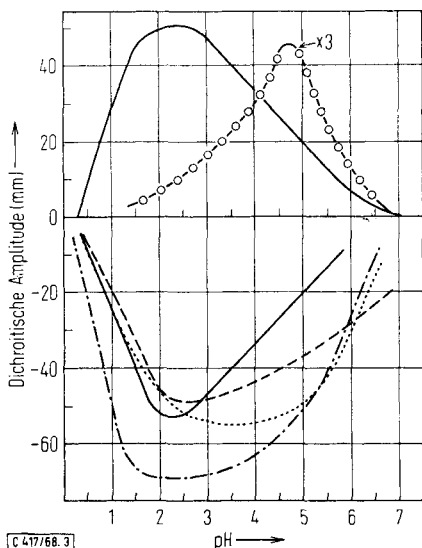
¹⁷) L. Velluz und M. Legrand, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **263**, 1429 (1966), untersuchten den Circular dichroismus von nur einem Polyalkohol-Molybdat-Komplex (Sorbit).

Abbild. 1. pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen (Bandenmaxima um 325 nm). --- D-Sorbit, Schulter bzw. Bande bei 325–327 nm, positiv und negativ; — D-Arabit, negativ, L-Arabit, positiv, Banden bei 324–326 nm; ····· 2-Desoxy-D-sorbit, Bande bei 323 bis 326 nm, negativ; - - - D-Mannit, Bande bei 325–328 nm, negativ; -o-o- 2-Desoxy-D-galaktit, Schulter bei 325 nm, negativ, Kurve auf die Hälfte reduziert



Abbild. 2. pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen (Bandenmaxima bei 270–280 nm). --- D-Sorbit, Bande bei 271–276 nm, positiv; — D-Arabit, positiv, L-Arabit, negativ, Banden bei 269–271 nm; ····· 2-Desoxy-D-sorbit, Bande bei 270–272 nm, positiv; - - - D-Mannit, Bande bei 270–273 nm, positiv; -o-o- 2-Desoxy-D-galaktit, Bande bei 275–278 nm, negativ

Molybdat-Komplexen kann wohl am besten mit der Annahme erklärt werden, daß in den pH-Bereichen 5 und 2 verschiedene Komplexe stabil sind. Es besteht die Möglichkeit, daß sich diese beiden Komplexe sowohl durch verschiedene Molybdat-Ionen als auch durch verschiedene Beanspruchung von Hydroxylgruppen im Polyol-Liganden unterscheiden. In einer früheren Mitteilung¹⁰⁾ hatten wir die pH-Abhängigkeit des Drehwertes α von D-Arabit-Molybdat-Lösungen bestimmt; als plausible Er-



Abbild. 3. pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen (Bandenmaxima bei 240 nm). --- D-Sorbit, Bande bei 236–239 nm, negativ; — D-Arabit, negativ, L-Arabit, positiv, Banden bei 235–239 nm; ····· 2-Desoxy-D-sorbit, Bande bei 236–240 nm, negativ; - · - · D-Mannit, Bande bei 236–239 nm, negativ; - o - o - 2-Desoxy-D-galaktit, Bande bei 238–240 nm, positiv, Kurve auf ein Drittel reduziert

klärung für das Auftreten einer Schulter bei pH 5 und eines Maximums bei pH 2 hatten wir schon damals die Bildung verschiedener Schwermetallverbindungen bei diesen pH-Werten angenommen.

Eine Reaktion von Polyalkoholen mit dem monomeren, bei pH-Werten >7 stabilen Molybdat-Ion (MoO_4^{2-}) kann auf Grund des in den Abbildungen 1–3 dargestellten Verlaufes der pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden ausgeschlossen werden.

b) Zum Komplexverhältnis der Polyalkohol-Molybdat-Verbindungen

Das Komplexverhältnis von Polyalkohol-Molybdat-Verbindungen ist von verschiedenen Autoren bereits polarimetrisch mit monochromatischem Na_D -Licht bestimmt worden¹²⁾. *Job*-Kurven bei der Wellenlänge des Cotton-Effekt-Maximums zu bestimmen ist aus mehreren Gründen jedoch wesentlich zuverlässiger:

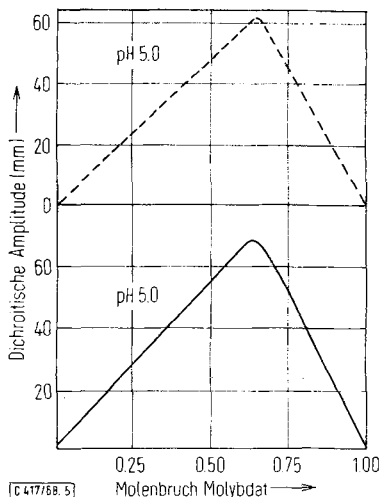
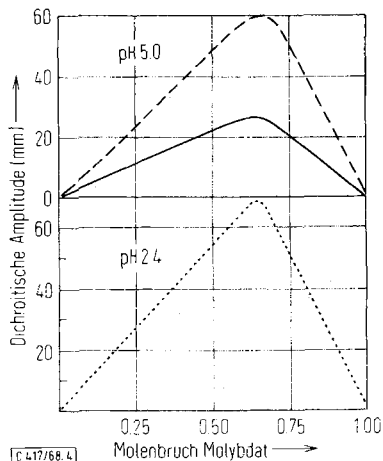
1. Bei schwachen Komplexen wird die *Job*-Kurve nicht durch den ungebundenen, optisch aktiven Liganden beeinflusst, sofern sich die Cotton-Effekte von Komplex und Ligand nicht überlagern.

2. Bilden Ligand und Metall-Ion verschiedene Komplexe, dann liegen die Cotton-Effekt-Maxima oft bei verschiedenen Wellenlängen; durch Aufnahme der *Job*-Kurven im Wellenlängenbereich verschiedener Cotton-Effekt-Maxima kann dann das Komplexverhältnis beider Spezies bestimmt werden.

3. Die Methode des Circular dichroismus übertrifft aus apparativen und physikalischen Gründen die der Drehwertbestimmung mit Na_D -Licht weit durch größere Empfindlichkeit¹⁷⁾.

In den Abbildungen 4 und 5 sind *Job*-Kurven von L-Arabit- und D-Mannit-Molybdat-Verbindungen dargestellt. Das pH-Maximum der Bande 1 ($\lambda = 324–326$ nm) von L-Arabit liegt bei pH 5. Daher wurde die *Job*-Kurve für diese Bande bei pH 5 auf-

Abbild. 4. Circulardichroitische Bestimmung des Komplexverhältnisses von L-Arabit-Molybdat-Komplexen nach der Methode von Job. --- Job-Kurve der dichroitischen Bande bei 325–326 nm, pH 5, Schichtdicke der Meßzelle 5 mm; — Job-Kurve der dichroitischen Bande bei 235–238 nm, pH 5, Schichtdicke der Meßzelle 0.1 mm; Job-Kurve der dichroitischen Bande bei 235–238 nm, pH 2.4, Schichtdicke der Meßzelle 0.1 mm



Abbild. 5. Circulardichroitische Bestimmung des Komplexverhältnisses von D-Mannit-Molybdat-Komplexen nach der Methode von Job. --- Job-Kurve der dichroitischen Bande bei 325–327 nm, pH 5, Schichtdicke der Meßzelle 5 mm; — Job-Kurve der dichroitischen Bande bei 238–240 nm, pH 5, Schichtdicke der Meßzelle 0.1 mm

genommen. Das Ergebnis ist ein Verhältnis von Molybdat/L-Arabit = 2:1 (vgl. Abbild. 4, pH 5 ---). Dasselbe Verhältnis zeigt die Job-Kurve der Bande 3 ($\lambda = 235-238$ nm) sowohl bei pH 5 als auch bei pH 2.4 ([\odot]-Maximum, vgl. Abbild. 4).

Molybdat-Mannit-Komplexe vom Verhältnis 2:1 beweisen auch die Job-Kurven der Abbild. 5. Bei pH 5 liefern die dichroitischen Banden bei 325–327 nm (Bande 1, [\odot]-Maximum bei pH 5, Abbild. 5 ---) und die dichroitischen Banden bei 238 bis 240 nm (Bande 3, [\odot]-Maximum bei pH 2.4 (s. Abb. 3), Abb. 5 —) dasselbe Resultat. Auf Grund der Komplexverhältnisse kann daher bei den von uns untersuchten Polyalkohol-Molybdat-Verbindungen nicht zwischen verschiedenen Spezies unterschieden werden. Die unterschiedliche pH-Abhängigkeit verschiedener CD-Banden gleicher Polyol-Molybdat-Lösungen sind jedoch ein starker Hinweis, daß verschiedene Komplexformen möglich sind.

c) Diskussion der Circular dichroismus-Spektren

Die ORD- und CD-Spektren von Zuckern und Polyalkoholen sind wenig charakteristisch. Die ORD-Spektren dieser beiden Verbindungsklassen sind bis 190 nm „normale“ Rotationsdispersionskurven¹⁸⁾ und sind daher in ihrer Aussagekraft beschränkt. Im Polyalkohol-Molybdat-Komplex werden durch d-Elektronenanregung des Metalls im Wellenlängenbereich 200–350 nm 3–4 (Banden 1–4) charakteristische Cotton-Effekte verursacht (Tab. und Abbildungen 6–18).

$[\Theta]_{\max}$ -Werte und Wellenlängen von Cotton-Effekten von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen bei pH 2.5 und 5

Verbindung	Formel-Nr. (Abbild.-Nr.)	pH	$\lambda(\text{CD})$ in nm ($[\Theta]$) ^{a, b)}			
			Bande 1 ^{c)} ($[\Theta]$ 10 ⁻³)	Bande 2 ^{c)} ($[\Theta]$ 10 ⁻⁴)	Bande 3 ^{c)} ($[\Theta]$ 10 ⁻⁴)	Bande 4 ^{c, d)} ($[\Theta]$ 10 ⁻⁴)
L-Threit	1 (6)	2.4	? (+)	264 (+0.07)	235 (-0.13)	212 (+0.47)
		5.1	308 ^s (+3.2)	276 (+1.25)	239 (-5.62)	211 (+2.84)
D-Arabit	2 (7, 8)	1.8	326 (-0.09)	269 (+0.91)	234 (-3.30)	204 (+3.70)
		4.7	322 (-0.61)	270 (+0.52)	238 (-1.32)	210 (+0.66)
L-Arabit	3 (7, 8)	1.7	325 (+0.10)	268 (-0.89)	235 (+3.19)	203 (-3.63)
		4.9	323 (+0.59)	269 (-0.50)	239 (+1.32)	210 (-0.73)
D-Sorbit	4 (9)	2.4	326 (-0.05)	269 (+0.79)	236 (-3.50)	204 (+4.22)
		4.8	325 ^s (+1.14)	272 (+0.66)	237 (-2.47)	208 (+1.39)
2-Desoxy-D-sorbit	5 (10)	2.5	326 (-0.11)	271 (+1.0)	237 (-3.8)	205 (+5.7)
		5.1	322 (-0.58)	270 (+0.79)	240 (-3.4)	205 (+3.3)
6-Desoxy-D-sorbit	6 (11)	2.5	329 (-0.14)	268 (+0.79)	236 (-3.04)	207 (+1.32)
		5.0	316 (-1.25) 288 (-1.19)	254 (+0.53)	221 (-0.79)	? (+)
D-Mannit	7 (12)	2.5	325 (-0.15)	272 (+1.49)	238 (-4.45)	203 (+5.88)
		5.2	325 (-0.58)	272 (+0.79)	239 (-3.34)	205 (+1.63)
D-Rhamnit	8 (13)	2.5	330 (-0.13)	270 (+1.19)	236 (-4.28)	205 (+3.02)
		5.0	324 (-1.19)	270 (+0.79)	237 (-3.50)	? (+)
1-Desoxy-D-galaktit	9 (14)	2.4	? (+)	268 (+1.12)	236 (-3.83)	205 (+2.55)
		5.2	? (+)	285 (+0.11)		
2-Desoxy-D-galaktit	10 (15)	2.6	? (-)	277 (-0.13)	237 (+1.72)	212 (-0.40)
		4.7	305 ^s (-5.13)	278 (-1.87)	240 (+9.5)	212 (-4.16)
D-Altrit	11 (16)	2.5	? (-)	288 (-0.1)	234 (+0.79)	? (-)
		5.0	326 (+0.25)	270 (-1.45)	242 (+7.13)	215 (-1.18)
1-Desoxy-D-altrit	12 (17)	2.4	? (-)	272 (-0.53)	232 (+1.39)	? (-)
		4.9	326 (+0.7)	271 (-0.86)	243 (+2.38)	207 (-0.66)
2-Desoxy-D-allit	13 (18)	2.4	324 (-0.17)	272 (+0.59)	237 (-3.04)	205 (+2.01)
		5.0	320 (-1.48)	272 (+0.76)	241 (-5.28)	212 (+0.26)

a) Die $[\Theta]$ -Werte sind in Grad · Mol⁻¹ · cm² ausgedrückt und beziehen sich auf die Polyalkoholkonzentrationen der Lösungen.

b) s bedeutet Schulter.

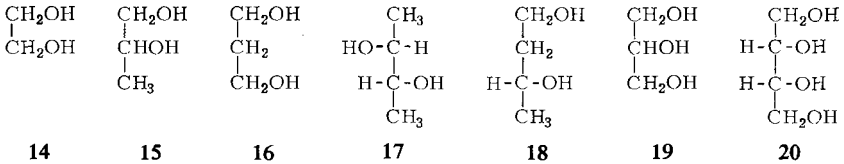
c) Die Zahlen 1–4 sind in den Abbildungen 6–18 in Kreisen angegeben.

d) Die Werte für Bande 4 liegen im Bereich größerer Fehlergrenzen.

Die Maxima der Banden 1–4 sämtlicher Polyol-Molybdat-Komplexe liegen innerhalb relativ enger Wellenlängenbereiche; die Banden 1 bei 320–325 nm, die Banden 2 bei 260–280 nm, die Banden 3 bei 235–245 nm und die Banden 4 bei 205–215 nm. Benachbarte Banden haben im allgemeinen entgegengesetzte Vorzeichen. In einigen Fällen ist jedoch Bande 1 nur als Schulter von Bande 2 angedeutet (z. B. L-Threit (1), D-Sorbit (4)), sie kann aber auch ganz fehlen. Die Intensitäten der Banden 1 sind größenordnungsmäßig um eine Zehnerpotenz geringer als die der Banden 3–4. Die Banden 3 sind ausnahmslos intensiver als die Banden 2.

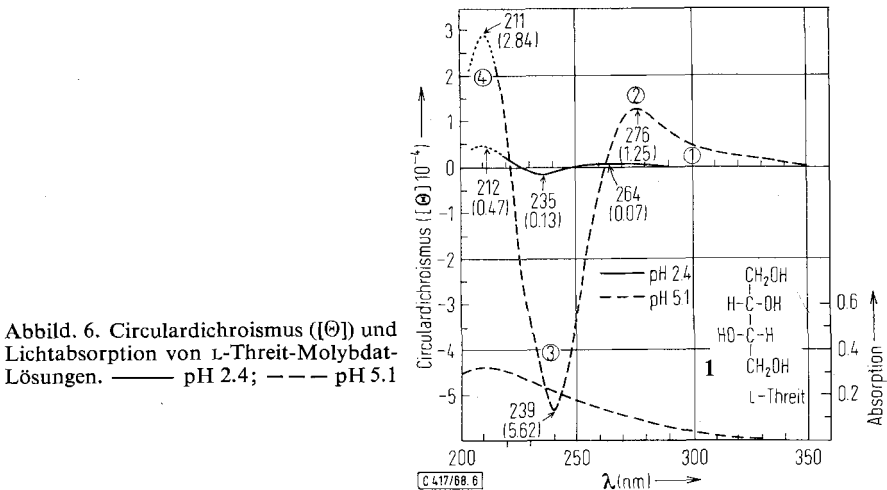
18) N. Pace, C. Tanford und E. A. Davidson, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3160 (1964).

Durch potentiometrische Titrations und elektrophoretische Untersuchungen 4,10,12,19) konnte wiederholt nachgewiesen werden, daß weder Glykol (14), Propandiol-(1.2) (15), Propandiol-(1.3) (16), Butandiol-(2.3) (17), Butandiol-(1.3) (18) noch Glycerin (19) Chelatbildner für Molybdat sind.



L-Threit (1) und Erythrit (20) sind die ersten polyfunktionellen Alkohole mit einer zur Komplexbildung geeigneten Ligandenanordnung. Mit der wesentlich empfindlicheren Methode des Circulardichroismus konnte dies am Beispiel von 1 erneut bestätigt werden.

D-Butandiol-(2.3) (17)-Molybdatlösungen zeigen hingegen zwischen pH 3–5 keine nachweisbaren Cotton-Effekte.

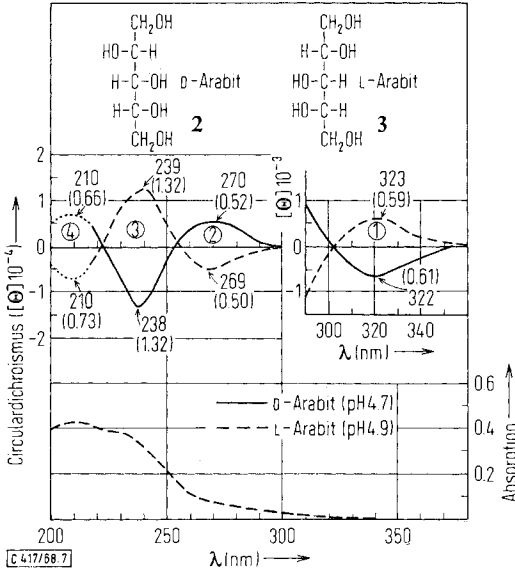


Abbild. 6. Circulardichroismus ([θ]) und Lichtabsorption von L-Threit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.4; --- pH 5.1

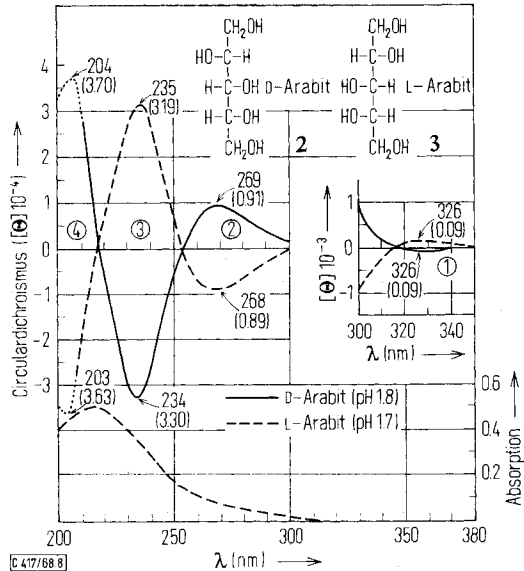
Bei L-Threit-Molybdat-Lösungen (Abbild. 6) konnten wir bei pH 5 drei intensive Banden messen. Cotton-Effekt 1 ist nur als Schulter angedeutet. Auf Grund von Circulardichroismus-Messungen bildet L-Threit bei pH 2.4 praktisch keinen Molybdatkomplex mehr (Abbild. 6, Tab.).

In den Abbildungen 7 und 8 sind die Circulardichroismus-Spektren von D-Arabit (2) und L-Arabit (3) dargestellt. Außer Bande 1 sind alle anderen Cotton-Effekte (3–4) bei pH 1.8 intensiver. Dieses Beispiel soll demonstrieren, daß D- und L-Polyole als Molybdatkomplexe spiegelbildliche Kurvenbilder liefern.

19) H. Weigel, *Advances Carbohydrate Chem.* **18**, 61 (1963).



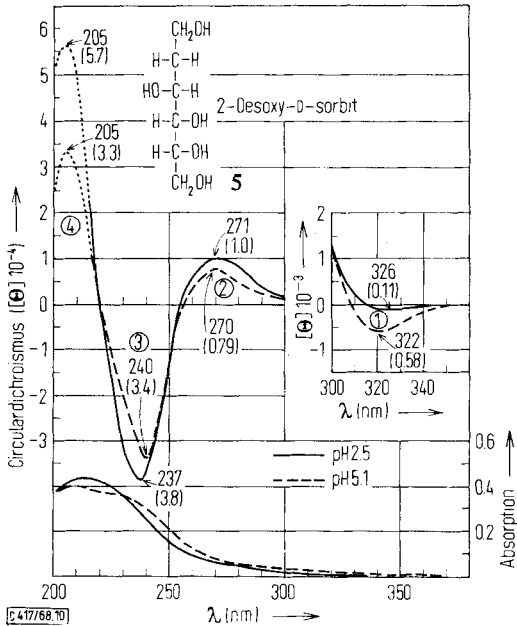
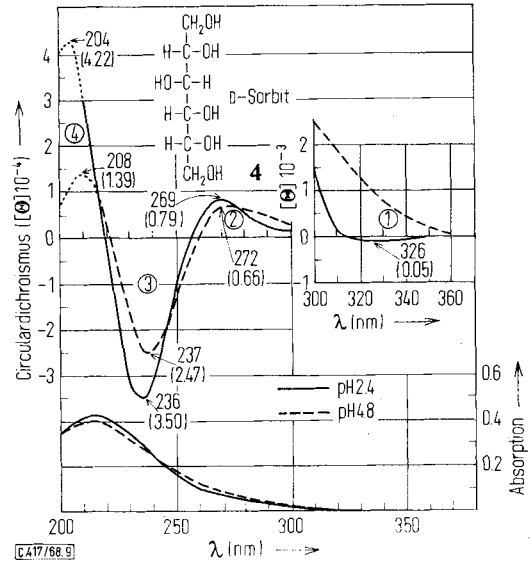
Abbild. 7. Circulardichroismus $([\Theta])$ und Lichtabsorption von Arabit-Molybdatlösungen.
 — D-Arabit (pH 4.7);
 - - - L-Arabit (pH 4.9)



Abbild. 8. Circulardichroismus $([\Theta])$ und Lichtabsorption von Arabit-Molybdatlösungen.
 — D-Arabit (pH 1.8);
 - - - L-Arabit (pH 1.7)

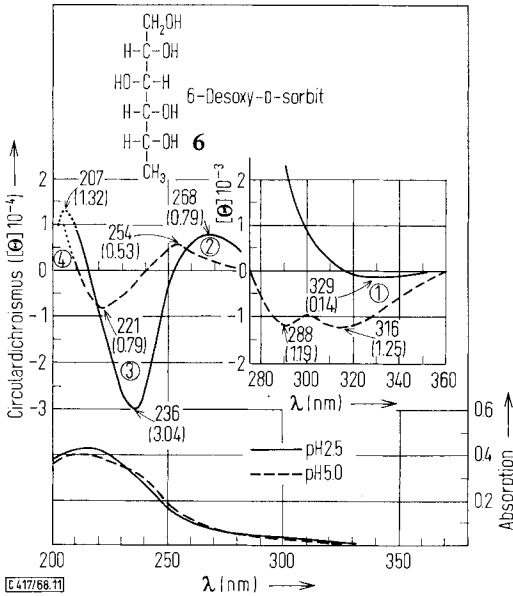
Die Abbildungen 9, 10 und 11 zeigen die Circulardichroismus-Kurven einiger Sorbite (4, 5 und 6) jeweils bei pH 2.5 und ~5. 6-Desoxy-D-sorbit-Molybdat-Lösungen haben bei pH 2.5 und 5.0 völlig verschiedene Spektren, was erneut stark darauf hinweist, daß in verschiedenen pH-Bereichen verschiedene Molybdatkomplexe existieren. Auffallend ist jedoch, daß bei pH 2.5 die Molybdatkomplexe der Verbindungen

Abbild. 9. Circulardichroismus ([Θ]) und Lichtabsorption von D-Sorbit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.4; - - - pH 4.8



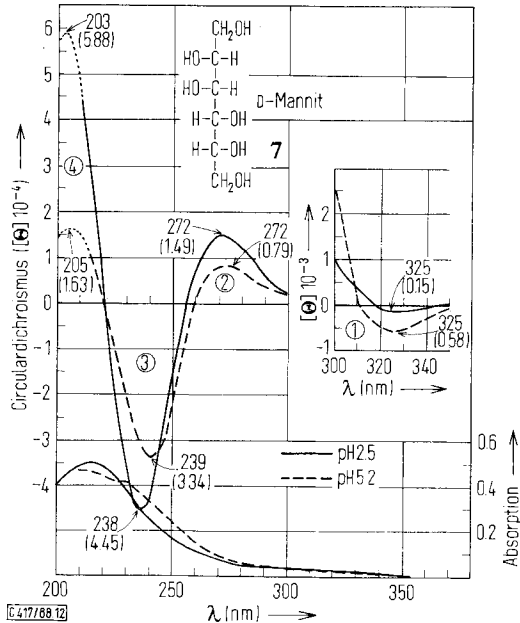
Abbild. 10. Circulardichroismus ([Θ]) und Lichtabsorption von 2-Desoxy-D-sorbit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.5; - - - pH 5.1

dungen 2 und 4–8 (7 und 8 Abbild. 12 und 13) alle eine relativ sehr schwache negative Bande 1 bei 325–330 nm, zwei positive Banden bei 268–272 nm und bei 204 bis 207 nm und eine starke negative Bande bei 234–238 nm besitzen. Allen diesen Poly-



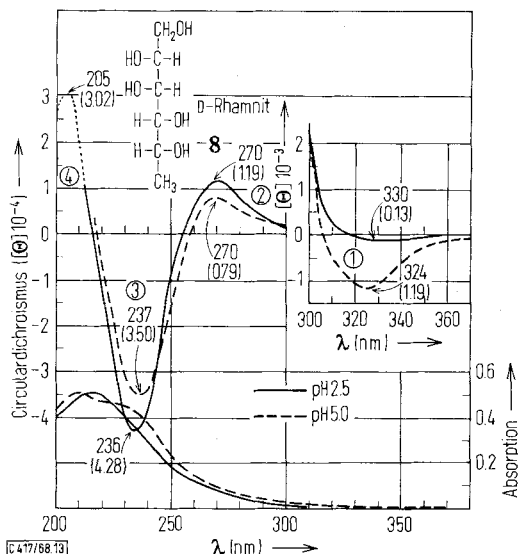
Abbild. 11. Circulardichroismus ([Θ]) und Lichtabsorption von 6-Desoxy-D-sorbit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.5; - - - pH 5.0

olen gemeinsam ist die stereochemische Anordnung der Hydroxylgruppen der C-Atome 3–5 (21) bei den Hexiten bzw. 2–4 (21) beim D-Arabit. Wir möchten noch einmal darauf hinweisen, daß dieser Zusammenhang nur für die Komplexe bei pH 2.5 gilt.

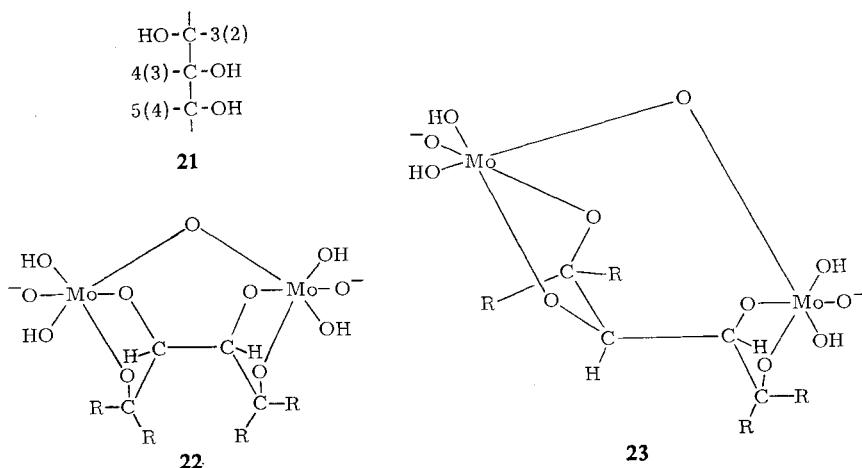


Abbild. 12. Circulardichroismus ([Θ]) und Lichtabsorption von D-Mannit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.5; - - - pH 5.2

Abbild. 13. Circulardichroismus ([Θ]) und Lichtabsorption von D-Rhamnit-Molybdat-Lösungen.
 — pH 2.5; --- pH 5.0



Weigel¹⁹⁾ postulierte für Polyalkohol-Molybdat-Komplexe vom Verhältnis 1 : 2 die Formeln **22** und **23**.

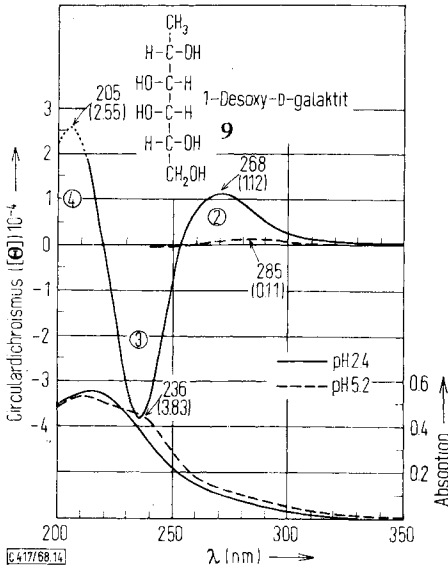


Die Autoren forderten außerdem, daß zur Komplexbildung vier benachbarte Hydroxylgruppen notwendig sind. Im Sorbit (**4**) und D-Arabit (**2**) ist jede der Ligandenanordnung (**22** und **23**) von Weigel möglich. Im 2-Desoxy-D-sorbit (**5**) ist jedoch nur die Hydroxylgruppen-Anordnung von **22** möglich, im 6-Desoxy-D-sorbit (**6**) jedoch nur die Ligandengruppierung von **23**. Trotzdem zeigen beide Molybdänkomplexe praktisch gleiche Circulardichroismus-Spektren bei pH 2.5.

Da die Molybdatverbindung von **2** und von **4**–**8** alle dieselbe stereochemische Gruppierung **21** von Hydroxylgruppen besitzen und bei pH 2.5 alle das gleiche Cir-

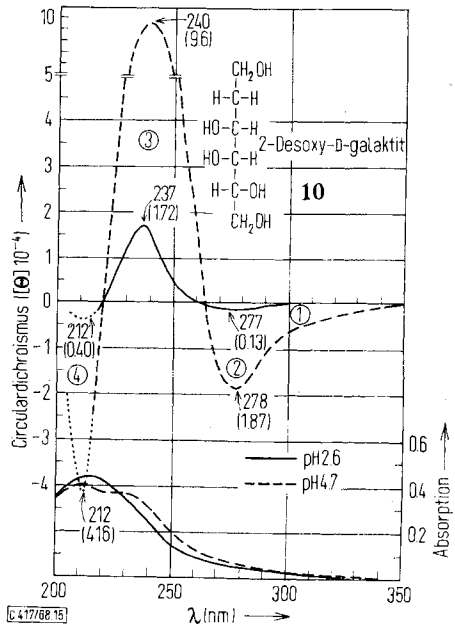
circulardichroismus-Spektrum zeigen, glauben wir, daß das Molekülbruchstück **21** für die Bandenfolge 1–4 mit den Vorzeichen – + – + verantwortlich gemacht werden kann.

In den Abbildungen 14–18 sind weitere Circulardichroismus-Spektren von Molybdatkomplexen von Polyalkoholen dargestellt. Keiner dieser polyfunktionellen Alkohole besitzt die Hydroxylgruppenanordnung von **21** für die C-Atome 3, 4 und 5. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den Spektren der Verbindungen von

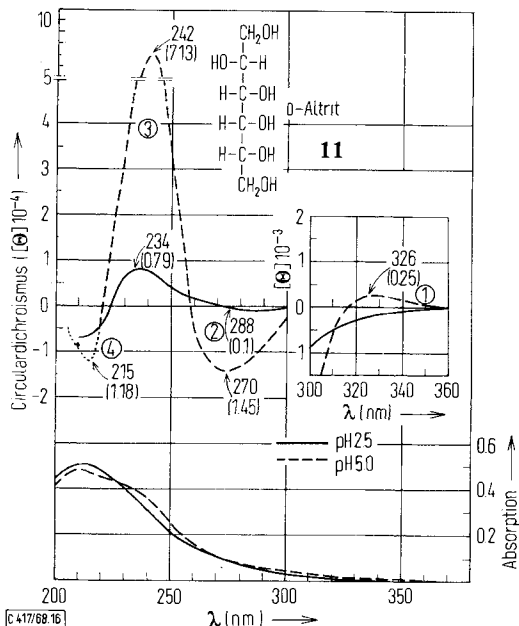


Abbild. 14. Circulardichroismus ($[\Theta]$) und Lichtabsorption von 1-Desoxy-D-galaktit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.4; - - - pH 5.2

Abbild. 15. Circulardichroismus ($[\Theta]$) und Lichtabsorption von 2-Desoxy-D-galaktit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.6; - - - pH 4.7

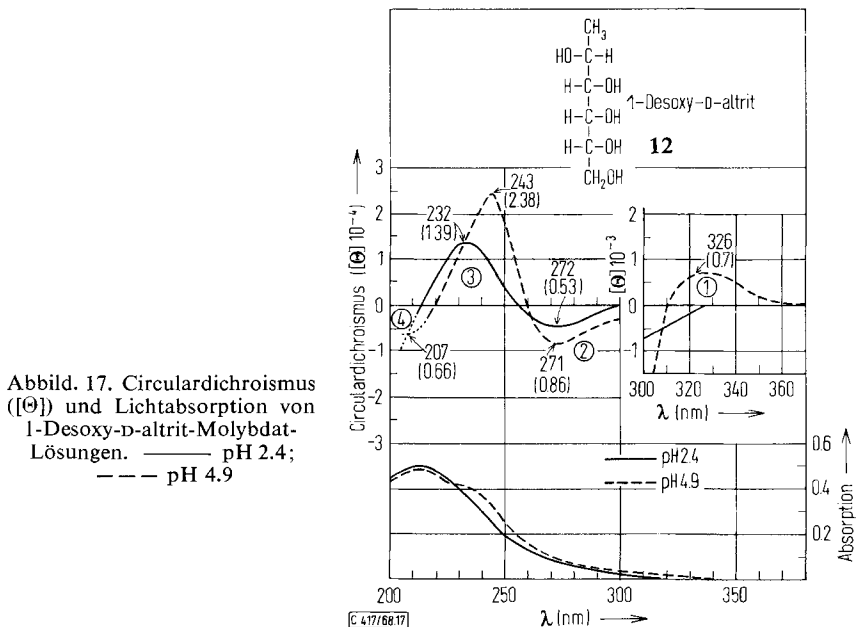


[C 417/68 15]

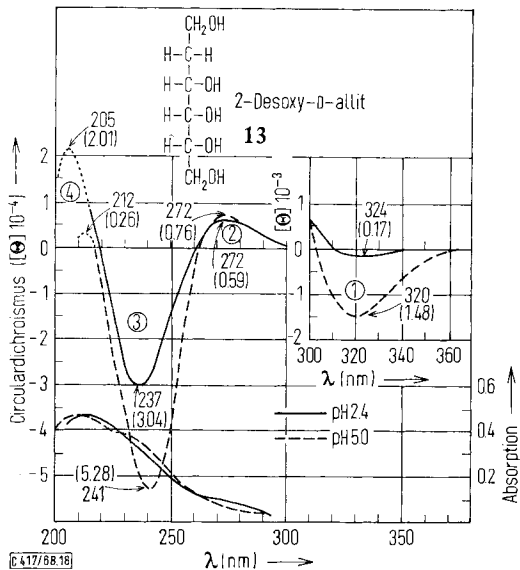


Abbild. 16. Circular dichroismus ($[\theta]$) und Lichtabsorption von D-Altritol-Molybdat-Lösungen. — pH 2.5; - - - pH 5.0

2, 4–8 und 10–13 ist, daß die dichroitischen Absorptionen der letzten Gruppe intensiver bei pH 5 sind. Auch L-Threitol (1) bildet bei pH 5 einen wesentlich stabileren Komplex als in Lösungen höherer Wasserstoff ionenkonzentrationen. Es ist zur Zeit noch nicht



Abbild. 17. Circular dichroismus ($[\theta]$) und Lichtabsorption von 1-Desoxy-D-altritol-Molybdat-Lösungen. — pH 2.4; - - - pH 4.9



Abbild. 18. Circulardichroismus ($[\Theta]$) und Lichtabsorption von 2-Desoxy-D-allit-Molybdat-Lösungen. — pH 2.4; - - - pH 5.0

möglich, auf Grund der CD-Spektren von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen feste Regeln zur Stereochemie der Polyalkohole aufzustellen; nur empirische Korrelationen können bisher gemacht werden (vgl. 21). Mit großer Wahrscheinlichkeit können jedoch allgemeine Regeln aufgestellt werden, wenn eine größere Anzahl von Polyalkoholen untersucht wird.

Zweifelsohne sind die CD-Spektren von Polyol-Molybdat-Komplexen von großer analytischer Bedeutung, wie es z. B. die Abbildungen 14 und 15 zeigen. Der Komplex aus 1-Desoxy-D-galaktit (9) ist nur bei pH 2.4 existent und die Cotton-Effekt-Maxima liegen fast spiegelbildlich zu denen der 2-Desoxy-D-galaktit-Verbindung. Mit keiner anderen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethode können z. B. diese beiden D-Galaktit-Derivate so klar voneinander unterschieden werden. Das Beispiel zeigt weiterhin, daß zur Charakterisierung von Polyolen die Circulardichroismus-Kurven bei pH 5 und 2.5 aufgenommen werden sollten, da bei beiden pH-Werten völlig verschiedene Spektren erhalten werden können, was bei der Identifizierung dieser Verbindungsklasse von großem Nutzen sein kann.

d) Magnetische Circulardichroismus-Untersuchungen

Ein starkes Magnetfeld erzeugt in jeder Materie optische Aktivität (Faraday-Effekt)²⁰. Mit einem mit einer supraleitenden Spule²¹ ausgestatteten Spektralanalysegerät wurde am Beispiel von Chlorinen²², Nucleosiden und Cyclonucleosiden²³ gezeigt, daß mit dem magnetischen Circulardichroismus wesentliche Aussagen über diese Verbindungsklassen gemacht werden können. Im Rahmen dieser Arbeit

²⁰ B. Briat und C. Djerassi, Nature [London] **217**, 918 (1968).

²¹ S. R. Hawkins und J. H. Harshman, Rev. sci. Instruments **38**, 50 (1967).

²² B. Briat, D. A. Schooley, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **89**, 6170 (1967).

²³ W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

wurde von uns der magnetische Circular dichroismus von Polyalkohol-Molybdat-Lösungen gemessen. Reine Natriummolybdatlösungen zeigen relativ starke magnetische Cotton-Effekte im Bereich von 200–350 nm. Die Komplexbildungskonstante von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen ist jedoch nicht mit Sicherheit bekannt, daher können die magnetischen Circular dichroismus-Spektren dieser Verbindungen nicht gedeutet werden; es kann keine Aussage darüber gemacht werden, wie groß die Konzentration an freiem Molybdat ist, um durch Subtraktion die magnetischen Cotton-Effekte des reinen Komplexes zu bestimmen.

Den Herren Professoren *G. Fodor* (Quebec), *B. Lindberg* (Stockholm), *T. Reichstein* (Basel) und *M. L. Wolfrom* (Columbus) und den Herren Doktoren *P. W. Kent* (Oxford), *J. G. Moffatt* (Palo Alto) und *J. P. H. Verheyden* (Palo Alto) danken wir herzlichst für die Bereitstellung von Polyalkoholen.

Beschreibung der Versuche

Die CD- und MCD-Kurven wurden mit einem ORD-UV-5-Gerät der Firma Durrum-Jasco aufgenommen, das zur Messung von CD modifiziert wurde. Für die MCD-Untersuchungen wurde ein supraleitender Magnet der Firma Lockheed Palo Alto, Research Laboratories (Modell OSCM-103) verwendet²¹). Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektralphotometer Modell 14 der Firma Cary, die pH-Werte mit einem Potentiometer E 300 der Firma Metrohm gemessen.

Aufnahme der Circular dichroismus-Kurven: Die berechnete Menge *Polyalkohol* wurde in ein Meßkölbchen gewogen, eine bestimmte Menge *Natriummolybdat*-Standardlösung und *1 n HCl* zupipettiert und die CD-Spektren und pH-Werte nach 1–2 Tagen gemessen. Die Lösungen waren, sofern nicht anders angegeben, 0,005 *m* an Polyalkohol und 0,01 *m* an Molybdat. Die Meßzellenschichtdicke betrug 0,022 mm bis 1 cm. Die in der Tab. und den Abbildungen 6 bis 18 angegebenen $[\Theta]$ -Werte beziehen sich auf die Polyalkoholkonzentration. Die Zahlen in Kreisen sind Bandennummern, auf die im Text Bezug genommen wird. Die in den Abbildungen 6 bis 18 eingezeichneten Absorptionen sind mit einer Schichtdicke von 0,05 mm aufgenommen.

Lösungen, die 0,03 *m* an *D-Butandiol*-(2,3) und 0,03 *m* an *Natriummolybdat* waren, zeigten bei folgenden pH-Werten keine Cotton-Effekte: 5,4; 5,1; 4,9; 3,3. *D-Butandiol*-(2,3) hatte bei Raumtemp. einen Drehwert $[\alpha]_D$ von $-12,29^\circ$.

Für die pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplituden von Polyalkohol-Molybdat-Komplexen (vgl. Abbild. 1–3) wurden Lösungen verwendet, deren Molybdatkonzentrationen 0,01 und deren Polyalkoholkonzentrationen 0,005 betragen. Die Werte in mm beziehen sich jeweils auf eine Empfindlichkeit von 1×10^{-5} Absorptionseinheiten/mm und eine Schichtdicke von 1 mm.

*Bestimmung von Komplexverhältnissen nach der Methode von Job*²⁴): Für *D-Mannit* und *L-Arabit* wurde das Komplexverhältnis der Molybdatverbindungen bestimmt. Die Polyalkohol- und Natriummolybdat-Standardlösungen waren jeweils 0,5 *m*. Auf pH 5 bzw. 2,4 wurde jede Lösung mit *1 n HCl* eingestellt. Die Meßlösungen enthielten in 10 ccm zusammen 0,4 ccm Polyalkohol-Standardlösung + Natriummolybdat-Standardlösung. Die Empfindlichkeit des CD-Apparates betrug 1×10^{-5} Absorptionseinheiten/mm. Die Schichtdicken der verwendeten Meßküvetten entnehme man dem Text zu den Abbildungen 4 und 5.

²⁴) *P. Job*, Ann. Chimie [9], 10, 113 (1928).