

Regeln über Vorzeichen und Intensität von Cotton-Effekten von Tetraaminkupfer-Zucker-Komplexen *)

Wolfgang Voelter *, Hermann Bauer und Gisela Kuhfittig

Chemisches Institut der Universität Tübingen,
D-7400 Tübingen 1, Auf der Morgenstelle

Eingegangen am 13. Juni 1972 **)

Der Chromophor des Tetraaminkupfers eignet sich hervorragend zur circulardichroitischen Konfigurations- und Konformationsbestimmung von Kohlenhydraten. Nach der hier beschriebenen Definition des Diederwinkels benachbarter Diolgruppen zeigen die Tetraaminkupfer-Komplexe von Kohlenhydraten mit einer einzigen 1,2-Dihydroxygruppe bei positivem Winkelvorzeichen die Bandenfolge $- + -$ und bei negativem Vorzeichen die Bandenfolge $+ - +$. Die Tetraaminkupfer-Komplexe mit benachbarten Triolliganden mit gleichsin-nigem Diederwinkel zeigen besonders intensive Cotton-Effekte; haben die Winkel entgegengesetzte Vorzeichen, dann sind die Rotatorstärken von relativ geringer Intensität. Die Komplexe zeigen maximale Stabilität zwischen pH 11.1 und 11.4. Das Komplexverhältnis der Tetraaminkupfer-Komplexe mit benachbarten Triolliganden ist 1:1.

Rules on Signs and Intensities of Cotton Effects of Tetraamminecopper Sugar Complexes

The chromophore of the tetraamminecopper complex is best suited for configurational and conformational assignments of carbohydrates by circular dichroism. According to our definition of the dihedral angle of neighbouring diol groups, the tetraamminecopper complexes of carbohydrates with a single 1,2-dihydroxy group with a positive sign of the angle exhibit a Cotton effect sequence $- + -$, those with a negative sign of the angle exhibit a Cotton effect sequence $+ - +$. The tetraamminecopper complexes with neighboured triol ligands with dihedral angles of the same sign exhibit the most intense Cotton effects; if the angles are of opposite sign, the rotational strengths are of relative low intensity. The maximal stability of the complexes is in the pH range of 11.1 to 11.4. The complex ratio of the tetraamminecopper complexes with 1,2,3-triol ligands is 1:1.

Ogleich Kohlenhydrate meist mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, sind Untersuchungen dieser wichtigen Naturstoffklasse mit optischer Rotationsdispersion und Circulardichroismus mit den käuflichen Seriengeräten nur begrenzt möglich und von entsprechend geringer Aussagekraft^{1,2)}. Verknüpft man ein Kohlenhydrat jedoch mit einem optisch inaktiven, im meßbaren Spektralbereich absorbierenden Rest, so entsteht ein inhärent symmetrischer, durch die Umgebung dissymmetrisch gestörter, optisch aktiver Chromophor.

*) 51. Mitteil. über Kohlenhydrate. — 50. Mitteil.: W. Voelter, Chemiker-Ztg. 1974, im Druck.

**) Endgültige Fassung eingegangen am 21. Juni 1974.

1) I. Listowsky, G. Avigad und S. Englard, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1765 (1965).

2) I. Listowsky und S. Englard, Biochem. Biophys. Res. Commun. 30, 329 (1968).

Zur circulardichroitischen Untersuchung der Konfiguration und Konformation freier Pyranosen haben sich besonders deren Molybdatkomplexe bewährt³⁻⁷⁾. Die Meßproben können auf einfache Weise durch Lösen des Zuckers in einer Molybdatlösung von bestimmtem pH-Wert hergestellt werden. Mit dieser Methode lassen sich auch optisch aktive offenkettige Polyalkohole und Zuckersäuren untersuchen^{8,9)}. Ein Nachteil dieser Methode ist, daß Kohlenhydratreste mit blockiertem anomeren Hydroxyl, wie Glycoside oder Nucleoside, nicht untersucht werden können, da die Hydroxylgruppe an C-1 zur Komplexbildung notwendig ist.

Zur circulardichroitischen Strukturanalytik von Kohlenhydraten allgemeiner anwendbar sollten daher Metall-Ionen sein, die mit alkoholischen Hydroxylgruppen alleine reagieren. Dies gilt in der Tat für das Tetraamminkupfer-Ion, wie dies bereits von *Reeves*¹⁰⁾ und *Guthrie et al.*¹¹⁾ nachgewiesen wurde. Außer der Bestätigung dieser Ergebnisse wurden in dieser Arbeit weitere gültige Regeln gefunden.

I. Dirole und Pyranosen mit axialen *trans*-ständigen Hydroxylgruppen

Zum Studium des Prinzips der Komplexbildung sollen zunächst die CD-Spektren von Tetraamminkupferlösungen mit (+)-(*S*)-1,2-Propandiol (**1**)¹²⁾, (-)-(*R,R*)-2,3-Butandiol (**2**), 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (**3**) und 9-(α -D-Arabinofuranosyl)adenin (**4**) besprochen werden.

Das optisch aktive Propandiol **1** zeigt in Tetraamminkupferlösung bei 279 nm einen negativen Cotton-Effekt von geringer Elliptizität ($[\Theta] = -43$). Ein weiterer Cotton-Effekt liegt bei 550 nm ($[\Theta] = +4.5$).

Im Vergleich zu **1** ist die Bande des Tetraamminkupfer-Komplexes von (-)-2,3-Butandiol (**2**) bei 274 nm positiv und hat eine um mehr als fünffache Rotatorstärke. Dieser Effekt ist vermutlich auf die größere Dissymmetrie in der Umgebung des Chromophors beim Liganden **2** im Vergleich zu **1** zurückzuführen. Einen wesentlich schwächeren Cotton-Effekt zeigt der Komplex bei 540 nm. Weder 1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose (**3**) noch 9-(α -D-Arabinofuranosyl)adenin (**4**) sind Komplexbildner für das Tetraamminkupfer-Ion (vgl. Tab. 1 und Zitat¹⁰⁾). Aus den untersuchten Verbindungen geht hervor, daß im Gegensatz zum Molybdat-Ion³⁻¹¹⁾ das Tetraamminkupfer-Ion mit 1,2-Diolen reagiert, sofern die Diederwinkel kleiner als 180° sind.

3) *W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg* und *C. Djerassi*, *Liebigs Ann. Chem.* **718**, 238 (1968).

4) *W. Voelter*, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **350**, 15 (1969).

5) *W. Voelter, G. Kuhfittig, G. Schneider* und *E. Bayer*, *Liebigs Ann. Chem.* **734**, 126 (1970).

6) *W. Voelter, G. Kuhfittig* und *E. Bayer*, *Angew. Chem.* **82**, 985 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 964 (1970).

7) *W. Voelter, G. Kuhfittig, O. Oster* und *E. Bayer*, *Chem. Ber.* **104**, 1234 (1971).

8) *W. Voelter, E. Bayer, R. Records, E. Bunnenberg* und *C. Djerassi*, *Chem. Ber.* **102**, 1005 (1969).

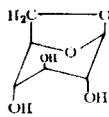
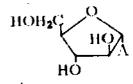
9) *W. Voelter, E. Bayer, G. Barth, E. Bunnenberg* und *C. Djerassi*, *Chem. Ber.* **102**, 2003 (1969).

10) *R. E. Reeves*, *Advan. Carbohyd. Chem.* **6**, 107 (1951).

11) *S. T. K. Bukhari, R. D. Guthrie, A. I. Scott* und *A. D. Wrixon*, *Chem. Commun.* **1968**, 1580.

12) *R. S. Cahn, C. K. Ingold* und *V. Prelog*, *Experientia* **12**, 81 (1956).

Tab. 1. Vorzeichen, λ_{\max} und $[\Theta]$ -Werte von Tetraamminkupferlösungen mit Diolen und Zuckern mit axialen, *trans*-ständigen Hydroxylgruppen. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Konzentration 0.002 M. Die $[\Theta]$ -Werte beziehen sich auf die Diolkonzentration. **3** wurde nach l. c.¹³⁾ hergestellt

Verbindung		pH	Cotton-Effekt λ_{\max}	$[\Theta]$
(+)-(S)-1,2-Propandiol	1 	11.3	550 279	+4.5 -43
(-)-(R,R)-2,3-Butandiol	2 	11.4	540 274	-45 +250
1,6-Anhydro- β -D-glucopyranose	3 	11.0	—	—
9-(α -D-Arabinofuranosyl)adenin	4 	11.2	—	—

II. Pyranosen mit einer einzigen 1,2-Diolgruppierung

Um Vorzeichen und Intensitäten der Cotton-Effekte von Tetraamminkupfer-Komplexen mit der Konformation und Konfiguration von Pyranosen in Korrelation setzen zu können, untersuchten wir als nächstes verschiedene spezifisch doppelt methylierte Sechsringszucker.

Als *cis*-Diolliganden für das Tetraamminkupfer-Ion sind bei Pyranosen die Möglichkeiten in Abb. 1 zu diskutieren.

Wie in I. nachgewiesen wurde, kommen für die Komplexbildung mit dem Tetraamminkupfer-Ion die beiden *trans*-ständigen Diolgruppierungen a) und e) von Abb. 1 nicht in Frage. Die Kombinationen b), c), d), f), g) und h) sollten jedoch Komplexbildungsliganden für das Schwermetall-Ion sein. Durch Angaben der Orientierungen der beiden Hydroxyle (*cis*, *trans*, a, e) und des Vorzeichens der Diederwinkel können die Kombinationen eindeutig charakterisiert werden. Zur Bestimmung des Vorzeichens des Diederwinkels wird das Kohlenstofftetraeder mit der geringeren in der Zuckernomenklatur üblichen Nummerierungszahl nach rückwärts gesetzt. Bei positivem Vorzeichen ist bei der Aufsicht die vordere gegenüber der hinteren Hydroxylgruppe im Diederbereich von 180° im Uhrzeigersinn verdreht. Entsprechend erhalten dem Uhrzeigersinn entgegengesetzte Kombinationen negatives Vorzeichen.

¹³⁾ P. Karrer und A. P. Smirnof, Helv. Chim. Acta **4**, 817 (1921).

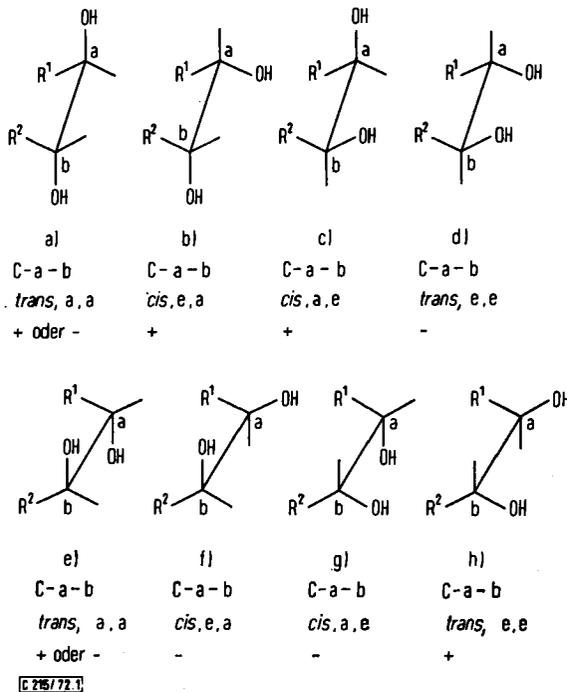


Abb. 1. Diederwinkel benachbarter Hydroxylgruppen bei Pyranosen

Die CD-Daten von Tetraamminkupfer-Komplexen einiger Methyl-O-methylglycopyranoside zeigt Tab. 2.

Aus den CD-Daten von Tab. 2 können wir folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Im Bereich von 600 bis 220 nm zeigen die Tetraamminkupfer-Komplexe im allgemeinen drei deutlich ausgeprägte Banden mit alternierenden Vorzeichen. Die Bande II (270 bis 290 nm) hat die größte Rotatorstärke; durch zu hohe Absorption des Tetraamminkupfer-Ions und zu geringe uns zur Verfügung stehende Substanzmengen an Zuckern kann die Bande II (vgl. Tab. 2) experimentell teilweise nicht mehr nachgewiesen werden.

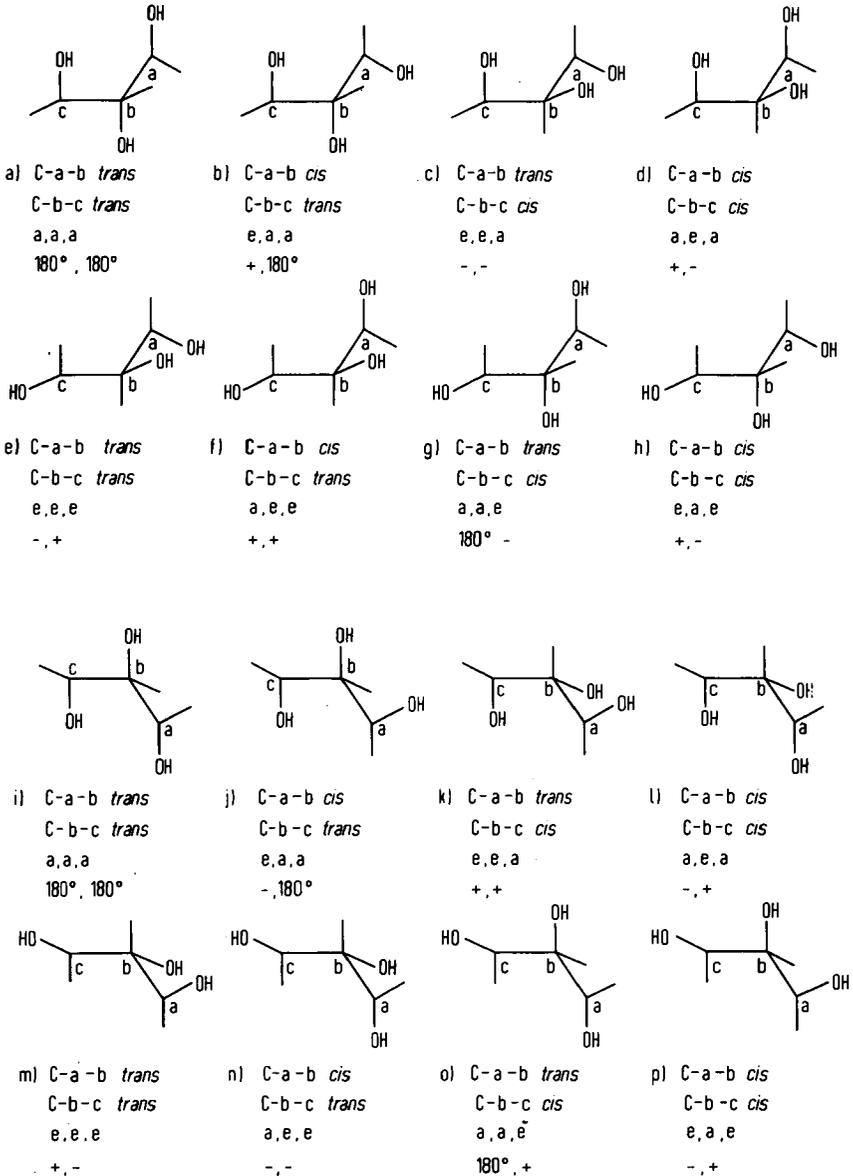
2. Für die Vorzeichen der Cotton-Effekte ist nicht die *cis*- oder *trans*-Orientierung der Hydroxylgruppen entscheidend, sondern das Vorzeichen des Diederwinkels.

3. Bei positivem Diederwinkel tritt die Zeichenfolge $- + -$ (Bande I, II, III), bei negativem Diederwinkel die Zeichenfolge $+ - +$ (Bande I, II, III) auf.

4. Komplexe mit *trans*-ständigen Hydroxylgruppenliganden (e,e) haben Cotton-Effekte mit höherer Rotatorstärke als solche mit *cis*-ständigen.

III. Pyranosen mit 1,2,3-Triolgruppierungen gleichsinnigen Diederwinkels

Wie in Kapitel V nachgewiesen wird, bildet das Tetraamminkupfer-Ion mit Kohlenhydraten mit freier 1,2,3-Triolgruppierung 1:1-Komplexe, d. h. zwei Hydroxylgruppen dienen als Ligand, eine OH-Gruppe bleibt frei.



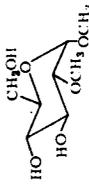
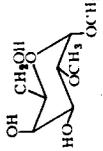
E 215/72.2

Abb. 2. Diederwinkel von benachbarten Triolgruppen bei Pyranosen

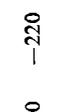
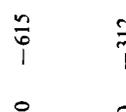
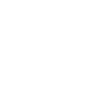
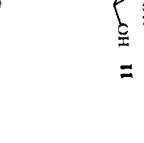
Bei einer benachbarten 1,2,3-Triolgruppierung müssen bei Pyranosen folgende Kombinationen in Betracht gezogen werden (Abb. 2a, b).

Aus in I. und II. dargelegten Gründen sind die Kombinationen a) und i) von Abb. 2 keine Komplexbildner für das Tetraamminkupfer-Ion.

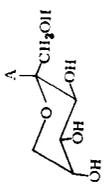
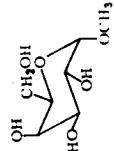
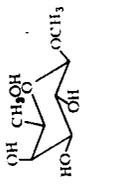
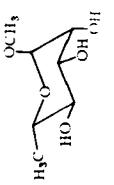
Tab. 2. Vorzeichen, λ_{\max} und $[\Theta]$ -Werte von Tetraaminkupferlösungen mit Methyl-2- und -4-O-methylglucopyranosiden. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Konzentration 0.002 M. Die $[\Theta]$ -Werte beziehen sich auf die Zuckerkonzentration

Verbindung	Diederwinkel	pH	Bande I λ_{\max} [°]	Bande II λ_{\max} [°]	Bande III λ_{\max} [°]
Methyl-2-O-methyl- α -D-glucopyranosid 	<i>trans</i> e,e +	11.0	580 -72.0	290 +811	242 -610
Methyl-4-O-methyl- β -D-glucopyranosid 	<i>trans</i> e,e -	11.0	580 +167	290 -1450	240 +1160
Methyl-2-O-methyl- α -D-galactopyranosid 	<i>cis</i> e,a -	11.0	580 +64.5	270 -537	

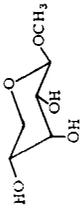
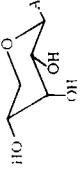
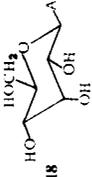
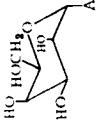
Tab. 3. Vorzeichen, λ_{\max} und $[\Theta]$ -Werte von Tetraamminkupferlösungen mit Pyranosen mit benachbarten Triolgruppierungen gleicher Diederwinkel-Richtungen

Verbindung		Diederwinkel	pH	Bande I λ_{\max} [°]	Bande II λ_{\max} [°]	Bande III λ_{\max} [°]
Methyl- α -D-arabino- pyranosid		<i>trans, cis</i> e, e, a + +	11.05	580	270 +1940	233 -1450
Methyl- β -D-arabino- pyranosid		<i>trans, cis</i> e, e, a + +	11.2	570	270 +1910	235 -2030
9-(α -D-Arabinopyra- nosyl)adenin		<i>trans, cis</i> e, e, a + +	11.2	258 +3680		227 -1640
Methyl- α -D-manno- pyranosid		<i>cis, trans</i> a, e, e + +	11.6	580	270 +2470	231 -5450

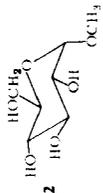
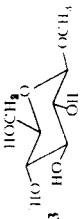
Tab. 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Diederwinkel	pH	Bande I λ_{\max} [°]	Bande II λ_{\max} [°]	Bande III λ_{\max} [°]
9-(β -D-Fructopyranosyl)adenin	<i>trans, cis</i> e, e, a + +	7 11.0	615 -334	267 +3540 270 +4600	208 -17600 215 -8800
	<i>trans, cis</i> e, e, a - -	11.4	570 +180	270 -1629	- -
Methyl- α -D-galaktopyranosid	<i>trans, cis</i> e, e, a - -	11.4	570 +249	274 -2180	234 +2260
	<i>trans, cis</i> a, e, e - -	11.4	580 +188	270 -1450	234 +1290
Methyl- β -D-galaktopyranosid					
					
Methyl- α -L-rhamnopyranosid					
					

Tab. 4. Vorzeichen, λ_{\max} und $[\Theta]$ -Werte von Tetraamminkupferlösungen mit Pyranosen mit benachbarten Triolgruppierungen entgegengesetzten Diederwinkels

Verbindung	Diederwinkel	pH	Bande I λ_{\max} [°]	Bande IIa λ_{\max} [°]	Bande IIb λ_{\max} [°]	Bande III λ_{\max} [°]							
Methyl- β -D-ribo- pyranosid		<i>cis, cis</i> e, a, e +	11.5	615	+38.8	305	-408	265	-	479	-		
9-(β -D-Ribopyrano- syl)adenin		<i>cis, cis</i> e, a, e +	7 11.5	-	-	320	+340	258	-2170	268	-9250	233	+4765
9-(β -D-Allopyrano- syl)adenin		<i>cis, cis</i> e, a, e +	11.2	-	-	615	-83.2	316	+875	260	-1780	225	+3300
9-(α -D-Talopyrano- syl)adenin		<i>cis, cis</i> a, e, a +	11.3	-	-	-	-	315	-475	261	+2150	229	-755

Tab. 4 (Fortsetzung)

Verbindung		Diederwinkel	pH	Bande I λ_{\max} [⊕]	Bande IIa λ_{\max} [⊕]	Bande IIb λ_{\max} [⊕]	Bande III λ_{\max} [⊕]
Methyl- α -D-xylopyranosid	20	<i>trans, trans</i> e, e, e — +	11.6	560 +17.6	280 -176	—	—
Methyl- β -D-xylopyranosid		<i>trans, trans</i> e, e, e — +	11.1	530 +49.5	286 -538	—	—
Methyl- α -D-glucopyranosid		<i>trans, trans</i> e, e, e — +	11.3	570 -27	300 +79	—	—
Methyl- β -D-glucopyranosid		<i>trans, trans</i> e, e, e — +	11.1	570 -16.2	335 +535	285 -77.5	237 +340

Wie in II. nachgewiesen wurde, sind für die Vorzeichen der Cotton-Effekte dieser Tetraamminkupfer-Komplexe die Vorzeichen der Diederwinkel entscheidend. Triolgruppierungen mit nur positivem oder nur negativem Diederwinkelvorzeichen [z. B. f), k), c) oder n) von Abb. 2] sollten daher Banden mit besonders großer Rotatorstärke zeigen, da beide möglichen Komplexe Cotton-Effekte gleichen Vorzeichens verursachen müssen. Die Experimente bestätigen diese Annahme (vgl. Tab. 3).

Sind die aufeinanderfolgenden Diederwinkel der Kohlenhydratliganden beide positiv, dann zeigen die CD-Spektren ihrer Tetraamminkupfer-Komplexe die Zeichenfolge $- + -$ (Bande I, II, III), bei negativen Diederwinkeln tritt die Zeichenfolge $+ - +$ auf. Wird die Methoxygruppe der Methylglycoside durch den bei 260 nm stark absorbierenden Adeninrest²⁰⁾ substituiert (vgl. Tab. 3 **10** und **12**), dann wird die Dissymmetrie in der Umgebung des Kupferchromophors vergrößert, was zu einer Intensitätssteigerung aller Cotton-Effekte führt. Ähnliche Effekte haben wir bereits bei den Kupferkomplexen von 4-Nitroimidazolnucleosiden²¹⁾ beobachtet.

Eindeutig geht aus diesen Untersuchungen auch hervor, daß im Gegensatz zu den meisten übrigen Zuckern (C1-Konformation!) α - und β -Methyl-D-arabinopyranosid in der 1C-Konformation vorliegen müssen.

Die C1-Konformationen haben an C-2 und C-3 diaxiale, *trans*-ständige Hydroxylgruppen, die (vgl. I.) mit dem Tetraamminkupfer-Ion keinen Komplex bilden können. Eine Arabinosekonformation mit negativem Diederwinkel an C-3-OH/C-4-OH (vgl. II.) müßte als Tetraamminkupfer-Komplex ein CD-Spektrum liefern, wie es bei Methyl-2-O-methylgalaktosid festgestellt worden ist. Die intensiven Cotton-Effekte der Tetraamminkupfer-Komplexe von α - und β -Methyl-D-arabinopyranosid und ebenso die Vorzeichen der Cotton-Effekte (vgl. Tab. 3) können nur mit einer doppelt positiven Vorzeichenfolge der Diederwinkel der Triolgruppierungen an C-2 bis C-4 in Einklang gebracht werden. Das Ergebnis steht übrigens im Einklang zu ¹H- und ¹³C-Resonanzuntersuchungen^{22,23)}.

IV. Pyranosen mit 1,2,3-Triolgruppierungen entgegengesetzten Diederwinkels

In der Tab. 4 sind die CD-Daten von Tetraamminkupfer-Komplexen mit Zuckern freier 1,2,3-Triolgruppen entgegengesetzten Diederwinkels zusammengestellt. Da das Vorzeichen des Diederwinkels vom Liganden (vgl. II.) entscheidend ist für die Vorzeichen der Cotton-Effekte dieser Komplexe, kann über die Zeichenfolge der CD-Banden keine Voraussage getroffen werden: Das Tetraamminkupfer-Ion kann mit ein und demselben Zuckermolekül sowohl über einen positiven als auch einen negativen Diederliganden reagieren.

Außer bei den Adeninnucleosiden sind die Intensitäten der Cotton-Effekte der Zucker von Gruppe IV von relativ geringer Intensität.

Wie die Tab. 4 zeigt, haben die CD-Spektren der Tetraamminkupfer-Komplexe der unter IV. zusammengefaßten Zucker im Gegensatz zu den in I. bis III. besprochenen Verbindungen bei 260 bis 320 nm oft zwei gut getrennte Cotton-Effekte gleichen oder

entgegengesetzten Vorzeichens. Infolge zu hoher Absorption oder zu geringer zur Verfügung stehender Substanzmenge konnten die Banden I oder III der Verbindungen von Tab. 4 in manchen Fällen nicht nachgewiesen werden. Das Auftreten einer Gleichgewichtslage, bei der die Cotton-Effekte der beiden möglichen Komplexe mit positivem und negativem Diederwinkel sich gegenseitig kompensieren, war nicht zu beobachten und auch nicht zu erwarten, da die Substituenten an C-1 und C-5 eine zusätzliche dissymmetrische Störung hervorrufen.

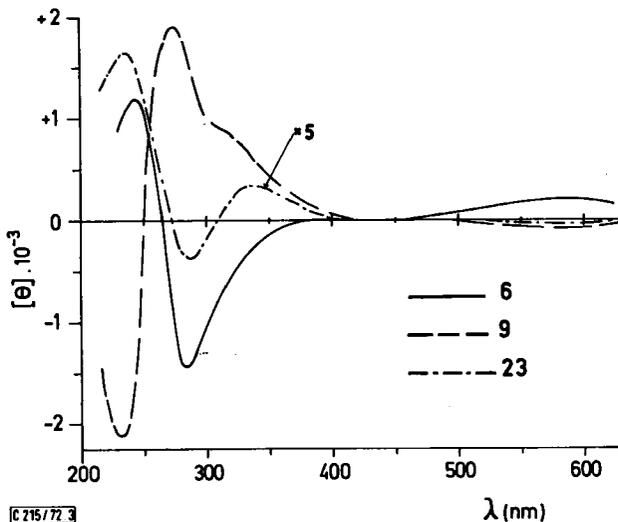


Abb. 3. Circulardichroismus einiger Glycoside in Tetraamminkupfersulfatlösung:

— Methyl-4-*O*-methyl- β -D-glucopyranosid (6), - - - Methyl- β -D-arabinopyranosid (9),
 - · - · Methyl- β -D-glucopyranosid (23). $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ -Konzentration 0.002 M; die $[\theta]$ -Werte
 beziehen sich auf die Zuckerkonzentration

Wie entscheidend die CD-Spektren der Tetraamminkupfer-Komplexe der Gruppe IV von der Konfiguration benachbarter Substituenten beeinflusst werden, zeigt der Vergleich der Zucker Methyl- α - und - β -D-xylo- und -D-glucopyranosid. Alle diese Zucker haben sowohl einen positiven wie einen negativen Diederliganden. Während die beiden Glucopyranoside bei 560 bis 570 nm beide einen negativen Cotton-Effekt zeigen, ist dieser bei den Xylopyranosiden jeweils positiv. Da Glucose und Xylose gleiche Konfiguration und Konformation an C-1 bis C-4 haben, muß der Unterschied der CD-Spektren der Tetraamminkupfer-Komplexe von 20–23 auf der Substitution eines Wasserstoffatoms an C-5 durch eine CH_2OH -Gruppe beruhen. Bei den Methylglucopyranosiden hat die α - oder β -ständige Methoxygruppe an C-1 ebenfalls einen starken Einfluß auf das CD-Spektrum der Tetraamminkupfer-Komplexe: die Lösung von 23 zeigt bei 300 nm zwei Cotton-Effekte entgegengesetzten Vorzeichens, die von 22 dagegen nur eine positive CD-Bande.

V. pH-Abhängigkeit und Komplexverhältnis der Tetraamminkupfer-Zucker-Komplexe

Am Beispiel des Methyl- α -D-mannosid-Tetraamminkupfer-Komplexes wurde die pH-Abhängigkeit der Komplexstabilität bestimmt. (Genauere Aufnahmebedingungen vergleiche experimenteller Teil.)

Die maximale Stabilität dieser Glycosid-Tetraamminkupfer-Komplexe liegt zwischen pH 11.1 und 11.4; bei Intensitätsbetrachtungen muß daher der pH-Wert der Meßlösung stets berücksichtigt werden.

Von demselben Komplex wurde das Komplexverhältnis nach der Methode von Job bestimmt (vgl. experimenteller Teil).

Das Maximum der Job-Kurve liegt beim Molenbruch Zucker bzw. Molenbruch Kupfer 0.5. Damit ist das Komplexverhältnis dieser Tetraamminkupfer-Zucker-Komplexe mit benachbarten 1,2,3-Trihydroxy-Liganden 1:1.

Wir danken Herrn Prof. L. D. Hayward, University of British Columbia (Canada), und den Herren Doktoren H. B. Wood, National Institutes of Health, Bethesda, und W. W. Lee, Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif. (USA), für die Zucker- und Nucleosid-Proben.

Der Firma Carl Zeiss, Oberkochen, danken wir herzlichst für die Möglichkeit zur Messung von Drehwerten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei herzlich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes danken wir für ein Stipendium für H. B.

Experimenteller Teil

A) Spektroskopischer Teil

Die CD-Spektren wurden mit dem Gerät I-20 der Firma Jasco, die pH-Werte mit einem Potentiometer E 353 der Firma Metrohm gemessen.

Die Glycopyranosid-Tetraamminkupfer-Lösungen wurden wie folgt hergestellt: Die Zucker wurden in einen Meßkolben eingewogen und in H₂O gelöst. Dann wurde Tetraamminkupfersulfat, bezogen auf die Zuckerkonzentration in doppelter Menge, dazugegeben. Nach Einstellen mit 1 M NH₃-Lösung auf pH 11.1–11.5 wurden die Lösungen sofort gemessen. Der Komplex ist mehrere Tage stabil. Es wurden Meßzellen mit Schichtdicken von $d = 0.5$ bis 20 mm verwendet.

Die pH-Abhängigkeit der dichroitischen Amplitude wurde für Methyl- α -D-mannopyranosid bestimmt. Dabei wurden Lösungen verwendet, deren Glycosid- und Tetraamminkupfer-Konzentrationen 0.001 bzw. 0.002 M waren. Unter pH 10 waren die Messungen nicht mehr reproduzierbar, da Kupferhydroxid ausfiel. Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 10 mm.

Bestimmung des Komplexverhältnisses nach der Methode von Job für den Tetraamminkupfer-Komplex des Methyl- α -D-mannopyranosids: Die Standardlösungen waren jeweils 0.02 M. Auf pH 11.1 wurde mit 1 M NH₃-Lösung eingestellt. Die Meßlösungen enthielten in 10 ml zusammen 1.0 ml Glycopyranosid- und Tetraamminkupfersulfat-Standardlösung. Die Schichtdicke der verwendeten Küvette betrug 10 mm. Die Empfindlichkeit des CD-Apparates betrug bei allen Messungen 1×10^{-5} Absorptionseinheiten/mm.

B) *Synthesen*

Folgende Methylglycoside wurden nach den unten angegebenen Literaturzitaten hergestellt: Methyl- α -D-arabinopyranosid (**8**)¹⁴, Methyl- β -D-arabinopyranosid (**9**)¹⁵, Methyl- α -D-mannopyranosid (**11**)¹⁶, Methyl- α -D-galaktopyranosid **13**¹⁷, Methyl- β -D-galaktopyranosid **14**¹⁸, Methyl- α -L-rhamnopyranosid (**15**)¹⁹, Methyl- β -D-ribosepyranosid (**16**)²⁴, Methyl- α -D-xylopyranosid (**20**)¹⁹, Methyl- β -D-xylopyranosid (**21**)¹⁹, Methyl- α -D-glucopyranosid (**22**)¹⁹ und Methyl- β -D-glucopyranosid (**23**)²⁵.

¹⁴) C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 265 (1925).

¹⁵) G. McOwan, J. Chem. Soc. **1926**, 1747.

¹⁶) E. Fischer und L. Beensch, Ber. Deut. Chem. Ges. **29**, 2927 (1896).

¹⁷) E. Fischer und L. Beensch, Ber. Deut. Chem. Ges. **27**, 2478 (1894).

¹⁸) A. Müller, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 1820 (1931).

¹⁹) E. Fischer, Ber. Deut. Chem. Ges. **28**, 1145 (1895).

²⁰) W. Voelter, R. Records, E. Bunnenberg und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6163 (1968).

²¹) H. Vergin, H. Bauer, G. Kuhfittig und W. Voelter, Z. Naturforsch. **27b**, 1378 (1972).

²²) R. U. Lemieux und J. D. Stevens, Can. J. Chem. **44**, 249 (1966).

²³) W. Voelter, E. Breitmaier, R. Price und G. Jung, Chimia **25**, 168 (1971).

²⁴) E. L. Jackson und C. S. Hudson, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1229 (1941).

²⁵) R. Brigl und H. Keppler, Ber. Deut. Chem. Ges. **59**, 1588 (1926).