Methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxyα-D-hexopyranoside als Liganden in Komplexen mittlerer und später Übergangsmetalle und deren Einsatz in Katalysen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktors *rerum naturalium* des Fachbereichs Chemie, der Fakultät der Naturwissenschaften, der Mathematik und der Informatik der Universität Hamburg.

Vorgelegt von

Matthias Böge

aus Hamburg.

Disputation: 28. März 2014

"Alle Bildung strebt an die Hervorbringung eines festen, bestimmten und beharrlichen Seins, das nun nicht mehr wird, sondern ist, und nicht anders sein kann, denn so wie es ist. Strebte sie nicht an ein solches Sein, so wäre sie nicht Bildung, sondern irgendein zweckloses Spiel; hätte sie ein solches Sein nicht hervorgebracht, so wäre sie eben noch nicht vollendet."

> Johann Gottlieb Fichte: *Reden an die Deutsche Nation* (1808), Philosophische Bibliothek *204*, 5. Auflage, Felix Meiner Verlag, Hamburg **1978**, S. 28.

Für die Überlassung der äußerst interessanten Aufgabenstellung, den großen Freiheiten bei der Bearbeitung, der Bereitstellung der dazu erforderlichen Möglichkeiten und für die stete Gesprächsbereitschaft sowie die vielen anregenden Diskussionen möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Jürgen Heck ausdrücklich danken.

Für die gute Arbeitsatmosphäre sowie den anregenden fachlichen wie privaten Austausch gilt ein weiterer herzlicher Dank an die Mitglieder und die ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises: Katrin Brügmann, Sladjana Baljak, Anne-Kathrin Baum, Dr. Marina Büchert, Dr. Christian Fowelin, Thimo Göllnitz, Reentje Harms, Dr. Jan Holtmann, Jasmin Jacob-Funck, Dr. Peter Kitaev, Christoph Lindström, Anna Lubinus, Christian Lukaschek, Dr. Nils Pagels, Sarah Puhl, Julian Ramcke, Anne Sachs, Dr. Michael Schmidt, Dr. Sonja Schörshusen, Thomas Schuld, Dr. Dirk Schwidom, Dr. Christian Sperger, Sebastian Triller, Dr. Sabrina Trtica, Sebastian Tschersich, Dr. Marina Werner, Henning Winkler, Dr. Jörn Wochnowski, Dr. Christian Wittenburg, Anne Wolter und Dr. Daniela Zeysing.

Dabei danke ich ausdrücklich Dr. Michael Schmidt für die Einführung in die DFT-Kalkulation, Dr. Christian Fowelin für die Vorarbeiten zu meinem Dissertationsthema und dem letztgenannten sowie Dr. Dirk Schwidom und Sebastian Tschersich für die Zusammenarbeit im Themenbereich der Kohlenhydrat-Komplexchemie. Vor allem die enge Zusammenarbeit und die intensiven Diskussionen mit meinem geschätzten Kollegen Sebastian werde ich vermissen.

Ein besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Dr. Markus Dede, Alejandra Escribano und Elisabeth Ziemann für die vielen fruchtbaren und intensiven Diskussionen, die entspannte Laboratmosphäre und Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt ein Teil meiner Dankbarkeit den von mir betreuten Studentinnen und Studenten Jan Boy, Dennis Brömmer, Laura Galiotto, Stephanie Lerch, Joel Jaschek, Nadine Lindström und Christoph Lindström für ihre sehr engagierte und fruchtbare Mitarbeit.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen möchte ich für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit danken. Hervorgehoben seien der NMR-Service (Dr. Erhardt Haupt, Gabriele Eggers, Ute Gralla, Dr. Olga Petina und Claudia Wontorra), die Röntgenstrukturabteilung (Prof. Dr. Ulrich Behrens, Dr. Frank Hoffmann, Cornelia Bretzke und Isabelle Nevoigt), die Abteilung für Elementanalytik (Dr. Frank Meyberg, Birgit Alpers, Iris Benkenstein, Gabriele Graeske, Barbara Kozlakowski, Hans Meyer und Thomas Waniek), Uta Sazama für die Thermountersuchungen, Marlies Heffter für die Einführung in die UV/Vis und CD-Spektroskopie, Thomas Schuld für die cyclovoltammetrischen Messungen, Ute Gralla und insbesondere Jörn Walther für die F-IR-Spektroskopie und nochmals der letztgenannte für vielfache Unterstützung und Beratung bei technischen Problemstellungen.

Für ihren Einsatz bei der Korrektur dieser Arbeit gilt mein Dank Anne-Kathrin Baum.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern, die mir mein Studium und die Vollendung dieser Arbeit ermöglicht haben.

Anne und Anne-Kathrin wünsche ich im Besonderen Erfolg mit ihrer Arbeit an den fiesen, kleinen, süßen Dingern, die selten so wollen, wie es das Papier hergibt.

Alejandra, Elli, Sabrina und Sladjana danke ich für die Unterstützung in den kleinen und großen Momenten der Niedergeschlagenheit und für ihre Duldsamkeit.

Ellen und Peter danke ich ausdrücklich für ihre Beharrlichkeit und Duldsamkeit und ihre bedingungslose Unterstützung.

Bei Katja und Rebecca, Milena sowie weiteren Ungenannten möchte ich mich für ihre Geduld, Unterstützung, Anregungen und das klaglose Ertragen vieler Entbehrungen bedanken. Ohne Sie wäre diese Arbeit nicht in diesem Umfang möglich gewesen. Die hier vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum zwischen April 2007 und Dezember 2013 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Jürgen Heck durchgeführt.

Gutachter:

Prof. Dr. Jürgen Heck

Prof. Dr. Christian B. W. Stark

Tag der Disputation: 28. März 2014

Ac	Acetyl
Ad	Adamantyl
Äq.	Äquivalent(e)
Ar	Aryl
AraC	Cytosin- β -D-arabinofuranosid
Az	Azid
AZT	3-Azido-2-deoxythymidin
внт	2,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol
BSA	N,O-Bis(trimethylsilyl)acetamid
binap	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalin
Bn	Benzyl
CD	Circulardichroismus
cod	cis, cis-1, 5-Cyclooctadien
coe	<i>cis</i> -Cycloocten
Ср	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Су	Cyclohexyl
d	dublett
dabn	2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin
dach	cis-1,2-Diaminocyclohexan
dba	Dibenzylidenaceton

DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
de	diasteremeric excess, Diastereomerenüberschuss
δ	chemische Verschiebung
DIMEB	Heptakis (2, 6-di- O -methyl)- β -cyclodextrin
diop	4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-oxolan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dpen	1,2-Diphenylethylendiamin
dppm	Bis(diphenylphosphan)methan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphan)propan
dr	diasteremeric ratio, Diastereomerenverhältnis
DSC	differential scanning calorimetry, Dynamische Differentialkalorimetrie
DTA	Differential thermoanalyse
ee	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoßionisation
en	Ethylendiamin
er	enantiomeric ratio, Enantiomerenverhältnis
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
FAB	fast atom bombardment, Ionisationsverfahren
F-IR	fernes Infrarot

h	Stunde
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
m	Multiplett
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Mesityl
Ms	Methansulfonyl
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse pro Ladung
ν	Wellenzahl
NAD^+	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid, oxidierte Form
NADH	Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid, reduzierte Form
nbd	2,5-Norbornadien
NMR	nuclear magnetic resonance, Kernmagnetresonanz
OR	optische Reinheit
ORD	optische Rotationsdispersion
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloyl
рТоl	<i>p</i> -Toluyl
q	Quartett

rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
S	Singulett
t	Triplett
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid
ТВНР	tert-Butylhydroperoxid
t-binap	2,2'-Bis{di(p-toluyl)phosphino}-1,1'-binaphthalin
tbp	Hydrido-tris(pyrazolyl)borat
TBDMS	<i>tert</i> Butyldimethylsilyl
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
Tfb	4-Trifluormethylbenzolsulfonyl
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri <i>iso</i> propylsilyl
тмѕ	Trimethylsilyl
TOF	turnover frequency, Wechselzahl
TON	turnover number, katalytische Produktivität
ТРР	Triphenylphosphan
Tr	Trityl
Ts	4-Toluolsulfonyl
v/v	Volumenverhältnis

Inhaltsverzeichnis

1	Einleit	ung		1
	1.1	Zuckei	r und Metall – Wie kommen die zusammen?	1
		1.1.1	Eine kurze Abhandlung der Geschichte der	
			Zuckerkomplexe	1
		1.1.2	Kohlenhydrat-Carbonylmetallkomplexe	7
		1.1.3	Zuckerkomplexe später Übergangsmetalle in der	
			asymmetrischen Katalyse	15
	1.2	(Di)am	ninozucker und stickstoffhaltige Kohlenhydrate	
		in Übe	ergangsmetallkomplexen und Katalysen	21
		1.1.2	Darstellung und Vorkommen von Di- und Polyaminozuckern	21
		1.2.2	Stickstoffhaltige Kohlenhydrate und Derivate	
			in Übergangsmetallkomplexen und Katalysen	24
		1.2.3	Diaminokohlenhydrate in Übergangsmetallkomplexen	
			und Katalysen	35
	1.3	Arenk	omplexe des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums –	
		Darste	ellungen und Anwendungen	41
		1.3.1	$\eta^{\text{5}}\text{-}\text{Cyclopentadienylrhodium-}$ und iridium-Komplexe	41
		1.3.2	η^6 -Arenruthenium(II)-Komplexe	45
		1.3.3	Transferhydrierung nach Noyori	48
	1.4	trans-	Bisphosphandiamindichloridoruthenium(II)-Komplexe	
		in der	enantioselektiven Hydrierung	60
	1.5	Platin((II)- und Palladium(II)-Komplexe	68
		1.5.1	Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe in der Medizin	68
		1.5.2	Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe in der Katalyse	71
	1.6	Cyclop	entadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe	77
		1.6.1	Cyclopentadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe	
			in der Katalyse	77
		1.6.2	Cyclopentadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe	
			in der Medizin	81
	1.7	Carbo	nylrhenium(I)-Komplexe	83

		1.7.1	Carbonylrhenium(I)-Komplexe in der Medizin	83
		1.7.2	Carbonylrhenium(I)-Komplexe in der Katalyse	87
2	Motiv	vation		89
3	Ergeb	onisse ui	nd Diskussion	93
	3.1	Organ	ische Zielstrukturen	93
	3.2	Organ	ische Synthesen	100
		3.2.1	Synthesen von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-	
			dideoxy- α -D-glucopyranosid (10) und Methyl-2-amino-4,6-O-	
			benzyliden-2,3-dideoxy-3-N-tosylamido- α -D-glucopyranosid (12)) 100
		3.2.2	Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy	/-
			α -D-mannopyranosid (20)	102
		3.2.3	Synthese von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy	/-
			α -D-gulopyranosid (28), -talopyranosid (31)	
			und -idopyranosid (32)	105
		3.2.4	Modifizierungen der Kohlenhydrate	108
		3.2.5	Reaktivität der Anhydrozucker und Sulfonylester gegenüber	
			Nukleophilen	109
			3.2.5.1 Bildung der Anhydrozucker	109
			3.2.5.2 Oxiranöffnung	110
			3.5.2.3 Wahl der Abgangsgruppen	110
			3.2.5.4 Ungesättigte Azidozucker	113
		3.2.6	Reduktion der Azidgruppen	114
	3.3	Strukt	uren und Eigenschaften der 2,3-Diazidopyranoside	
		19a, 2	7a und 30	115
	3.4	Eigens	schaften der 2,3-Diaminopyranoside	119
	3.5	Eigens	schaften der 3-Tosylamidoglucoside 11 und 12	122
	3.6	Strukt	ur und Eigenschaften der 2,3-Bis(1,2,3-triazolyl)-	
		hexop	yranoside 34 und 35	125

127
130
130
146
154
158
158
164
166
167
172
179
186
186
196
200

		3.12.4 Thermogravimetrische Untersuchungen der	
		CO-freisetzenden Eigenschaften	203
	3.13	Darstellung und Eigenschaften von [OC-6-42]-fac-Bromidotricarbonyl	
		(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)	
		rhenium(I) (115)	208
4	Zusan	nmenfassung	215
5	Summ	nary	219
6	Ausbl	ick	223
7	Exper	imentalteil	225
	7.1	Darstellung der 2,3-Diaminohexopyranoside	230
	7.2	Modifizierungen der Kohlenhydrate	283
	7.3	Darstellung der organischen Reagenzien	291
	7.4	Darstellung der anorganischen Reagenzien	298
	7.5	Darstellung der anorganischen Zielverbindungen	308
	7.6	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	381
	7.7	Katalyseexperimente	388
8	Quell	en	393
9	Anhai	ng	428
	9.1	Einkristallröntgenstrukturanalyse	428
	9.2	DFT-Rechnungen	455
	9.3	Spektren	506
	9.4	Gefahrstoffe	514

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aurothioglucose (I) und <i>Auranofin</i> (II)	1
1.2	Molekülstruktur eines β -D-lyxoseverbrückten Dimolybdats (III)	2
1.3	(2,3,5- <i>O</i> -Tribenzyl-1-deoxy-β-D-ribofuranos-1-yl)pentacarbonylmangan	3
	(VI)	
1.4	Molekülstruktur von [Et ₃ NH][(CpZrCl) ₂ (μ -Cl){ μ -(β -MeBG)} ₂] (IX)	4
1.5	Struktur von (1-Phenyl- α -D-glucopyranosid)trimethylplatin(IV)-	5
	tetrafluoridoborat (X) und (1,2-Isopropyliden- α -D-glucofuranosid)-	
	trimethylplatin(IV)-tetrafluoridoborat (XI)	
1.6	Strukturen von [(β-D-Arabinopyranosid-1,2,3,4-O-tetraato)-	5
	bis{ethylendiaminpalladium(II)}]-Pentahydrat (XII) ^[18b] und [{(β -D-	
	Fructofuranosyl- <i>O¹,O</i> ³ -α-D-glucopyranosid- <i>O^{3′},O^{4′}</i> -ato)(4-)}-	
	bis{ethylendiaminpalladium(II)}]-Undecahydrat (XIII)	
1.7	Struktur der beiden Isomere von (Methyl- β -D-galactopyranosid)[hydrido-	6
	tris-(pyrazolyl)borato]oxidorhenium (XIV, XV)	
1.8	Bis-μ-(2,3,4,6- <i>O</i> -tetraacetyl-1-deoxy-1-seleno-β-D-glucopyranosidato-Se)	7
	bis(tricarbonyleisen) (XVIa) bzwbis(tricarbonylruthenium) (XVIb)	
1.9	Molekülstruktur von XVIIb	9
1.10	Komplexe XXVIII, XXIX und XXX von 2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-deoxy-1-	12
	thiolato-β-D-glucopyranose	
1.11	Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyleisen(II)-Komplexe mit Alkyl-	12
	Kohlenhydratliganden (XXXI, XXXII) und Tricarbonylmethyl-η ⁵ -	
	cyclopentadienylmolybdän(II)-Komplex (XXXIII) mit Kohlenhydratrest am	
	Cp-Ring	
1.12	Kohlenhydrat-Carbenkomplexe von <i>Dötz</i> (XXXIV), Aumann (XXXVII) und	13
	Fischer (XXXVIII)	
1.13	Komplexe XLII, XLIII, XLIV, XLV von 1,3,4,6-Tetra-O-acetyl-2-deoxy-2-	14
	isocyano-β-D-glucopyranose	

1.14	Strukturen von Phenyl-2,3-bis(diphenylphosphinit)-4,6- <i>O</i> -benzyliden- <i>B</i> -D-	16
	glucopyranosid (XLVI), 3,5-Bis[(3,5,3',5'-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-	
	diyl)phosphit]-1,2- <i>O</i> -isopropylidene-6-deoxy- α -D-glucofuranose (XLVII),	
	3,5,6-Bicyclophosphit-1,2-O-cyclohexyliden- α -D-glucofuranose (XLVIII), 6-	
	Deoxy-6-diphenylphosphan-3-[(3,5,3',5'-tetra- <i>tert</i> -butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-	
	diyl)phosphit]-1,2- <i>O</i> -isopropyliden- α -D-xylofuranose (IL), 6-	
	Ethylphosphonat-1,2-O-3,4-O-bis(isopropyliden)- α -D-galactopyranose (L),	
	1,6-Anhydro-2,4-dideoxy-2,4-bis(diphenylphosphan)- β -D-glucopyranose	
	(LI), Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-O-bis-2'-(diphenylphosphan)benzoyl- $lpha$ -	
	D-glucopyranosid (LII)	
1.15	Phosphinitolefin-Zuckerliganden (LIV, LV, LVIa) und Diolefin-	18
	Zuckerliganden (LVIb, LVII, LVIII)	
1.16	(4,6-Di- O -acetyl-1-(2'-thioethyldiphenylphosphan)-2,3-dideoxy- α -D-	19
	erythro-hex-2-eno-pyranosid- κS^1 , $\kappa P^{2'}$)- η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-	
	tetrafluoridoborat (LIX) und (3,4-Di-O-acetyl-6-(2'-	
	thioethyldiphenylphosphan)-1,2-dideoxy-D-arabino-hex-1-en-pyranosid-	
	κS^{6} , $\kappa P^{2'}$)- η^{4} -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoridoborat (LX)	
1.17	(2,3,4,6-Tetra-O-acetyl-1-deoxy-1-[(2'-diphenylphosphan)-benzyl)thio]- β -	19
	D-glucopyranose- $\kappa S^1, \kappa P^{2'}$)-(4-cyclopenten-1,3-dion)palladium(0) (LXI) bzw.	
	-benzoquinonpalladium(0) (LXII)	
1.18	(1,2-O-Isopropyliden-3,5-bis(<i>i</i> propylsulfanyl)- α -D-(+)-ribofuranose-	20
	$\kappa S^{3}, \kappa S^{5}$)- η^{4} -(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-tetrafluoridoborat (LXIII) und	
	Darstellung der twist chair-Konformation von Verbindung LXIII	
1.19	Dichloridoplatin(II)-Komplexe LXXIII, LXXIV und LXXV	25
1.20	Struktur von LXXIX	26
1.21	<i>N</i> -[1,2:3,4-Di- <i>O</i> -isopropyliden-6-deoxy-α-D-galactopyranos-6-yl]-L-alanin	27
	(LXXX) und Chlorido-(N-[1,2:3,4-di-O-isopropyliden-6-deoxy- $lpha$ -D-	
	galactopyranos-6-yl]-L-alaninato)-η ² -ethenplatin (LXXXI)	

1.22	(2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl-1-deoxy-1-(2 ['] -diphenylphosphanbenzylimino)-β-D- glucopyranosid-κ N^1 ,κ $P^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (LXXXVI), (1,2,3,4- Tetra- <i>O</i> -acetyl-6-deoxy-6-(2 ['] -diphenylphosphanbenzylimino)-α-D- glucopyranosid-κ N^6 ,κ $P^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (LXXXVII) und (2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl-1-deoxy-1-(2 ['] -diphenylphosphanbenzylimino)-β-D- glucopyranosid-κ N^1 ,κ $P^{2'}$)-η ⁴ -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)- tetrafluoroborat (LXXXVIII)	29
1.23	Strukturen der Liganden LXXXIX, naplephos (XCa), XCI und XCII	30
1.24	Strukturen der Liganden XCIIIa, XCIIIb und XCIV	31
1.25	Strukturen der Liganden XCVI und XCVII	32
1.26	Strukturen der Liganden XCVIII, IC und C	32
1.27	Strukturen der Liganden <i>gluco</i> Box (CI) und <i>gluco</i> Pybox (CII)	33
1.28	Strukturen der Carbenkomplexe CIII, CIV und CV	34
1.29	Strukturen von <i>trans</i> -Dichlorido-bis-(1,3,4,6-tetraacetyl-D- glucosamin)platin(II) (CVIII), Dichlorido-(6'-amino-1',3',4'-trimethyl-β-D- fructofuranosyl-6-amino-2,3,4-trimethyl-α-D-glucopyranosid)platin(II) (CIX), Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D- mannopyranosid)platin(II) (CX) und Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3- dideoxy-β-D-glucopyranosid)platin(II) (CXI), Dichlorido(benzyl-3,4- diamino-3,4-dideoxy-β-D- (CXII) und -L-arabinopyranosid)platin(II) (CXIII), Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-4- <i>O</i> -methyl-β-L- xylopyranosid)platin(II) (CXIV), Dichlorido-(2,3-diamino-1,2,3-trideoxy-L- xylopyranose)platin(II) (CXV), Cyclobutan-1,1-dicarboxylato(methyl-2,3- diamino-2,3-dideoxy-β-L-xylopyranosid)platin(II) (CXVI), Dichlorido(methyl- 3,4-diamino-2,3,4,6-tetradeoxy-β-L-lyxopyranosid)platin(II) (CXVI), Dichlorido- (CXVIII), Oxalato- (CXIX), Diiodido- (CXX), und Malonato-(2,3- diamino-2,3-dideoxy-p-glucopyranose)platin(II) (CXXI)	36

1.30	Strukturen von Methyl-2,3- <i>Bis</i> -(phenylmethimino)-2,3-dideoxy-4,6- <i>O</i> -	37
	benzyliden- α -D-glucopyranosid (CXXII), Methyl-2,3- <i>Bis</i> -(phenylmethimino)-	
	2,3-dideoxy-4,6-O-benzyliden- α -D-mannopyranosid (CXXIII), Methyl-2,3-	
	<i>Bis</i> -(benzylamino)-2,3-dideoxy-4,6- <i>O</i> -benzyliden-α-D-glucopyranosid	
	(CXXIV) und Methyl-2,3-Bis-(benzylamino)-2,3-dideoxy-4,6-O-benzyliden-	
	α-d-mannopyranosid (CXXV)	
1.31	Strukturen der Liganden CXXVI, CXXVII, CXXVIII, CXXIX, CXXX und CXXXI	39
1.32	Strukturen der elpanphos-Liganden CXXXII und CXXXIII	40
1.33	Strukturen der Komplexe CXLV und CXLVI	44
1.34	Strukturen der Komplexe CL, CLI und CLII	46
1.35	Struktur von [{1-(Aminoethyl)-3-methylimidazol-2-yliden}chlorido-(η^6 -p-	47
	cymol)-ruthenium(II)]-hexafluoridophosphat (CLIV)	
1.36	Strukturen verschiedener Liganden und Vorläuferkomplexe in der	53
	Transferhydrierung	
1.37	Strukturen verschiedener Liganden und Vorläuferkomplexe (Ru ^{II} , Fe ^{II} , Re ^V ,	57
	Re ^{III} , B ^{III}) in der Transferhydrierung von Acetophenon	
1.38	Strukturen von CXCIII, CXCIV und CXCV	60
1.39	Strukturen unterschiedlicher Vorläuferkomplexe und Liganden zur	65
	Hydrierung von Acetophenon	
1.40	Struktur von CCXIX	68
1.41	Strukturen von Cisplatin (CCXXII), Oxaliplatin (CCXXV), Nedaplatin	69
	(CCXXIII), Lobaplatin (CCXXVI) und Carboplatin (CCXXIV)	
1.42	Strukturen von CCXXVII, CCXXVIII und CCXXIX	70

1.43	Strukturen von CCXXX und CCXXXI	70
1.44	Strukturen von CCXXXII, CCXXXIII, CCXXXIV und CCXXXV	71
1.45	Strukturen von CCXXXVIII und CCXXXIX	72
1.46	Strukturen von CXCIII und CXCIV	74
1.47	Strukturen der Liganden CCXLV, CCXLVI, CCXLVII und CCXLVIII	76
1.48	Strukturen der Mo ^{ll} -Komplexe CCLIV, CCLV und CCLVI	79
1.49	Strukturen der Vorläuferkomplexe CCLXII, CCLXIII und CCLXIV	80
1.50	Strukturen der potenziellen Zytostatika CCLXVII und CCLXVIII	81
1.51	Strukturen der CO-RMs CCLXIX und CCLXX	82
1.52	Strukturen der Verbindungen CCLXXIV, CCLXXV, CCLXXVI und CCLXXVII	85
1.53	Strukturen der Verbindungen CCLXXVIII, CCLXXIX, CCLXXX, CCLXXXI und CCLXXXII	85
1.54	Strukturen der Zytostatika CCLXXXVI und CCLXXXVII	86
2.1	Diagramm zur Rohstoffpreisentwicklung 2002-2012	89
3.1	Diederwinkel (τ) und Abstände (t) zwischen zwei äquatorial ständigen (a), einer äquatorial und einer axial ständigen (b) und zwei axial ständigen Aminogruppen (c) an einer 2,3-Diamin-2,3-dideoxy-D-hexopyranose	93
3.2	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6- <i>O</i> - benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid (10), Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid (20), Methyl- 4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid (28) und	94
	Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (31)	

3.3	mit DFT-Methoden berechnete potenzielle Energien von Methyl-4,6-O-	97
	benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (10), Methyl-4,6-	
	<i>O</i> -benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (20) und	
	Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (31)	
	für festgelegte Diederwinkel der Ebenen N-C2-C3 und C2-C3-N	
3.4	Funktionalisierung von 10	99
3.5	Molekülstrukturen von 29_{NO2} und 29_{N3}	112
3.6	Molekülstruktur von 27b	113
3.7	Molekülstruktur von 19a, Molekülstruktur von 30 und mit DFT-Methoden	116
	berechnete Molekülstruktur von 27a	
3.8	¹ H-NMR-Spektren von 19a, 27a und 30	117
3.9	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 19a, 27a und 30	117
3.10	¹³ C-NMR-Spektren von 19a, 27a und 30	118
3.11	¹ H-NMR-Spektren von 10, 20, 28 und 31	120
3.12	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 10 , 20 , 28 und 31	121
3.13	¹³ C-NMR-Spektren von 20, 28 und 31	121
3.14	¹ H-NMR-Spektren von 11 und 12	123
3.15	¹³ C-NMR-Spektren von 11 und 12	123
3.16	¹ H-NMR Spektren von 34 und 35	126
3.17	¹³ C-NMR Spektren von 34 und 35	126

3.18	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6- <i>O</i> - benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)-α-D-gulopyranosid (34) und Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)-α-D- talopyranosid (35)	127
3.19	¹ H-NMR-Spektren von 32 und 33	128
3.20	Koordinationsmuster eines (<i>S,S</i>)-1,2-Bis(picolinsäureamido)cyclohexans (a), von CCCIX (b) und von 33 in quadratisch-planaren <i>cis</i> -Komplexen (c)	129
3.21	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6- <i>O</i> - benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)-α-D-glucopyranosid (CCCIX) und Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)-α-D- idopyranosid (33)	129
3.22	¹ H-NMR-Spektren von 65, 66, 67 und 69	132
3.23	Molekülstrukturen von 71, 72, 74a, 75 und 76	134
3.24	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 74 , [<i>T</i> -4-S]- 74 , [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 79b , [<i>T</i> -4-S]- 79b , [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 80b und [<i>T</i> -4-S]- 80b	136
3.25	¹ H-NMR-Spektren von 71, 72 und 76	137
3.26	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 71, 72 und 76	137
3.27	¹³ C-NMR-Spektrum von 76	138
3.28	¹ H-NMR-Spektren von 73, 74a, 74b und 75	140
3.29	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 73, 74a, 74b und 75	140
3.30	¹³ C-NMR-Spektren von 74b und 75	141
3.31	¹ H-NMR-Spektren von 77, 78, 79a und 80a	141
3.32	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 77, 78, 79a und 80a	142

3.33	¹³ C-NMR-Spektren von 77, 78, 79a und 80a	142
3.34	¹ H-NMR-Spektren von 81, 82, 83a und 84	143
3.35	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 81, 82, 83a und 84	143
3.36	¹³ C-NMR-Spektren von 81, 82 und 84	144
3.37	¹ H-NMR-Spektrum von 82 bei 183 K und 303 K	144
3.38	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen mit besonderer Berücksichtigung der in den NOESY-NMR-Spektren koppelnden Protonen von [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 73, [<i>T</i> -4- <i>S</i>]- 73, [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 78 und [<i>T</i> -4- <i>S</i>]- 78	145
3.39	Vergleich der Stereochemie von 10, 20 und Methyl-2,3-diamino-4,6- <i>O</i> - benzyliden-2,3-dideoxy-α-ι-glucopyranosid (CCXC)	149
3.40	vergleichbare Liganden und Vorläuferkomplexe zur Transferhydrierung	150
3.41	¹ H-NMR-Spektren von 85, 86 und 87	155
3.42	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 85, 86 und 87	155
3.43	¹³ C-NMR-Spektrum von 85	156
3.44	F-IR-Spektren der Verbindungen 88-92	159
3.45	F-IR-Spektren der Verbindungen 93-96	159
3.46	¹ H-NMR-Spektren von 88, 89, 90, 91 und 92	161
3.47	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 88, 89, 90, 91 und 92	161
3.48	¹³ C-NMR-Spektren von 88, 90 , 91 und 92	162
3.49	¹ H-NMR-Spektren von 93, 94, 95 und 96	162
3.50	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 93, 94, 95 und 96	163

3.51	¹³ C-NMR-Spektren von 93, 94, 95 und 96	163
3.52	¹ H-NMR-Spektrum von 103	169
3.53	Molekülstruktur von 103	170
3.54	Dimerstruktur von 103	170
3.55	¹ H-NMR-Spektren von 105, 108 und 109	173
3.56	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 105, 108 und 109	173
3.57	¹³ C-NMR-Spektren von 108 und 109	174
3.58	UV/Vis-Spektren von 108 und 109	176
3.59	IR und F-IR-Spektren von 108	177
3.60	IR und F-IR-Spektren von 109	177
3.61	Molekülstruktur von 108	178
3.62	Isomere von 110 und 111	180
3.63	¹ H-NMR-Spektren von 110 und 111	181
3.64	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 110 und 111	181
3.65	¹³ C-NMR-Spektren von 110 und 111	182
3.66	Ausschnitt aus den ¹³ C-NMR-Spektren von 110 und 111	182
3.67	UV/Vis-Spektren von 110 und 111	183
3.68	IR und F-IR-Spektren von 110	184
3.69	IR und F-IR-Spektren von 111	184
3.70	Molekülstruktur von [SP-4-2]- 111	185

3.71	Ausschnitt aus den ¹³ C-NMR-Spektren von 112a und 113	187
3.72	¹ H-NMR-Spektren von 112a und 113	187
3.73	Ausschnitt aus den ¹ H-NMR-Spektren von 112 und 113	188
3.74	¹³ C-NMR-Spektren von 112a und 113	188
3.75	Ausschnitt aus dem ¹³ C-NMR-Spektrum von 114	189
3.76	¹ H-NMR-Spektrum von 114	190
3.77	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 114	190
3.78	¹³ C-NMR-Spektrum von 114	191
3.79	¹ H-NMR-Spektren von 114 bei 183 und 323 K	191
3.80	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen mit besonderer Berücksichtigung der in den NOESY-NMR-Spektren koppelnden Protonen von 114a_{Mo} und 114b_{Mo}	192
3.81	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der [<i>SPY</i> -5-14]- Dicarbonylchlorido-η ⁵ -cyclopentadienyl(methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3- diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)molybdän(II)-Kationen 112a und 112b	192
3.82	Molekülstruktur von 114a	193
3.83	UV/Vis-Spektrum von 112a	194
3.84	UV/Vis-Spektren von 112a	194
3.85	UV/Vis-Spektren von 112a und 114	195
3.86	Linear polarisiertes Licht	198
3.87	CD-Spektrum von 112a (360-650 nm)	198

3.88	CD-Spektrum von 112a (260-420 nm)	199
3.89	UV- und CD-Spektrum von 112a	199
3.90	Cyclovoltammogramm von 112a	201
3.91	Cyclovoltammogramm von 113	201
3.92	Schematische Darstellung des Aufbaus bei der DTA	203
3.93	TG-, DTA- und DTG-Kurven von 112a	205
3.94	TG-, DTA- und DTG-Kurven von 114	205
3.95	TG-Kurve und Massenthermogramm des Gasstroms von 112a	206
3.96	TG-Kurve und Massenthermogramm des Gasstroms von 114	206
3.97	temperaturaufgelöste IR-Spektren des Gasstroms von 112a	207
3.98	temperaturaufgelöste IR-Spektren des Gasstroms von 114	207
3.99	Ausschnitt aus dem ¹³ C-NMR-Spektrum von 115	209
3.100	¹ H-NMR-Spektrum von 115	209
3.101	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR-Spektrum von 115	210
3.102	¹³ C-NMR-Spektrum von 115	210
3.103	¹ H-NMR-Spektren von 115 bei 173 und 328 K	211
3.104	Cyclovoltammogramm von 115	212
3.105	IR- und F-IR-Spektren von 112	212
3.106	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der erhaltenen, facialen Stereoisomere [<i>OC</i> -6-42]- 115b sowie der	213
	nicht erhaltenen, meridionalen Stereoisomere	

4.1	Synthetisierte Liganden (10, 12, 20, 28, 31, 33, 34 und 35) und	215
	Zwischenverbindungen (11, 19a, 27a, 31)	
4.2	Synthetisierte Kohlenhydratkomplexe	216
5.1	Prepared ligands (10, 12, 20, 28, 31, 33, 34 und 35) and intermediates	219
	(11, 19a, 27a, 31)	
5.2	Synthesized diamine complexes	220
6.1	mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der [SPY-5-14]-	224
	Dicarbonylchlorido- η^5 -cyclopentadienyl(methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-	
	diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)molybdän(II)-Kationen 116a	
	und 116b sowie der [<i>SPY</i> -5-14]-Dicarbonylchlorido-η ⁵ -	
	cyclopentadienyl (methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-	
	talopyranosid)molybdän(II)-Kationen 117a und 117b	

Schemataverzeichnis

1.1	Transfer eines Pentacarbonylmanganfragmentes an 2,3,4,6-Tetrabenzyl-1-	3
	bromido-α-D-glucopyranose (IV)	
1.2	Carbonylinsertion und C-Mn-Bindungsbruch an V	3
1.3	Bildung von XVII aus 10 und Hexacarbonylchrom(0), -molybdän(0) und -	8
	wolfram(0)	
1.4	Bildung von Verbindung XIX	9
1.5	Bildung von Verbindung XXI	10
1.6	Bildung von μ -(3,5-Dideoxy-1,2- <i>O</i> -isopropyliden-3,5-dithio- α -D-	11
	ribofuranosidato-S)-bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)) (XXIIIa) bzw	
	bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)iridium(I)) (XXIIIb) und μ -(3,5-Dideoxy-1,2- <i>O</i> -	

	isopropyliden-3,5-dithio- α -D-xylofuranosidato-S)-bis-(η^4 -(1,5-	
	cyclooctadien)rhodium(I)) (XXIVa) bzwbis-(η ⁴ -(1,5-	
	cyclooctadien)iridium(I)) (XXIVb)	
1.7	Austausch von cod gegen CO an den Verbindungen XXIVa und XXVa	11
1.8	Austausch einer Oxa- gegen eine Aza-Funktion an XXXV und	14
	diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion an Pentacarbonylchromkomplex	
	XL	
1.9	Ruthenium(II)-katalysierte Transferhydrierung von Acetophenon mit	18
	modifiziertem Chitosan als Liganden	
1.10	Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminoglucose (Methyl-2-amino-4,6-O-	21
	benzyliden-2,3-dideoxy-3-nitro- β -D-glucopyranosid LXV) nach <i>Baer</i>	
1.11	Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminoglucose (Benzyl-2-acetylamido-3-	23
	azido-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid LXX) nach <i>Meyer</i>	
	zu Reckendorf	
1.12	Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminomannose (Methyl-4,6-O-	24
	benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- $lpha$ -D-mannopyranosid 19a) und -altrose	
	(Methyl-2-amino-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-altropyranosid	
	LXXII) nach <i>Guthrie</i>	
1.13	Bildung der Verbindungen LXXVII und LXXVIII	26
1.14	Bildung von Komplex LXXXIII	28
1.15	Deacetylierung von (2,3,4,6-Tetra- <i>O</i> -acetyl-1-deoxy-1-picolylimino- β -D-	28
	glucopyranoside- $\kappa N^1, \kappa N^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (LXXXIV)	
1.16	Palladiumkatalysierte allylische Alkylierung nach Chen	31
1.17	Synthese von CVII	34
1.18	Rhodium(I)-katalysierte stereoselektive Hydrierung von Acetophenon	38
1.19	Palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von meso-Cyclopent-2-en-1,4-	39
	diolbiscarbamat nach Ruffo	
1.20	Darstellung von Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylrhodium(III) und	42
	iridium(III)-Komplexen CXXXV und CXXXVI aus CXXXIV	

1.21	Hydroxylierung von Dekalin (CXXXVIII) zum Alkohol CXXXIX	43
1.22	Totalsynthese von (+)-Norephedrin (CXLIII) aus CXL über 2,2-Dioxo-1,2,3-	43
	oxathiazol CXLI und 2,2-Dioxo-1,2,3-oxathiazolidin CXLII	
1.23	Darstellung von η^6 -Benzolruthenium(II)-Komplexen CXLVIII und CXLIX aus	45
	CXLVII	
1.24	Darstellung des Amin-Carben-Liganden CLIII	47
1.25	Transferhydrierung von CVL zu CVLI	48
1.26	Erste asymmetrische Transferhydrierung von Acetophenon	49
1.27	Asymmetrische Transferhydrierung von Itaconsäure	49
1.28	Transferhydrierung von Acetophenon	49
1.29	Vorgeschlagener Mechanismus der konventionellen Transferhydrierung	50
1.30	Transferhydrierung mit CLXIV als Vorläuferkomplex	51
1.31	Transferhydrierung mit CLXV als Vorläuferkomplex	51
1.32	Mechanismus der Transferhydrierung nach Noyori	52
1.33	Konzertierte "H ₂ "-Übertragungsreaktion und sechsgliedriger	52
	Übergangszustand (CLXIX)	
1.34	Prozeß zur Speicherung und Abgabe von Wasserstoff nach Beller	53
1.35	Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol	55
1.36	Transferhydrierung von Acetophenon in Wasser	55
1.37	Transferhydrierung von Acetophenon in Ameisensäure	55
1.38	Transferhydrierung von Acetophenon mit Shvo-Katalysator	56
1.39	Transferhydrierung von Acetophenon in Ameisensäure	57
1.40	Erste enantioselektive homogen Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung	60
1.41	Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung von CXCVI und	61
	CXCVII	
1.42	Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung mit	62
	CXCVIII als Vorläuferkomplex	

1.43	Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung von Acetophenon	62
1.44	Mechanismus der Hydrierung von Ketonen mit Vorläufer CIC	63
1.45	Hydrierung von Acetophenon mit unterschiedlichen Vorläuferkomplexen	65
	und Liganden	
1.46	Bildung des aktiven Katalysators CCXVIII aus CCXVI	67
1.47	Umsetzung von CCXX zu CCXXI	68
1.48	Platin(II)-katalysierte intramolekulare Hydroalkoxylierung von CCXXXVI	72
1.49	Platin(II)-katalysierte asymmetrische Hydroarylierung mit Indol	73
1.50	Palladium(II)-katalysierte asymmetrische Addition von 1-Phenylnitril an	73
	Imide	
1.51	Palladium(II)-katalysierte asymmetrische Hydrophosphanierung	74
1.52	Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Alkylierung	74
	nach Trost und Dietsche	
1.53	Palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von meso-Cyclopent-2-en-1,4-	75
	diolbiscarbamat nach Trost	
1.54	Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Alkylierung nach Mino	76
1.55	Darstellung von CCL und CCLI	77
1.56	Umsetzung von CCLII zu CCLIII	78
1.57	Pauson-Khand-Reaktion von 2,5-Norbornadien mit CCLVII	78
1.58	Aktive Katalysatoren bei der Epoxidierung mit CpMo(II)-Komplexen	79
1.59	Oxidation von CCLXV zum aktiven Oxidationskatalysator CCLXVI	81
1.60	Darstellung des Komplexvorläufers CCLXXI aus CCLXXIV	83
1.61	Darstellung der Verbindungen CCLXXII und CCLXXIII	84
1.62	click-Reaktion von CCLXXXIII und CCLXXXIV zu CCLXXXV	86
1.63	Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol	87
2.1	Konzept zur Funktionalisierung von Cellulose (A) und Chitin (B) als Polyligand	92

3.1	Syntheseplan von 10 und 12	100
3.2	Syntheseplan von 20	102
3.3	Syntheseplan von 28, 31 und 33	105
3.4	Huisgen-Cycloaddition an 27a und 30	108
3.5	Oxiranöffnung an 15	110
3.6	Darstellung der Verbindungen 65-84	130
3.7	Transferhydrierung von Acetophenon (Mech.)	146
3.8	Transferhydrierung von Acetophenon	147
3.9	Darstellung von 85 , 86 und 87	154
3.10	Darstellung der Verbindungen 88-96	158
3.11	Hydrierung von Acetophenon	165
3.12	Einführung eines Chelatliganden in Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe:	166
	(a) durch Lösen des Metallhalogenids im Liganden, (b) durch Substitution	
	gegen Halogenidoliganden in polar-protischem Milieu, (c) durch	
	Substitution gegen schwache Liganden	
3.13	Einführung eines Diaminochelatliganden in Palladium(II)- und Platin(II)-	167
	Komplexen durch Zwei-Phasen-Kristallisation	
3.14	(a) Austausch von Halogenidoliganden an Palladium(II)- und Platin(II)-	172
	Komplexen gegen Allyl; (b) Einführung eines Diaminliganden an	
	Allylpalladium(II)- und Platin(II)-Komplexen durch Chloridabspaltung	
3.15	Einführung eines Diaminliganden an Alkenplatin(II)-Komplexen durch	179
	Chloridabspaltung	
3.16	Darstellung der Verbindungen 112a, 113 und 114 durch Chloridabspaltung	186
3.17	Darstellung der Verbindung 115	208

Tabellenverzeichnis

1.1	Bekannte Di- und Polyaminokohlenhydrate; charakterisiert als Di- oder	22
	Polyacetylamide	
1.2	Beispiele für die Transferhydrierung in 2-Propanol	54
1.3	Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon in Wasser	55
1.4	Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol	58
1.5	Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon in	58
	Ameisensäure/Triethylamin	
1.6	Hydrierung von Acetophenon mit unterschiedlichen Vorläuferkomplexen	66
	und Liganden	
3.1	Diederwinkel und N-N-Abstände von 10, 20, 28 und 31 (Molekülstrukturen	95
	berechnet mit DFT-Methoden: Orca 2.9, Funktionale BP86 und B3LYP,	
	Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p))	
3.2	Energieunterschiede bei veränderten Diederwinkeln (Ebenen N-C2-C3 und	96
	C2-C3-N)	
3.3	Diederwinkel (Ebenen N-C1-C2 und C1-C2-N) von Übergangsmetall-	98
	komplexen mit cis-koordinierten N,N-Liganden und Chloridoliganden	
3.4	Sulfonsäureester 29 _R und dazugehörige Abgangsgruppen	112
3.5	Diederwinkel und Bindungswinkel von 19a, 27a, 30, 34 und 35	115
3.6	Spezifische Drehwerte von 20, 28 und 31 und der entsprechenden Methyl-	122
	4,6- <i>O</i> -benzyliden- α -D-hexopyranoside	
3.7	Spezifische Drehwerte von 11, 12, 4a, 9 und Methyl-2-acetylamido-3-O-	124
	toluolsulfonyl-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-α-D-glucopyranosid	
3.8	Verbindungen 65-84	131
3.9	Bindungswinkel und Atomabstände von 71 , 72 , 74a , [<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 74 (DFT), 75	133
	und 76	

3.10	Spezifische Drehwerte ([α] ^{25 °C} _{589 nm}) der Verbindungen 71, 72, 74-77, 79 -	135
	81, 83 und 84	
3.11	Einsatz der Verbindungen 65-69 und 71, 72, 76 und 77 als	147
	Katalysatorvorläuferkomplexe in der asymmetrischen Transferhydrierung	
	von Acetophenon	
3.12	Einsatz der Verbindungen 78-84 als Katalysatorvorläufer in der	148
	asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon	
3.13	turnover frequenzies der Katalysatorvorläufer 77, 78, 81 und 82	148
3.14	vergleichbare Liganden und Vorläuferkomplexe in der Transferhydrierung	151
	von Acetophenon in 2-Propanol	
3.15	vergleichbare Liganden und Vorläuferkomplexe in der Transferhydrierung	152
	von Acetophenon in Wasser	
3.16	Einsatz der Verbindungen 85-87 als Katalysatorvorläufer in der	157
	asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon	
3.17	Verbindungen 88-96	158
3.18	F-IR-Banden der Verbindungen 88-96	160
3.19	Einsatz der Verbindungen 88-96 als Katalysatorvorläufer in der	164
	asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon	
3.20	Ungeladene Halogenidopalladium(II)- und Platin(II/IV)-Komplexe von 58 ,	168
	59, 10 und 28	
3.21	Valenzschwingungen der Metall-Halogenid-Bindung	169
3.22	Daten der Molekülstrukturen der Verbindungen 97-100, sowie 103	171
3.23	Verschiebungen der Allyl-Protonen und Kohlenstoffatome	175
3.24	F-IR-Signale von 108 und 109	176
3.25	F-IR-Signale von 110 und 111	183
3.26	Wellenzahlen der CO-Schwingungen von 112a und 114	193
3.27	Temperaturbereiche der CO-Abgabe bei 112a, 114 und den Verbindungen XVII	204

3.28	Strukturdaten der Isomere 115a-d (DFT)	214
4.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Transferhydrierung von	217
	Acetophenon in 2-Propanol	
4.2	Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydrierung von Acetophenon in 2-	218
	Propanol	
5.1	results of transfer hydrogenation of acetophenone in 2-propanol	221
5.2	results of hydrogenation of acetophenone in 2-propanol	222

1 Einleitung – Zucker und Metall

1.1 Zucker und Metall – Wie kommen die zusammen?

1.1.1 Eine kurze Abhandlung der Geschichte der Zuckerkomplexe

Die Wechselwirkungen von Zuckern und Metallsalzen waren früh Gegenstand intensiver Forschungsarbeiten.^[1] Erste Untersuchungen zu Koordinationsverbindungen von Kohlenhydraten mit Metallen wurden unter physiologischen und technischen Gesichtspunkten durchgeführt. Im Jahr 1959 untersuchten Belford und Mitarbeiter Cu(II)-Komplexe von Cellulose, die bei der Behandlung von Holz mit kupfersulfathaltigen Holzschutzfarben entstehen.^[2] Beevers und Macnochie charakterisierten 1965 einen Dikalium-D-glucose-1-phosphat-Komplex.^[3] Komplexbildungskonstanten Die von Alkalimetallund Erdalkalimetallbzw. Erdalkalimetallund Lanthanoid-Kohlenhydratkomplexen wurden 1966 von *Rendleman*^[4a] und 1975 von *Moulik* und *Khan*^[4b] bzw. 1976 von *Lenkinski* und *Reuben*^[5] publiziert. *Angyal* und Mitarbeiter veröffentlichten ab 1971 zahlreiche Arbeiten Metallkation-Polyol-Komplexen, in zu denen auch Übergangsmetallkationen eingesetzt wurden.^[6a-e] In den folgenden drei Jahrzehnten wurden Untersuchungen zur Bindung von Eisen(II)-Kationen^[6f] und Vanadat^[6g-j] an Kohlenhydrate durchgeführt. Ab der zweiten Hälfte der Siebziger Jahre wurde der Metabolismus von Algen untersucht, die Arsenozucker produzieren.^[7] Schon seit dem Anfang des letzten Jahrhunderts ist die Aurothioglucose (I) bekannt, eine polymere Koordinationsverbindung von 1-Deoxy-1-thio- β -D-glucose und Gold(I)-Kationen, die gegen Rheuma eingesetzt wird.^[8a] Im Jahr 1972 stellten Sutton und Mitarbeiter mit Auranofin [(2,3,4,6-Tetraacetyl-1-deoxy-1thiolato-β-D-glucose)(triethylphosphan)gold(I)] (II) eine Weiterentwicklung dieser Verbindung vor (Abbildung 1.1).^[8b]



Abbildung 1.1: Aurothioglucose (I) und Auranofin (II).^[9c]

1 Einleitung – Zucker und Metall

Die erste Struktur eines Übergangsmetallkohlenhydratkomplexes wurde 1981 von *Taylor* und *Waters* veröffentlicht. Es handelte sich dabei um einen zweikernigen Lyxose-Molybdatkomplex (III).^[9a] *Sauvage* und Mitarbeiter untersuchten daraufhin Lösungen von Zuckern und Molybdat mit Kernmagnetresonanzmethoden.^[9b] Die Gruppe um *Klüfers* sollte später diese Arbeiten wieder aufgreifen (Abbildung 1.2).^[9c]



Abbildung 1.2: Molekülstruktur eines β -D-lyxoseverbrückten Dimolybdats (III).^[9c]

Unter synthetischen Aspekten entwickelte die Gruppe um *DeShong* 1985 verschiedene Zucker-Organometallkomplexe (**V**, **VI**, **VII**). β -Glykosidisch gebundene Pentacarbonylmangan-Fragmente eröffneten neue C-C-Verknüpfungsreaktionen an Monosacchariden (Abbildung 1.3, Schema 1.1). Carbonylierung und Abspaltung des Pentacarbonylmanganfragments durch Methanol führt zur Bildung eines zyklischen Ethers mit Esterfunktion (**VIII**, Schema 1.2).^[10]




Schema 1.2: Carbonylinsertion und C-Mn-Bindungsbruch an V.^[10]

Bei der Umsetzung von 1-alkylsulfonierten 2,3,4,6-geschützten Hexopyranosen mit Pd(0)-Verbindungen zu Glykalen tritt in einer Zwischenstufe eine glykosidische C-Pd-Bindung auf, wie *Scott* und *Scott* 1992 berichteten.^[11]

Schon 1989 nutzten *Duthaler* und andere Titanhalbsandwich-Kohlenhydrat-Komplexe mit einzähnigen Liganden als Reagenzien in stereoselektiven C-C-Verknüpfungsreaktionen.^[12] Die erreichten Enantiomerenüberschüsse waren mit denen etablierter Liganden vergleichbar.

Heck und Mitarbeiter publizierten ab 2001 bis heute Titan- und Zirkonium-Halbsandwich-Kohlenhydratkomplexe mit zweizähnigen Pyranosidatoliganden.^[13] Während der Zirkonatkomplex mit Ammoniumkationen eine Wirt-Gast-Verbindung eingeht (Abbildung 1.4),^[13a,d] sind die Titankomplexe als Vorläuferkomplex für die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen geeignet.^[13d,e] Ein 1996 von *Wang* und anderen publizierter zweikerniger Vanadatkomplex weist Ähnlichkeiten in der Koordination der Metallatome zum Zirkonatkomplex auf.^[13f]

3



Abbildung 1.4: Molekülstruktur von $[Et_3NH][(CpZrCl)_2(\mu-Cl){\mu-(\beta-MeBG)}_2]$ (IX).^[13a]

Die Gruppe um *Erker* veröffentlichte ab 2005 Titanocen- und Zirkonocen-Kohlenhydratkomplexe mit Kohlenhydrat-substituierten Cp-Liganden.^[14a-c] Komplexe dieser Art sind in der metallocenkatalysierten Olefinpolymerisation einsetzbar. Schon 1994 hatten *Vasella* und Mitarbeiter Ferrocene mit vergleichbaren Kohlenhydrat-substituierten Cyclopentadienylliganden dargestellt.^[14d]

In einer Reihenuntersuchung verschiedener [(Diol)bis(phosphan)platin(II)]-Komplexe veröffentlichten *Andrews* und Mitarbeiter 1994 die Kristallstruktur eines [(dppp)(D-mannitol)Pt]-Komplexes und die Komplexbildungskonstanten anderer Pt(II)-Komplexe von ungeschützten Zuckeralkoholen.^[15]

In den folgenden Jahren wurde eine Reihe von Diol-Komplexen aus Platinmetallkationen mit Kohlenhydratliganden erhalten. Die Gruppe um *Steinborn* publizierte zwischen 1997 und 2000 einige Methylplatin(IV)-Komplexe mit geschützten Hexapyranosen und -furanosen (Abbildung 1.5). Diese sollten auf ihre cancerostatische Wirkung getestet werden.^[16] In einem Übersichtsartikel fassten *Steinborn* und *Junicke* diese Ergebnisse und weitere Zucker-Platinmetallkomplexe zusammen.^[16g]



Abbildung 1.5: Struktur von (Phenyl- α -D-glucopyranosid)trimethylplatin(IV)-tetrafluoridoborat (**X**) und (1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-glucofuranosid)trimethylplatin(IV)-tetrafluoridoborat (**XI**).^[16b]

Klüfers und Mitarbeiter untersuchten 1994 die Eigenschaften von in Cuoxam oder *Schweitzers Reagenz* [(OH)₂(NH₃)₂Cu] gelöster Cellulose und veröffentlichte bald darauf Kohlenhydratkomplexe verschiedener höher oxidierter Übergangmetalle.^[17] *Klüfers* erkannte, dass stabile Komplexe nur erhalten werden können, wenn das Metallion ausreichend lewis-sauer ist, um an die Hydroxygruppen der Kohlenhydrate zu binden, oder wenn ein Vorläuferkomplex eingesetzt wurde, der diese Gruppen deprotonierte. Schließlich fand die Gruppe um *Klüfers* 1998 in [(OH)₂(en)Pd] ein geeignetes Agens zur Deprotonierung und Komplexierung von ungeschützen Mono- und Disacchariden (XII, XIII, Abbildung 1.6).^[18a-c] Nach dem gleichen Prinzip wurden später Nickel(II)-Komplexe von Kohlenhydraten,^[18d] sowie Palladium(II)-,^[18e] Nickel(II)- und Kupfer(II)-Komplexe^[18f] von Zuckeralkoholen dargestellt.



Abbildung 1.6: Strukturen von [(β -D-Arabinopyranosid-1,2,3,4-O-tetraato)bis{ethylendiaminpalladium(II)}]-Pentahydrat (**XII**)^[18b] und [{(β -D-Fructofuranosyl- $O^{1}, O^{3}-\alpha$ -Dglucopyranosid- $O^{3'}, O^{4'}$ -ato)(4-)}-bis{ethylendiaminpalladium(II)}]-Undecahydrat (**XIII**).^[18a]

Im Jahr 2002 veröffentlichten *Klüfers* und Mitarbeiter zwei isomere Oxorhenium-Kohlenhydratkomplexe (**XIV**, **XV**); 2010 folgten weitere.^[19a] Die Gruppe publizierte im Jahr 2006 Tricarbonylrhenium(I)-Cluster mit Zuckeralkoholat-Liganden.^[19b] Das Einsatzziel solcher Komplexe sind die histologische Diagnostik und die Tumorbekämpfung (Abbildung 1.7), wenn radioaktive Isotope des Rheniums eingesetzt werden. Die Rheniumverbindungen können auch als Modellverbindungen für Tc dienen, dessen analoge Komplexe in der medizinischen Strahlendiagnostik angewandt werden.^[19] Ab 2003 veröffentlichten *Klüfers* und Mitarbeiter verschiedene Kohlenhydratester von Säuren der Hauptgruppenelemente (Borsäure,^[20a] Boronsäure,^[20b] selenige Säure,^[20c] Arsonsäure).^[20d]



Abbildung 1.7: Struktur der beiden Isomere von (Methyl-β-D-galactopyranosid-3,4-*O*-diato){hydridotris-(pyrazolyl)borato}oxidorhenium(V) (**XIV**, **XV**).^[19a]

Klüfers und Mitarbeiter sind eher an der Erkundung der Möglichkeiten und Beschränkungen der Koordinationsfähigkeit von Kohlenhydraten interessiert als an der Anwendbarkeit ihrer Komplexe. In neuerer Zeit veröffentlichten sie NMR-Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Kohlenhydraten und Metallsalzen in Lösungen und leiteten daraus Koordinationsmoden ab.^{[18e],[21]}

Die Gruppe beschäftigte sich auch mit supramolekularen Übergangsmetall-Cyclodextrin-Komplexen.^[22] Diese dienten als Bindungsmodelle für die Komplexe der Cellulose.

Cyclodextrine werden in der Katalyse in zweiphasigen Systemen eingesetzt, da sie mit organischen Molekülen Wirt-Gast-Systeme ausbilden und somit als Lösungsvermittler wirken.^[23a-d] Zudem sind sie zur chiralen Erkennung fähig.^[23e]

Mitic und Mitarbeiter untersuchten 2011 die Eigenschaften von bioaktiven Kupfer(II)-Komplexen mit stärkeverwandten Polysacchariden.^[24]

Heck und andere knüpften 2004 Ferrocen-Chromophore über einen Linker an Cellulose. Es konnten jedoch keine chiralen Effekte auf die Chromophore übertragen werden.^[25]

In zwei Artikeln werden die hier vorgestellten Arbeiten wiedergegeben: *Kharisov* und Mitarbeiter veröffentlichten 2004 einen Übersichtsartikel zu Komplexliganden aus synthetisch modifizierten Kohlenhydraten.^[26a] *Tschersich* und andere fassten 2011 die Arbeiten zu Organometallzuckerkomplexen in einem Übersichtsartikel zusammen.^[26b]

1.1.2 Kohlenhydrat-Carbonylmetallkomplexe

Obwohl Carbonylübergangsmetallkomplexe eine der größten Klassen der Organometallverbindungen darstellen, sind nur eine Handvoll Kohlenhydratkomplexe mit Metallcarbonylfragmenten bekannt. Verbindungen dieser Art zeigen ein großes Potential als Tracer in der medizinischen Diagnostik und der Strahlentherapie, als Kohlenmonoxid abgebende Moleküle (CO-RM), als Vorläuferkomplex in der enantioselektiven Katalyse oder als Schlüsselverbindungen auf dem Weg zu pharmazeutisch relevanten Zuckerderivaten, wie *DeShong* und Mitarbeiter 1985 aufzeigten (Kapitel 1.1., Abbildung 1.3, Schemata 1.1 und 1.2).^[10] *Beck* und Mitarbeiter synthetisierten eine 2,3,4,6-O-Tetraacetyl-1-deoxy-1-seleno-β-Dglucopyranose und setzten diese als Ligand in mehreren Koordinationsverbindungen mit unterschiedlichen Zentralmetallen ein.^[27] Die Dodecacarbonyle des Eisens und Rutheniums wurden mit diesem Selenol-Liganden umgesetzt. Die resultierende Verbindung XVI ist zweikernig mit Metallzentren der Oxidationsstufe +1. Die beiden Selenide binden verbrückend zwischen den Tricarbonylmetallfragmenten (Abbildung 1.8).



XVIb: M = Ru

Abbildung 1.8: Bis- μ -(2,3,4,6-*O*-tetraacetyl-1-deoxy-1-seleno- β -D-glucopyranosid-1-ato-*Se*)-bis (tricarbonyleisen) (**XVIa**) bzw.-bis(tricarbonylruthenium) (**XVIb**)^[27]

Die Verbindungen XIV wurden als entzündungshemmende Agentien an Schweineleukozyten getestet. Nur ein analoger Triphenylphosphangold(I)selenid-Komplex zeigte den erwünschten Effekt.^[27] Im Jahr 2007 veröffentlichten *Heck* und Mitarbeiter eine Serie von mit dem chelatisierenden σ -Donorliganden Methyl-2,3-Koordinationsverbindungen diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (10) und Gruppe-6-Tetracarbonylmetallfragmenten.^[28] Der 2,3-Diamino-glycopyranosid-Ligand wurde ausgewählt, da DFT-Rechnungen gezeigt hatten, dass die Torsionswinkel und Abstände der Aminogruppen ähnlich sind wie in Ethylendiamin, wenn beide Aminogruppen äquatorial angeordnet sind oder eine äquatorial und die andere axial angeordnet ist. Solche 2,3-Diaminoglycoside sind jedoch aufwendig herzustellen. Das eingesetzte 2,3-Diaminoglucosid wurde in neun Stufen erhalten. Die Carbonylkomplexe Tetracarbonyl(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)chrom(0), -Molybdän(0) und -Wolfram(0) (XVII) (Schema 1.3, Abbildung 1.9) wurden durch Erhitzen zum Rückfluss einer Lösung des jeweiligen Hexacarbonyls und des Liganden in Toluol oder *p*-Xylol dargestellt.



Schema 1.3: Bildung von **XVIIa-c** aus **10** und Hexacarbonylchrom(0), -molybdän(0) und - wolfram(0).^[28]

Die Verbindungen **XVIIa-c** wurden für den Einsatz als CO-RMs in Versuchen *in vivo* vorgeschlagen. Es wird angenommen, dass Verbindungen mit Kohlenhydratliganden in solchen Versuchen bessere Verträglichkeit und Aktivität zeigen als solche mit herkömmlichen Liganden, da Zuckerkomplexe möglicherweise in den tierischen Kohlenhydrat-Stoffwechsel integiert werden.



Abbildung 1.9: Molekülstruktur von XVIIb.^[28]

Ein aktuelles Beispiel für einen tumoraktiven Kohlenhydrat-Carbonylkomplex publizierten Mitarbeiter.^[29] Reddy und Das perbenzylierte Galactal XVIII wird mit Dodecacarbonyltriruthenium (Schema 1.4) zum Rückfluss erhitzt. In einer Dehydrometallierung wird der Rutheniumcluster an die Doppelbindung addiert. Die Wasserstoffatome des Galactals wandern an die Rutheniumatome, und der Rutheniumcarbonyl-Hydridcluster XIX wird gebildet.



Schema 1.4: Bildung von Verbindung XIX.^[29]

Die Verbindung **XIX** zeigt große Antitumoraktivität gegen chronische myelogische Leukemie und andere Krebszelltypen und kann sich dabei mit *Cisplatin* durchaus messen.

Ein weiterer Rutheniumcarbonyl-Cluster mit einem Kohlenhydratliganden wurde 1992 von *Jones* und Mitarbeitern veröffentlicht (Schema 1.5).^[30]



Schema 1.5: Bildung von Verbindung XXI.^[30]

In diesem Fall reagiert Dodecacarbonyltriruthenium mit 1,2-*O*-Isopropyliden- α -D-glucofuranose (**XX**) zum Rutheniumcarbonyl-Cluster **XXI** mit gemischt-valenten Rutheniumzentren. Die zwei alkoxygebundenen Rutheniumatome haben eine formale Oxidationstufe von +1, während das dritte Ru-Atom eine Oxidationsstufe von 0 zeigt. Im Gegensatz zu *Reddys* Rutheniumcluster wurde dieser Komplex mit mäßigem Erfolg als Vorläuferkomplex in der enantioselektiven Hydrierung und Transferhydrierung an Carbonylverbindungen eingesetzt.

Im Jahr 1999 gaben *Claver* und Mitarbeiter Beispiele für dimere Rhodium(I)- und Iridium(I)-Komplexe mit Dithiolatliganden aus modifizierter Ribose und Xylose.^[31] Ausgehend von 3,5-Di-*S*-acetyl-3,5-dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3,5-dithio- α -D-ribofuranose (**XXII**) oder 3,5-Di-*S*acetyl-3,5-dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3,5-dithio- α -D-xylofuranose (**XXIII**) wurden die Komplexe durch Spaltung des Thioacetates mit Natriummethanolat und Koordination durch (cod)Rhodium(I)/Iridium(I)-methanolat-Dimere erhalten (Schema 1.6). Die Thiolate binden verbrückend zwischen den Metallzentren.



Schema 1.6: Bildung von μ -(3,5-Dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3,5-dithio- α -D-ribofuranosid-3,5-diato-*S*)-bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)) (**XXIIIa**) bzw. -bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)iridium(I)) (**XXIIIb**) und μ -(3,5-Dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden-3,5-dithio- α -D-xylofuranosid-3,5-diato-*S*)-bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)) (**XXIVa**) bzw. -bis-(η^4 -(1,5-cyclooctadien)iridium(I)) (**XXIVb**).^[31]



Schema 1.7: Austausch von cod gegen CO an den Verbindungen XXIVa und XXVa.^[31]

Die 1,5-Cyclooctadienliganden können durch Kohlenstoffmonoxid ersetzt werden, wobei die Verbindungen **XXVI** und **XXVII** entstehen (Schema 1.7). Daher wurden die Verbindungen **XXIVa** und **XXVa** als Vorläuferkomplexe in der Hydroformylierung von Styrol getestet. Leider gehen die Thiolatliganden bei Zugabe von Synthesegas (H₂/CO) verloren.

Zhou und *Beck* veröffentlichten 1994 Arbeiten zum Einsatz von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1deoxy-1-thiolato- β -D-glucopyranose als monodentaten Liganden in Cyclopentadienylkomplexen von Übergangsmetallen, wovon einige auch Carbonylliganden enthielten (**XXVIII**, **XXIX**, **XXX**, Abbildung 1.10).^[32]



Abbildung 1.10: Komplexe **XXVIII**, **XXIX** und **XXX** von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-thiolato- β -D-glucopyranose.^[32]

Sowohl *Baer* und *Hanna* als auch *Trainor* und *Smart* publizierten (Dicarbonyl)-(η^5 cyclopentadienyl)eisen(II)-Komplexe mit Zuckeralkylresten am Eisenatom (**XXXI**, **XXXII**) (Abbildung 1.11).^[33] *Lai* und Mitarbeiter synthetisierten verschiedene Cyclopentadiene mit Kohlenhydratresten. Diese wurden als chirale Cyclopentadienylliganden in Carbonylmolybdänkomplexen eingesetzt (**XXXIII**) (Abbildung 1.11).^[34]



Abbildung 1.11: Dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienyleisen(II)-Komplexe mit Alkyl-Kohlenhydratliganden (**XXXI, XXXII**)^[33] und Tricarbonylmethyl)-η⁵-cyclopentadienylmolybdän(II)-Komplex (**XXXIII**) mit Kohlenhydratrest am Cp-Ring.^[34]

Sowohl Aumann,^[35a] Fischer und Mitarbeiter^[35b-d] als auch Dötz und Mitarbeiter^[35e-h] veröffentlichten Carbenkomplexe von Kohlenhydraten. Im Fall derer der Gruppe um Dötz befindet sich die C=M-Bindung direkt an dem C1-Atom eines offenkettigen 2,3,4,5,6-O-Pentaacetyl-D-galactonsäuremethanolesters (XXXIV, Abbildung 1.12) anstelle einer C=O-Bindung,^[35f] an einem geschlossenkettigen 2,3-5,6-*O*-Bis(isopropyliden)mannonsäure-1,4lacton anstelle der C=O-Bindung (XXXV)^[35g] oder an einem Kohlenhydrat-substituierten Spirolacton anstelle der C=O-Bindung (XXXVI).^[35g] Aumann bzw. Fischer und Mitarbeiter veröffentlichten Carbenkomplexe, Pentacarbonylderen bzw. Dicarbonylcyclopentadienylmetallcarbenreste als ein O-Agylkon an ein 1,2-5,6-0-Bis(isopropyliden)- α -D-allo- bzw. 2,3-5,6-O-Bis(isopropyliden)- α -D-mannofuranosid (**XXXVII** bzw. XXXVIII) binden (Abbildung 1.12). An den Pentacarbonylchromkomplexen von Dötz und Mitarbeitern sind weitere Reaktionen möglich wie ein Austausch der Oxa-Funktion des 1,4-Lactons an XXXV gegen eine Aza-Funktion zum Komplex XXXIX oder eine diastereomere Diels-Alder-Reaktion mit 2,3-Dimethylbut-1,3-dien an dem aus XXXVI dargestellten Komplex XL zum Diels-Alder-Produkt XLI (Schema 1.8).^[35g]



Abbildung 1.12: Kohlenhydrat-Carbenkomplexe von *Dötz* (**XXXIV**),^[35f] *Aumann* (**XXXVII**)^[35a] und *Fischer* (**XXXVIII**).^[35b]

Andere stark bindende Liganden der Organometallchemie sind die zum Kohlenmonoxid isolobalen Isocyanide. *Beck* und Mitarbeiter publizierten 1990 einige Übergangsmetallkomplexe mit 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2-isocyano- α - and β -Dglucopyranose als monodentane Liganden (Abbildung 1.13).^[36] In einem Fall komplexiert der Ligand Pentacarbonylfragmente des Chroms und Wolframs (**XLIII**). Lediglich der Gold(I)-Komplex zeigte die erwünschten entzündungshemmenden Eigenschaften.



Schema 1.8: Austausch einer Oxa- gegen eine Aza-Funktion an XXXV und diastereoselektive Diels-Alder-Reaktion an Pentacarbonylchromkomplex XL.^[35g]



Abbildung 1.13: Komplexe XLII, XLIII, XLIV, XLV von 1,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-2-deoxy-2isocyano-β-D-glucopyranose.^[36]

1.1.3 Zuckerkomplexe später Übergangsmetalle in der asymmetrischen Katalyse

Durch ihre relativ einfache Synthese^[37] wurden Diphosphinit-Kohlenhydrat-Konjugate bereits 1978 in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung eingesetzt.^[38a] In der Folge wurden sie auch bei enantioselektiven Nickel(II)-katalysierten Hydrocyanierungen^[38b] und Hydrovinylierungen,^[38c] palladiumkatalysierten allylischen Alkylierungen,^[38d] Kupfer(II)katalysierten Michaeladditionen,^[38e] Rhodium(I)-katalysierten Hydroformylierungen,^[38f] Rhodium(I)-katalysierten Hydrierungen,^[38g,h,i,j,k] Ruthenium(II)-katalysierten weiteren Hydrierungen^[38I] und der *Kumada-Tamao*-Kreuzkupplung^[38m] als zweizähnige Liganden verwendet. Auch die ähnlich zu erhaltenden Diphosphit-Zucker sind in verschiedenen Varianten aus Kohlenhydraten hergestellt worden. Die Gruppen um Selke, Leeuwen und Claver setzten die Phosphite als zweizähnige Liganden in der Rhodium(I)-katalysierten Hydroformylierung ein.^[39a,b] *Claver* und Mitarbeiter veröffentlichten mehrere Studien zu deren Einsatz in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung^[39c] und der palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung.^[39d] Die Gruppe um *Nifantev* stellte einzähnige Phosphit-Zuckerliganden dar.^[39e] *Claver* und Mitarbeiter synthetisierten außerdem einen gemischten Phosphinit-phosphit-Zuckerliganden, der in der Iridium(I)-katalysierten Hydrierung getestet wurde.^[40] Es existiert sogar ein Beispiel eines einzähnigen Phosphonat-Zuckerliganden, der in der palladiumkatalysierten Hydrierung eingesetzt wurde (L).^[41] Einen gemischten 6-Phosphin-phosphinit-Zuckerliganden stellten Claver und Mitarbeiter her und testeten ihn in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung.^[42] Diphosphan-Kohlenhydrate sind ungleich komplizierter und teurer in der Synthese. Trotzdem existieren einige Arbeiten zu deren Verwendung als zweizähnige Liganden in der Ruthenium(II)-katalysierten^[43a] und der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung.^[43b] Ruffo und Mitarbeiter setzten den Diester von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid, -mannopyranosid und -galactopyranosid mit o-Diphenylphosphanbenzoesäure als Ligand in asymmetrischen Katalysen ein.^[44] Im Jahr 2005 veröffentlichte Claver einen Übersichtsartikel zu phosphorhaltigen Zuckerliganden in der enantioselektiven Katalyse.^[45] Viele dieser phosphorhaltigen Kohlenhydratliganden erreichen bei ihrem Einsatz in der stereoselektiven Katalyse Enantiomerenüberschüsse, die mit denen beim Einsatz herkömmlicher Liganden vergleichbar sind (für eine Zusammenstellung einiger Liganden siehe Abbildung 1.14).



Abbildung 1.14: Strukturen von Phenyl-2,3-bis(diphenylphosphinit)-4,6-*O*-benzyliden-β-D-glucopyranosid (XLVI),^[38b] 3,5-Bis[(3,5,3',5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit]1,2-*O*-isopropyliden-6-deoxy-α-D-glucofuranose (XLVII),^[39b] 3,5,6-Bicyclophosphit-1,2-*O*-cyclohexylidenα-D-glucofuranose (XLVIII),^[39e] 6-Deoxy-6-diphenylphosphan-3-[(3,5,3',5'-tetra-*tert*-butyl-1,1'-biphenyl2,2'-diyl)phosphit]-1,2-*O*-isopropyliden-α-D-xylofuranose (IL),^[42] 6-Ethylphosphonat-1,2-*O*-3,4-*O*bis(isopropyliden)-α-D-galactopyranose (L),^[41] 1,6-Anhydro-2,4-dideoxy-2,4-bis(diphenylphosphan)-β-D-glucopyranose (LI),^[43a] Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-bis-2'-(diphenylphosphan)benzoyl-α-D-glucopyranosid (LII).^[44]

Cyclodextrine werden in der asymmetrischen Katalyse meist als Wirt für den Katalysator eingesetzt. Bei Reaktionen an prochiralen Substraten liefern diese Inklusionskomplexe in den meisten Fällen Enantiomerenüberschüsse.^[23a-d] Bessere Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn Cyclodextrin als Reagenz oder Ligand an der Katalyse teilnimmt. Es gibt einige Beispiele für modifizierte Cyclodextrine, die als Organokatalysatoren reagieren.^[46a,b] Andere Cyclodextrine sind an einen chelatisierenden Liganden geknüpft;^[46c] Jia und Mitarbeiter veröffentlichten ein zweifach an Position sechs zum Phosphan modifiziertes Cyclodextrin,

das chelatisierend bindet und in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung von Olefinen Enantiomerenüberschüsse^[1] bis zu 92 % erreicht.^[46d]

Auch modifizierte Cellulose^[47a] oder Chitosan^[47b] werden als Organokatalysatoren in asymmetrischen Reaktionen eingesetzt. Schon 1970 untersuchten *Harada* und *Yoshida* Ionenaustauscher wie Carboxymethylcellulose und Aminoethylcellulose auf ihre Eignung als Liganden in asymmetrischen Katalysen.^[47c] *Kaneda* und Mitarbeiter stellten 1985 2,3-*O*-Bis-(diphenylphosphinit)-6-*O*-(triphenylmethyl)cellulose und 2,3-*O*-Bis-(diphenylphosphan)-6-*O*-(triphenylmethyl)cellulose her, die als Polyliganden in asymmetrischen Katalysen untersucht wurden.^[47d] *Jiang* und Mitarbeiter veröffentlichten in jüngerer Zeit zahlreiche asymmetrische Katalysen, in denen Polysaccharide Chiralität induzieren.^[47e-h] Im Fall von Dextranen oder Methylcellulose binden die Polysaccharide über Wasserstoffbrücken an den Katalysator.^[47e]

Carboxymethylcellulose,^[47f] Methylsulfocarboxymethylcellulose^[47g,h] Werden oder Chitosan^[47i-I] eingesetzt, wird eine direkte Koordination des Polysaccharids an das Zentralmetall des Katalysators angenommen. Der Einsatz eines Komplexes von Silicaverknüpfter 2-O-Methylsulfonyl-6-O-methylcellulose und Hexachloridoplatinsäure zur Hydrierung von Salicylalkohol ergab (15,25)-2-(Hydroxymethyl)cyclohexan-1-ol mit einer Ausbeute bis zu 71 % und einem Enantiomerenüberschuss von etwa 57 % (bestimmt als optische Reinheit).^{[47g],[1]} Bei der Hydrierung von o-Cresol katalysiert durch einen Komplex 2-Methylsulfo-6-methylcellulose Palladium(II)-chlorid aus und wurde (S)-2-Methylcyclohexanon mit einer Ausbeute von 92 % und einem Enantiomerenüberschuss von etwa 94 % erhalten (bestimmt als optische Reinheit).^{[47h],[1]} Die durch den Komplex von Magnesia-verknüpftem Chitosan und Rhodium(III)-chlorid katalysierte Hydrierung von 2,3-Butandion ergab (25,35)-2,3-Butandiol mit 84 % Ausbeute und 87 % optischer Reinheit. ^[47i] Die Dihydroxylierung von Styrol führte unter Einsatz des Komplexes von Silica-verknüpftem Chitosan und Osmium(VIII)-oxid zu (R)-1-Phenyl-1,2-ethandiol mit 66 % Ausbeute und 77 %

[I] Der Enantiomerenüberschuss (*ee*, I) wird durch den Quotienten der Differenz und der Summe der Anteile beider Enantiomere bestimmt. Die optische Reinheit (*OP*, II) entspricht in etwa dem Enantiomerenüberschuss (III) und wird aus dem Verhältnis der Drehwerte der Enantiomermischung und des reinen Enantiomers berechnet. Der Diastereomerenüberschuss (*de*, IV) wird analog zum Enantiomerenüberschuss bestimmt.

I:
$$ee_{[R]} = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$
; II: $OP_{[R]} = \frac{\alpha_{[R] + [S]}}{\alpha_{[R]}}$; III: $ee_{[R]} \approx OP_{[R]}$; IV: $de_{[RS]} = \frac{[RS] - [RR]}{[RS] + [RR]}$

optischer Reinheit.^[47] Die Hydrierung von 2-Hexanon durch den Komplex von Silicaverknüpftem Chitosan, Eisen(III)-chlorid und Hexachloridoplatinsäure erzeugte (*S*)-2-Hexanol mit einer Ausbeute von 60 % und einer optischen Reinheit von 71 %.^[47k] Bei der Hydrierung von Acetophenon durch den Einsatz eines Komplexes von Silica-verknüpftem Chitosan, Eisen(III)-chlorid und Nickel(II)-chlorid wurde (*R*)-1-Phenylethanol mit einer Ausbeute von 31 % und einer optischen Reinheit von 45 % erhalten.^[47I]



Schema 1.9: Ruthenium(II)-katalysierte Transferhydrierung von Acetophenon mit modifiziertem Chitosan als Liganden.^[47m]

Durch die Einführung einer Schutzgruppe an die 6-Positionen modifizierten Chitosans (567 kDa) aus Eismeergarnelen (*Pandalus borealis*) erhielten *Fontaine* und Mitarbeiter die Verbindung **LIII**, die sie als Liganden in einer Synthese mit Bis-(η^6 -cymoldichloridoruthenium) einsetzten. Dabei wurde ein nicht genau definierter Polykomplex erhalten. Dieser erzeugte als Vorläuferverbindung in der Transferhydrierung von Acetophenon 78 % (*S*)-1-Phenylethanol mit einem Enantiomerenüberschuss von 68 % (Schema 1.9).^[47m]





Boysen und andere veröffentlichten ab 2009 Phosphinitolefin-Zuckerliganden (**LIV**, **LV**, **LVIa**)^[48a-c] und Diolefin-Zuckerliganden (**LVIb**, **LVII**, **LVIII**)^[48b] ausgehend von D-Glucose, D-Galactose und D-Arabinose für die Rhodium(I)-katalysierte Addition von Boronsäuren an Enone (Abbildung 1.15).



Abbildung 1.16: (4,6-Di-*O*-acetyl-1-(2'-thioethyldiphenylphosphan)-2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2enopyranosid- $\kappa S^1, \kappa P^{2'}$)- η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoridoborat (**LIX**) und (3,4-Di-*O*-acetyl-6-(2'-thioethyldiphenylphosphan)-1,2-dideoxy-D-arabino-hex-1-enopyranosid- $\kappa S^6, \kappa P^{2'}$)- η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoridoborat (**LX**).^[49]

Die ungesättigten *P,S*-Zuckerliganden 4,6-Di-*O*-acetyl-1-(2'-thioethyldiphenylphosphan)-2,3dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosid und 3,4-Di-*O*-acetyl-6-(2'-thioethyldiphenylphosphan)-1,2-dideoxy-D-arabino-hex-1-enopyranosid wurden von *Oehme* und Mitarbeiter publiziert und als Liganden in (*cis,cis*-1,5-Cyclooctadien)rhodium(I)-Komplexen (**LIX, LX**) eingesetzt (Abbildung 1.16).^[49]



Abbildung 1.17: (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-[(2'-diphenylphosphan)-1',2'-phenylen)thio]- β -D-glucopyranose- $\kappa S^{1}, \kappa P^{2'}$)-(4-cyclopenten-1,3-dion)palladium(0) (**LXI**).^[50]

Ein anderes Beispiel für einen *P*,*S*-Zuckerliganden wurde von *Pregosin* und Mitarbeitern veröffentlicht. Der auf β -Thioglucose basierende Ligand 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-[(2'-diphenylphosphan)-1',2'-phenylen)thio]- β -D-glucopyranose gehört zu einer Serie ähnlicher Verbindungen der Gruppe und chelatisiert Olefinpalladium(0)-Fragmente (**LXI** und **LXII**) (Abbildung 1.17).

Die Liganden wurden auf ihre Eignung zum Einsatz in Vorläuferkomplexen von Katalysatoren für die enantioselektive palladiumkatalysierte allylische Alkylierung untersucht; es wurden jedoch keine Einsätze dieser in Katalyseversuchen veröffentlicht.^[50]

Die Gruppe um *Claver* synthetisierte eine Reihe von Thioether-Phosphinit-Zuckerliganden dar und verwendeten diese in der Kupfer(II)-katalysierten Michaeladdition,^[51b] der palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung^[51a,d] und der Rhodium(I)-katalysierten Hydrosilylierung^[51c] ein. Im Jahr 1999 stellten *Claver* und Mitarbeiter den Dithioetherliganden 1,2-*O*-Isopropyliden-3,5-bis(*i*propylsulfanyI)- α -D-(+)-ribofuranose und den dazugehörigen *cis,cis*-1,5-Cyclooctadieniridium(I)-Komplex (**LXIII**) vor (Abbildung 1.18), der in der enantioselektiven Iridium(I)-katalysierten Hydrierung von Olefinen eingesetzt wurde. Bei der Hydrierung von 3-Carboxybut-3-ensäure mit **LXIII** als Vorläuferkomplex wurde (*R*)-3-Carboxybutansäure mit einem Umsatz von 100 % und einem Enantiomerenüberschuss von 62 % erhalten.^[52]



Abbildung 1.18: (1,2-*O*-Isopropyliden-3,5-bis(*i*propylsulfanyl)- α -D-(+)-ribofuranose- $\kappa S^3, \kappa S^5$)- η^4 -(1,5-cyclooctadien)iridium(I)-tetrafluoridoborat (**LXIII**) und Darstellung der *twist-chair*-Konformation von Verbindung **LXIII**.^[52]

Die beschriebenen Ergebnisse sind in mehreren Artikeln zusammengefasst worden: *Boysen* und Mitarbeiter veröffentlichten Übersichtsartikel zum Einsatz modifizierter Kohlenhydrate als chirale Auxiliare, Organokatalysatoren oder Liganden in metallkatalysierten Synthesen.^[53a] Die Gruppe um *Ruffo* publizierte Übersichtsartikel zu Kohlenhydratliganden als Ersatz herkömmlicher Liganden.^[53b]

1.2 (Di)aminozucker und stickstoffhaltige Kohlenhydrate in Übergangsmetallkomplexen und Katalysen

1.2.1 Darstellung und Vorkommen von Di- und Polyaminozuckern

Den ersten bekannten Monoaminozucker, Glucosaminhydrochlorid, isolierte *Georg Ledderhose* 1876 aus Hummerschalen.^[54] Glucosamin (2-Amino-2-deoxy-D-glucose) ist der Hauptbestandteil des Makrozuckers Chitin, aus dem die Panzer der Insekten und Krebstiere bestehen.^[55] Di- und Polyaminokohlenhydrate kommen vor allem in den Zellwänden von Mikroorganismen vor.^[56]

Die Di- und Polyaminokohlenhydrate sind synthetisch zum Teil sehr schwer zu erhalten. Trotzdem sind die Synthesen vieler veröffentlicht; diese wurden jedoch gewöhnlich als Acetylamide charakterisiert (Tabelle 1.1).^[57a-u]

Es existieren zwei unterschiedliche Strategien für die Synthese der 2,3-Diaminokohlenhydrate: *Baer* und Mitarbeiter setzten Nitrozucker (Methyl-2-O-acetyl-4,6-Obenzyliden-3-deoxy-3-nitro- β -D-glucopyranosid **LXIV**) ein, über die Diaminokohlenhydrate mit diäquatorial (Methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-nitro- β -D-glucopyranosid **LXV**) und äquatorial-axial angeordneten Aminogruppen erhalten wurden (Schema 1.10).^[57d]



Schema 1.10: Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminoglucose (Methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-nitro-β-D-glucopyranosid, **LXV**) nach *Baer*.^[57d]

Tabelle 1.1:BekannteDi-undPolyaminokohlenhydrate;charakterisiertalsDi-oderPolyacetylamide.[57a-u]

Zuckergerüst (D)	Aminogruppen	Sonstiges	Anomer	Quellen
Glu	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57a-e]
Glu	2,3-Di	2,3-dideoxy	α	[57a,d,e]
Glu	2,3-Di	2,3-dideoxy	β	[57b,c]
Glu	2,4-Di	2,4-dideoxy	-	[57p,q]
Glu	2,6-Di	2,6-dideoxy	β	[57r]
Glu	2,3,4-Tri	2,3,4-trideoxy	-	[57d]
Glu	2,3,4-Tri	2,3,4-trideoxy	α	[57d]
Glu	2,3,4,6-Tetra	2,3,4,6-tetradeoxy	-	[57t]
Man	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57e-h]
Man	2,3-Di	2,3-dideoxy	α	[57e,f,g]
Man	2,3-Di	2,3-dideoxy	β	[57e]
All	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57c,e,i]
All	2,3-Di	2,3-dideoxy	α	[57c,e]
All	2,3-Di	2,3-dideoxy	β	[57i]
Gal	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57c,j,k]
Gal	2,3-Di	2,3-dideoxy	α	[57c]
Gal	2,4-Di	2,4-dideoxy	-	[57q]
Alt	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57e,l]
Id	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57m]
Tal	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57n]
Gul	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57c]
Id	2,3-Di	2,3-dideoxy	-	[57m]
Id	3,6-Di	3,6-dideoxy	-	[570]
Rib	2,3,4-Di	2,3,4-trideoxy	-	[57u]

Die Reaktion verläuft über einen ungesättigten Nitrozucker (**LXVI**) und führt zu mehreren isolierbaren Nebenprodukten (**LXVII**). Zunächst wird basenkatalysiert ein Molekül Essigsäure eliminiert, danach greift ein Molekül Ammoniak die Doppelbindung in Anti-*Markownikov*-Konfiguration an.

Die Gruppen um *Meyer zu Reckendorf* und *Guthrie* verwendeten dagegen eine Substitutionsstrategie unter Inversion durch Einsatz von Abgangsgruppen und Azidsalzen (Schema 1.11).^[57a,g,m]



Schema 1.11: Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminoglucose (Benzyl-2-acetylamido-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid LXX) nach *Meyer zu Reckendorf*.^[57a]

Auf diese Weise wurden auch 2,3-Diaminokohlenhydrate mit diäquatorial (Retention durch doppelte Inversion über Benzyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-allopyranosid **LXIX** zu Benzyl-2-acetylamido-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid **LXX**) und äquatorial-axial angeordneten Aminogruppen erhalten. Als Edukt muss jedoch ein Monoaminozucker (hier: Benzyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid **LXVIII**) verwendet werden. Die Reaktionen verlaufen meist ohne nennenwerte Bildung von Nebenprodukten. In einigen Fällen wird jedoch neben dem Substitutionsprodukt auch das Eliminierungsprodukt beobachtet (siehe unter 3.2.5.4 Ungesättigte Azidozucker).^[209] *Guthrie* und Mitarbeiter setzten eine Strategie über Anhydro- (Epoxidring, **15**) und Epiminozucker (Aziridinring, **LXXI**) ein, um 2,3-Diaminokohlenhydrate mit äquatorial-axial (Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid **19a**) und diaxial (Methyl-2-amino-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-altropyranosid **LXXII**) angeordneten Aminogruppen herzustellen (Schema 1.12). Als Edukt wird in diesem Fall ein an 2und 3-Position unsubstituiertes Kohlenhydrat (**13**) verwendet.^{[57g,m],[II]}



Schema 1.12: Synthese einer Vorstufe von 2,3-Diaminomannose (Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3dideoxy-α-D-mannopyranosid **19a**) und -altrose (Methyl-2-amino-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-α-D-altropyranosid **LXXII**) nach *Guthrie*.^{[57g,m],[II]}

1.2.2 Stickstoffhaltige Kohlenhydrate und Derivate in Übergangsmetallkomplexen und Katalysen

Es gibt zahlreiche Beispiele für Koordinationsverbindungen stickstoffhaltiger Kohlenhydrate. Jedoch handelt es sich bei diesen Kohlenhydraten oder den Edukten modifizierter Kohlenhydrate nicht immer um Aminozucker. Die Stickstofffunktion kann auch in der Peripherie, in Form einer Schiffschen Base (offenkettiges Kohlenhydrat) oder als *N,O*-Acetal (*N*-Glykosid) eingebracht werden. Azidozucker lassen sich zu tri-oder tetrazolsubstituierten Kohlenhydraten umsetzen. Daher ist das Gebiet dieser Verbindungen sehr vielseitig und wenig stukturiert.

Die Gruppe um *Beck* brachte nicht nur zahlreiche Arbeiten zu Koordinationsverbindungen mit Liganden aus chalkogenidsubstituierten Zuckern an die Öffentlichkeit, sondern auch solche zu stickstoffsubstituierten Kohlenhydraten.^[58]

[[]II] Während die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen mit arabischen Ziffern nummeriert sind (genauso wie Abbildungen, Schemata, Tabellen und Quellenverzeichnisse), verläuft die Kennzeichnung der aus Quellen zitierten Verbindungen zur besseren Unterscheidung mit römischen Ziffern (genauso wie Fußnoten und Formeln).

Ein Beispiel sind die offenkettigen Kohlenhydratoxime und deren Reduktionsprodukte. Das durch Umsetzung von Hydroxylamin und D-Glucose entstandene 2-Amino-2-deoxy-D-glucoseoxim wird zu 1,2-Diamino-1,2-dideoxy-D-glucitol hydriert. Beide Verbindungen bilden chelatisierende Komplexe (LXXIII, LXXIV) mit Platinsalzen (Abbildung 1.19).^[58a] Die Gruppe um *Beck* veröffentlichte auch Komplexe des Desoxyfructozins, welches aus 2-Amino-2-deoxy-D-glucose durch intramolekulare Schiffbase-Bildung entsteht (Bis{desoxyfructozin}dichloridoplatin{II}-Komplex {LXXV}, Abbildung 1.19).^[58b]



Abbildung 1.19: Dichloridoplatin(II)-Komplexe LXXIII, LXXIV^[58a] und LXXV.^[58b]

Beck und Mitarbeiter publizierten ab 1986 zahlreiche Arbeiten zu Koordinationsverbindungen von Amadoriprodukten.^[58a,c] Die trifunktionale Aminosäure L-Cystein bildet mit D-Glucose ein zyklisches *S*,*N*-Acetal (**LXXVI**). Dieses führt bei der Reaktion mit Tetrachloridoplatinat je nach Reaktionsbedingungen zu unterschiedlichen Produkten, nämlich dem Platin(II)-*S*,*O*- (**LXXVII**) und dem -*S*,*N*-Chelatkomplex (**LXXVIII**) (Schema 1.13).^[58a]



Schema 1.13: Bildung der Verbindungen LXXVII und LXXVIII.^[58a]

Die *Amadori*produkte difunktionaler Aminosäuren entsprechen Pyranosiden mit *N*-Aglykonen. In Abbildung 1.20 ist der Platin(II)-Komplex (**LXXIX**) von L-Histidinyl- α -D-glucopyranosid dargestellt.^[58c]



Abbildung 1.20: Struktur von LXXIX.^[58c]

Die *Amadori*produkte stellen keine besonders stabilen Liganden dar, da sie leicht oxidiert werden können und z. T. hydrolyseempfindlich sind. Das Interesse *Becks* und seiner Mitarbeiter an den vorgestellten Verbindungen scheint eher den physiologischen Eigenschaften gewidmet gewesen zu sein. Liganden dieser Art wurden als Chelatmedikamente zur Entgiftung bei Schwermetallvergiftungen diskutiert.^[59] *Yano* und Mitarbeiter veröffentlichten Nickel(II)-^[60a] Mangan(II)-^[60b] und Cobalt(III)-Komplexe^[60c] mit ähnlichen Glykosylaminen ausgehend von Polyaminen und reduzierenden Zuckern. *Das* und andere stellten den Kupfer(II)-Komplex eines Glukosylimins dar.^[60d] Über ein *O*-Aglykon verknüpften *Yano* und *Mikata* Pyranoside mit Diaminliganden. Die damit erhaltenen *cis*-Dichloridoplatin(II)-Komplexe wurden auf ihre tumoraktive Wirkung untersucht.^[60e] Die Gruppen um *Orvig*^[60f] und *Schibli*^[60g] verbanden nach diesem Prinzip Kohlenhydrate mit Tricarbonylrhenium(I)-Komplexeinheiten.

Die im Jahr 1994 von der Gruppe um *Beck* veröffentlichten Komplexe von *N*-[1,2:3,4-Di-*O*isopropyliden-6-deoxy- α -D-galactopyranos-6-yl]- α -Aminosäuren sind dagegen keine reduzierenden Verbindungen und würden sich durchaus als Liganden in Vorläuferkomplexen von Katalysatoren eignen.^[58d] In Abbildung 1.21 werden das *N*-[Galactopyranos-6-yl]-L-alanin (**LXXX**) und dessen Alaninatochlorido- η^2 -ethenplatin(II)-Komplex (**LXXXI**) gezeigt. Es wurden in jüngerer Zeit Kupfer(II)-^[61a] und Nickel(II)-Komplexe^[61b] mit ähnlichen Liganden ausgehend von 6- oder 2-Aminozuckern veröffentlicht.



Abbildung 1.21: *N*-[1,2:3,4-Di-*O*-isopropyliden-6-deoxy-α-D-galactopyranos-6-yl]-L-alanin (**LXXX**) und Chlorido-(*N*-[1,2:3,4-di-*O*-isopropyliden-6-deoxy-α-D-galactopyranos-6-yl]-L-alanin-*O*-ato)-η²-ethenplatin (**LXXXI**).^[58d]

Beispiele für trigonale Platin(0)-Zuckerkomplexes publizierten *Ruffo* und Mitarbeiter.^[62a-d] Zwei Moleküle von Methyl-2,3,4-tri-*O*-acetyl-6-amino-6-deoxy- α -D-glucopyranosid

kondensieren mit Glyoxal zum Diiminliganden **LXXXII**. Der Ligand **LXXXII** bildet mit einem Platin(0)-Vorläufer den Komplex **LXXXIII** (Schema 1.14). Fumarodinitril besetzt die freie Koordinationsstelle. Diese Arbeiten wurden im Hinblick auf die Antitumoraktivität der Platin(0)-Komplexe jüngst wieder aufgegriffen.^[62e,f]



Schema 1.14: Bildung von Komplex LXXXIII.^[62a]

Die Platinkomplexe des nicht acetylgeschützten Liganden sind wasserlöslich und werden als Vorläuferkomplexe für die Hydrierung von Olefinen in Wasser diskutiert. Das Fumarodinitril läßt sich gegen andere Olefine austauschen. Der Fumarodinitrilpalladium(0)-Komplex von 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-picolylimino- β -D-glucopyranosid (LXXXIV) wird in alkoholischer Lösung zum wasserlöslichen Vorläuferkomplex LXXXV für Hydrierungen umgesetzt (Schema 1.15).^[62g-h]



Schema 1.15: Deacetylierung von (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-picolylimino- β -D-glucopyranosid- $\kappa N^1, \kappa N^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (**LXXXIV**).^[62g]

Die Hydrierung von Methacrylnitril bei Atmosphärendruck mit **LXXXV** als Vorläuferkomplex in einer 0.25 molaren, wässrigen Kaliumhydroxidlösung ergab nach zwei Stunden 2-Methyl-

propionitril in 50-60 % Ausbeute. Aus *Ruffos* Gruppe wurden noch weitere Komplexe dieses Typs veröffentlicht.^[62c] Darunter sind Palladium(0)- (**LXXXVI**, **LXXXVII**) und 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)-Komplexe (**LXXXVIII**) mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-(2[']-diphenylphosphanbenzylimino)- β -D-glucopyranosid oder 1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-6-deoxy-6-(2[']-diphenylphosphanbenzylimino)- α -D-glucopyranosid als Liganden (Abbildung 1.22).



Abbildung 1.22: (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-(2[']-diphenylphosphanbenzylimino)- β -D-glucopyranosid- $\kappa N^1, \kappa P^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (**LXXXVI**), (1,2,3,4-Tetra-*O*-acetyl-6-deoxy-6-(2[']-diphenylphosphanbenzylimino)- α -D-glucopyranosid- $\kappa N^6, \kappa P^{2'}$)-fumarodinitrilpalladíum(0) (**LXXXVI**) und (2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-1-deoxy-1-(2[']-diphenylphosphanbenzylimino)- β -D-glucopyranosid- $\kappa N^1, \kappa P^{2'}$)- η^4 -(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-tetrafluoridoborat (**LXXXVIII**).^[62i]

Die katalytische Aktivität des Palladium(0)-Komplexes **LXXXVI** in der allylischen Alkylierung wurde untersucht. Die Addition von 1,3-Diphenyl-3-acetoxyprop-1-en an Natriummalonat wurde nach 24 Stunden bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 85-90 % und einem Enantiomerenüberschuss von 45 % (*S*) katalysiert. Der Rhodium(I)-Komplex **LXXXVIII** ergab 80-90 % Ausbeute und 20 % *ee* in der Hydroborierung von Styrol mit Catecholboran nach 24 Stunden bei Raumtemperatur.^[62i] Komplexe mit ähnlichen Schiffbaseliganden ausgehend von Aminozuckern wurden mit Platin(II)^[62m] und Kupfer(II)^[62n] als Zentralmetall dargestellt. Die Gruppe um *Ruffo* veröffentlichte außerdem eine Reihe von systematisch funktionalisierten, stickstoffhaltigen Liganden größtenteils auf der Basis von 2-Amino-D-glucose. Phosphansubstituierte Phenylreste oder Pyridylreste werden über Ester oder Amide

in das Kohlenhydrat eingeführt (**LXXXIX**, **XC**). Daneben sorgen Phosphitsubstituenten mit axialer Chiralität für zusätzliche chirale Induktion (**XCI**, **XCII**). Unter der Bezeichnung *naplephos* (**LXXIX**) etablierte *Ruffo* eine kleine Bibliothek von 2-Amido-D-glucosidliganden für die allylische Alkylierung (Abbildung 1.23). Der Einsatz von *naplephos* a (**XCa**) als Ligand in der palladiumkatalysierten Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4diolbiscarbamat ergab (1*R*,5*S*)-(-)-5-Ox-1-azolidoncyclopent-2-en mit Enantiomerenüberschüssen bis zu 98 %.^[62]-I]



Abbildung 1.23: Strukturen der Liganden LXXXIX, naplephos (XCa), XCI und XCII.^[62j-I]

Die Gruppe um *Brunner* veröffentlichte ab 2001 die Synthese^[63] von Kohlenhydratliganden (Abbildung 1.24) mit Oxim-Aglykonen, die in der palladiumkatalysierten enantioselektiven allylischen Alkylierung^[63b] und in der diastereoselektiven Hydrierung von Folsäure^[63c] verwendet wurden. Durch den Einsatz der Verbindungen **XCIIIa** oder **XCIIIb** als Liganden in

der allylischen Alkylierung von *rac*-1-Acetoxy-1,4-diphenyl-but-3-en konnten keine nennenswerten Enantiomerenüberschüsse erhalten werden. Die Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung von Folsäure mit **XCIV** als Liganden führte zu (*S*)-5,6,7,8-Tetrahydrofolsäure mit einer Ausbeute von 23 % und einem Diastereomerenüberschuss von 41 %.



Abbildung 1.24: Strukturen der Liganden XCIIIa, XCIIIb^[63a,b] und XCIV.^[63c]

Ein Aminoglucoseliganden mit einer Imin- und einer Phosphinitfunktion (**XCV**) wurde von *Chen* und Mitarbeitern publiziert. Beim Einsatz des Liganden **XCV** wurde in der palladiumkatalysierten enantioselektiven allylischen Alkylierung wurde das (*R*)-Produkt mit einer Ausbeute von 97 % und einem Enantiomereüberschuss von 85 % erhalten (Schema 1.16).^[64]



Schema 1.16: Palladiumkatalysierte allylische Alkylierung nach Chen.^[64]

Die Gruppe um *Claver* synthetisierte Aminozuckerliganden mit Phosphit- und Phosphoramiditeinheiten (**XCVI**, **XCVII**) als Liganden für die Rhodium(I)-katalysierte

Hydrierung (Abbildung 1.25). Die rhodiumkatalysierte Hydrierung von 3-Methoxybut-3ensäuremethylester mit **XCVI** als Liganden ergab (*R*)-3-Methoxybutansäuremethylester mit Umsätzen von 100 % und Enantiomerenüberschüssen bis zu 97 %.^[65]



Abbildung 1.25: Strukturen der Liganden XCVI und XCVII.^[65]

Oxazoline sind beliebte Stickstoffliganden. Sowohl *Kunz* und Mitarbeiter (**XCVIII**)^[66] als auch *Uemura* und Mitarbeiter (**IC**)^[67] veröffentlichten 1,2-Oxazoline der 2-Amino-D-glucose. Die Gruppe um *Pregosin* führte ein Oxazolin des Alkohols von (*R*)-Phenylalanin über ein *S*-Aglykon ein (**C**).^[68] Diese Liganden wurden alle in der palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung verwendet (Abbildung 1.26). Die palladiumkatalysierte allylische Alkylierung von racemischen 1,3-Diphenylallylacetat mit Dimethylmalonat unter Einsatz von **XCVIII** als Liganden ergab das (*R*)-Produkt mit einer Ausbeute von 94 % und einem Enantiomeren-überschuss von 98 %.^[66] Die gleiche Reaktion mit **ICa** bzw. **C** als Liganden führte zu 100 % (**ICa**) bzw. 99 % (**C**) des (*S*)-Produkts mit einem Enantiomerenüberschuss von 96 % (**ICa**)^[67]



Abbildung 1.26: Strukturen der Liganden XCVIII,^[66] IC^[67] und C.^[68]

Mitarbeiter stellten 2-Amino-D-glucose Boysen und aus und Dicarbonsäuren Bisoxazolinliganden (CI, CII) her. Diese wurden in asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen von Olefinen und Alkinylierungen von Iminen eingesetzt (Abbildung 1.27).^[69] Die kupferkatalysierte Alkinylierung von *N*-Phenylbenzimin mit Phenylacetylen unter Einsatz von CII als Liganden ergab das (S)-Produkt mit einer Ausbeute von 69 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99 %.^[69b] Die Verwendung von **CI** als Ligand führte in der kupferkatalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit 2-Diazoessigsäureethylester zu einem trans/cis-Produktgemisch (70/30) mit einer Ausbeute von 60 % und einem Enantiomerenüberschuss von jeweils 82 % (beide S).^[69d]



Abbildung 1.27: Strukturen der Liganden *gluco*Box (CI) und *gluco*Pybox (CII).^[69]

Es gibt ein paar Beispiele von Carbenkomplexen, die durch *N*-Atome an Zuckern stabilisiert werden. *Aumann* veröffentlichte einen Fischercarbenkomplex (**CIII**), der ein Galactosylamin enthält (Abbildung 1.27).^[70a] *Beck* und Mitarbeiter synthetisierten Fischercarbenkomplexe (**CIV**) ausgehend von 2-Isocyano-D-glucose und anderen Isocyano- oder Aminozuckern (Abbildung 1.27).^{[36],[70b]} *Keitz* und *Grubbs* stellten ein Glucosyl-*N*-imidazol her, das sie zu einem *N*-heterozyklischen Carbenkomplex (**CV**) umsetzten (Abbildung 1.28). Der so erhaltene *Grubbs*-Katalysator 2. Generation wurde in der Olefinmetathese eingesetzt.^[70c] In allen Fällen stabilisiert das Kohlenhydrat-*N*-Atom die Carben-Funktion. Der verbleibende Pyranosidring des Kohlenhydrats dient als sterisch anspruchsvoller Rest.





Abbildung 1.28: Strukturen der Carbenkomplexe CIII,^[70a] CIV^[36] und CV.^[70c]

Policar und Mitarbeiter setzten 3,5-Diazido-3,5-dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (**CVI**) in einer *click*-Reaktion mit Ethinylpyridin zum 3,5-Bis(triazolyl)-3,5-dideoxy-1,2-*O*-isopropyliden- α -D-xylofuranosid (**CVII**) um (Schema 1.17) und erhielten mit Kupfer(II)-nitrat ein Koordinationspolymer.^[71]



Schema 1.17: Synthese von **CVII**.^[71]

1.2.3 Diaminokohlenhydrate in Übergangsmetallkomplexen und Katalysen

Die ersten Komplexe von 2,3-Diaminokohlenhydraten waren Nickel(II)-Verbindungen. Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid und -altropyranosid wurden unter unterschiedlichen Bedingungen mit Nickel(II)chlorid-Hexahydrat umgesetzt. Es wurden zweifach und dreifach mit Diaminozuckern koordinierte Komplexe erhalten.^[72]

Ab 1986 wurden Cisplatin-analoge Kohlenhydratkomplexe getestet. Kuduk-Jaworska und Jezowska-Trebiatowska *trans*-Bis-(1,3,4,6-tetraacetyl-β-Dpublizierten einen glucosamin)dichloridoplatin(II)-Komplex (CVIII).^[73a] Das einzige Beispiel für einen Cisplatinanalogen Disaccharidkomplex (CIX) etablierten Sachinala und Mitarbeiter. Sie verwendeten 6'-Amino-1',3',4'-trimethyl-β-D-fructofuranosyl-6-amino-2,3,4-trimethyl- α -D-glucopyranosid als Liganden.^[73b] Die Gruppe um Yano veröffentlichte die ersten Cisplatin-analoge Diaminomonosaccharidkomplexe mit Methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-β-D-glucopyranosid (CX), Methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (CXI) und den Enantiomeren Benzyl-3,4-diamino-3,4-dideoxy- β -D- (CXII) und -L-arabinopyranosid (CXIII) als Liganden und testete sie auf ihre tumorhemmende Wirkung.^[73c] Hanessian und Wang publizierten Cisplatin- (CXIV, CXV) und Carboplatin-analoge Komplexe (CXVI) von Methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-β-L-xylopyranosid und dessen Derivaten.^[73d] Priebe und Mitarbeiter stellten Dichlorido(methyl-3,4-diamino-2,3,4,6-tetradeoxy-β-L-lyxopyranosid)platin(II) (CXVII) her.^[73e] Die Gruppe um Keppler veröffentlichte cisplatin- (CXVIII) und oxaliplatinanaloge Komplexe (CXIX) sowie Diiodido- (CXX) und Malondiatoplatin(II)-Komplexe (CXXI) von 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucopyranose und testeten diese auf ihre tumorhemmende Wirkung (alle Verbindungen siehe Abbildung 1.29).^[73f] Die Komplexe zeigten in *in vitro*-Tests an humanen Krebszelllinien zwar eine etwas geringere Zytotoxizität als Cisplatin, Oxaliplatin oder Carboplatin, waren jedoch insgesamt auch wesentlich weniger toxisch als diese und damit besser verträglich. Somit haben diese Verbindungen eine größere therapeutische Breite als die Vergleichssubstanzen. Die DNA-Bindungsaktivität war mit der von Cisplatin, Oxaliplatin oder Carboplatin vergleichbar. Jedoch schien dies nur eine der zytotoxischen Wirkmechanismen dieser Komplexe zu sein, da die DNA-Bindungsaktivität nur in einem Fall mit der Zytotoxizität korrelierte.^[73c,f]



Abbildung 1.29: Strukturen von *trans*-Dichlorido-bis-(1,3,4,6-tetraacetyl-D-glucosamin)platin(II) (**CVIII**),^[73a] Dichlorido-(6'-amino-1',3',4'-trimethyl-β-D-fructofuranosyl-6-amino-2,3,4-trimethyl-α-D-glucopyranosid)platin(II) (**CIX**),^[73b] Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid)platin(II) (**CX**) und Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-β-D-glucopyranosid)platin(II) (**CXI**),^[73c] Dichlorido(benzyl-3,4-diamino-3,4-dideoxy-β-D-(**CXII**) und -L-arabinopyranosid)platin(II) (**CXIII**),^[73c] Dichlorido(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-4-*O*-methyl-β-Lxylopyranosid)platin(II) (**CXIV**), Dichlorido-(2,3-diamino-1,2,3-trideoxy-L-xylopyranose)platin(II) (**CXV**), Cyclobutan-1,1-dicarboxylato(methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy-β-L-xylopyranosid)platin(II) (**CXVI**),^[73d] Dichlorido(methyl-3,4diamino-2,3,4,6-tetradeoxy-β-L-lyxopyranosid)platin(II) (**CXVII**),^[73e] Dichlorido- (**CXVIII**), Oxaldiato- (**CXIX**), Diiodido-(**CXX**), und Malondiato-(2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucopyranose)platin(II) (**CXXI**).^[73f]

Heck und Mitarbeiter veröffentlichten im Jahr 2007 Tetracarbonylkomplexe der Übergangsmetalle der Gruppe 6 mit Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (Kapitel 1.1.2, Abbildung 1.9).^[28]

Ab 2001 publizierten *Ruffo* und Mitarbeiter Imine (**CXXII**, **CXXIII**) und sekundäre Amine (**CXXIV**, **CXXV**) von 2,3-Diamino-2,3-dideoxy- α -D-hexopyranosiden^[74a-c] (Abbildung 1.30), die als Liganden für die Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Styrol^[74b] und die Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung von Acetophenon^[74c] getestet wurden. Bei der rhodiumkatalysierten Hydrierung von Acetophenon mit **CXXIV** als Ligand wurde (*R*)-1-Phenylethanol mit einer Ausbeute von 50 % und einem Enantiomerenüberschuss von 50 % erhalten (Schema 1.18). ^[74c] Der Einsatz von **CXXIV** als Ligand in der kupferkatalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit 2-Diazoessigsäureethylester ergab ein *trans/cis*-Produktgemisch (65/35) mit einer Ausbeute von 75 % und einem Enantiomerenüberschuss von 36 % (*S, trans*) und 40 % (*S, cis*).^[74b]



Abbildung 1.30: Strukturen von Methyl-2,3-bis(phenylmethimino)-2,3-dideoxy-4,6-*O*-benzyliden-α-Dglucopyranosid (**CXXII**), Methyl-2,3-bis(phenylmethimino)-2,3-dideoxy-4,6-*O*-benzyliden-α-Dmannopyranosid (**CXXIII**), Methyl-2,3-bis(benzylamino)-2,3-dideoxy-4,6-*O*-benzyliden-α-D-glucopyranosid (**CXXIV**) und Methyl-2,3-bis(benzylamino)-2,3-dideoxy-4,6-*O*-benzyliden-α-D-mannopyranosid (**CXXV**).^[74a-c]



Schema 1.18: Rhodium(I)-katalysierte stereoselektive Hydrierung von Acetophenon.^[74c]

Ab 2004 veröffentlichte um Ruffo die Gruppe weitere Salen-Typ-Diiminokohlenhydratliganden (CXXVI, CXXVII),^[74d,e] sowie mehrere Diamidoliganden vom Trost-Typ (CXXVIII, CXXIX, CXXX, CXXXI) (Abbildung 1.31).^[74f,g] Die Liganden wurden in der Mangan(III)-katalysierten Epoxidierung von Styrol (CXXVI, CXXVII),^[74d,e] in der palladiumkatalysierten Desymmetrisierung von meso-Cyclopent-2-en-1,4-diolbiscarbamat (CXXVIII, CXXIX)^[74f] und in der Molydbän(0)-katalysierten (CXXX, CXXXI)^[74g] allylischen Alkylierung eingesetzt. In der palladiumkatalysierten Desymmetrisierung von meso-Cyclopent-2-en-1,4-diolbiscarbamat wurde eine Inversion der Stereokontrolle vom Glucosederivat CXXVIII zum Mannosederivat CXXIX beobachtet.

Die mangankatalysierte Epoxidierung von *cis*- β -Methylstyrol mit 3-Chlorperoxybenzoesäure als Oxidationsmittel und **CXXVI** als Liganden ergab ein *cis/trans*-Produktgemisch (80/20) mit einer Ausbeute von 99 % und einem Enantiomerenüberschuss von 80 % (1*S*,2*R*).^[74e]

Die palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4-diolbiscarbamat mit **CXXVIII** als Liganden führte zu (1*R*,5*S*)-(-)-5-Ox-1-azolidoncyclopent-2-en mit einer Ausbeute von 99 % und einem Enantiomerenüberschuss von 97 % (Schema 1.19).^[74f]

Bei der molybdänkatalysierten allylischen Alkylierung eines Eduktgemisches von (*E*)-3-Phenylprop-2-enylkohlensäuremethylester und racemischen 1-Phenylprop-2enylkohlensäuremethylester mit Dimethylmalonat und **CXXX** als Ligand wurde ein Produktgemisch aus (*R*)-1-Dimethylmalonato-1-phenylprop-2-en und (*E*)-3-Dimethylmalonato-1-phenylprop-1-en (49/1) mit einer Ausbeute von 96 % und einem Enantiomerenüberschuss von 99 % erhalten.^[74g]


Abbildung 1.31: Strukturen der Liganden CXXVI, CXXVII,^[74d,e] CXXVIII, CXXIX,^[74f] CXXX und CXXXI.^[74g]



Schema 1.19: Palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4diolbiscarbamat nach *Ruffo*.^[74f]

Im Jahr 2011 synthetisierte die Gruppe den *elpanphos*-Liganden (**CXXXII**, **CXXXIII**) (Abbildung 1.32). Hierbei handelt es sich eigentlich nicht um einen Diamidozucker, sondern um ein 2-Amidoglucosylamid. Der *Trost*-Typ-Ligand wurde in asymmetrischen Katalysen eingesetzt.^[74h] In der palladiumkatalysierten Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4-diolbiscarbamat mit **CXXXII** als Liganden wurde (1*S*,5*R*)-(+)-5-Ox-1-azolidoncyclopent-2en mit einer Ausbeute von 99 % und einem Enantiomerenüberschuss von 95 % erhalten.^[74h]



Abbildung 1.32: Strukturen der *elpanphos*-Liganden CXXXII und CXXXIII.^[74h]

1.3 Arenkomplexe des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums – Darstellungen und Anwendungen

Die Halbsandwichverbindungen des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums haben durch ihre große Stabilität und vielfachen chemischen Eigenschaften in der Forschung eine herausragende Bedeutung erlangt und sind als Katalysatoren auch aus praktischen Anwendungsbereichen, insbesondere der enantioselektiven Synthese von Pharmazeutika, nicht mehr wegzudenken. In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Anwendungen aus dem Bereich Katalyse und Medizin insbesondere von Halbsandwichverbindungen des Rhodiums, Iridiums und Rutheniums mit stickstoffhaltigen Liganden vorgestellt.

1.3.1 η^5 -Cyclopentadienylrhodium- und iridium-Komplexe

Schon 1959 wurden durch *Fischer* und *Zahn* die ersten η^5 -Cyclopentadienylrhodium(I)- und iridium(I)-Komplexe veröffentlicht.^[75] Die klassischen Vorläuferen für die Darstellung von η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III)- und iridium(III)-Verbindungen stellten *Maitlis* und Mitarbeiter im Jahr 1969 durch die Reaktion der Hydrate der Trichloride der Metalle mit Hexamethyldewarbenzol her. Bis(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyldichloridorhodium) (CXXXIVa) und Bis(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyldichloridoiridium) (CXXXIVb) können durch die Addition von Liganden in einkernige Verbindungen (CXXXV) gespalten werden. Durch die Abstraktion eines Chloridoliganden wird die Koordination bidentater Liganden möglich (CXXXVI) (Schema 1.20).^[76]



Schema 1.20: Darstellung von Pentamethyl-η⁵-cyclopentadienylrhodium(III) und iridium(III)-Komplexen **CXXXV** und **CXXXVI** aus **CXXXIV**.^[76]

Die ersten Veröffentlichungen zur katalytischen Aktivität von η^5 -Cyclopentadienylrhodium- und iridiumkomplexen folgten knapp zehn Jahre später zunächst 1977 mit *Woodward* und Mitarbeitern zur Cyclotrimerisierung von Alkinen mit Alkenen durch η^5 -Indenylrhodium(I)-Komplexe^[77] und ein Jahr später durch *Maitlis* und Mitarbeiter zur homogenen Hydrierung von Alkoholen durch η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III) und iridium(III)-Komplexe.^[78] Im Jahr 1983 wurde die Hydroformylierung von Formaldehyd zu Gykolaldehyd mit η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III)-Komplexe.^[79]

Im Laufe der Zeit wurden zahlreiche Verbindungen dieses Typs hergestellt, die katalytische Aktivität in den verschiedensten Reaktionen zeigten. Aktuelle Beispiele für den Einsatz von η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Komplexen mit Stickstoffliganden gibt es in photokatalytischen Wasserstoffentwicklung,^[80] der Wasseroxidation,^[81] der Hydroformylierung,^[82] der inter-^[83a] und intramolekularen^[83b] Hydroaminierung von Alkinen^[83a,b] und Alkenen,^[83c-e] der C-H-^[84a-i] oder C-F-Aktivierung^[84j] an Alkenen,^[84a] Aromaten^[84b-g,i,j] mit nachfolgender Addition an eine ungesättigte Verbindung,^[84a,d-f] Anellierung,^[84b,c] Halogenierung,^[84i] Carbonylierung^[84g] oder Hydroxylierung,^[84j] der C-N- und C-C-Bindungsbildung durch stereoselektive Addition an Diazoverbindungen oder Alkine^[84h] oder der stereoselektiven Hydroxylierung von Alkanen nach *Crabtree* (**CXXXVII**, Schema 1.21).^[85]

42



Schema 1.21: Hydroxylierung von Dekalin (CXXXVIII) zum Alkohol CXXXIX.^[85a]

Komplexe dieses Typs sind auch zur Oxidation von Alkoholen zu Ketonen unter Wasserstoffentwicklung geeignet.^[86] Die umgekehrte Reaktion, also die Reduktion von Ketonen zu Alkoholen oder von Iminen zu Aminen, unter Verwendung von Isopropanol oder Ameisensäure als Wasserstoffdonatoren ist jedoch wesentlich bedeutender.^[87] Durch den Einsatz chiraler Chelatliganden solchen Reaktionen werden in große Enantiomerenüberschüsse erreicht. Lee und Mitarbeiter veröffentlichten 2012 die Totalsynthese von (+)-Norephedrin (CXLIII) aus racemischem 1-Hydroxy-1-phenylpropan-2on (CXLII), in der die diastereoselektive Transferhydrierung Anwendung findet (Vorläuferkomplex CXLIV, Schema 1.22).^[88]





Herebian und *Sheldrick* veröffentlichten 2002 Versuche zur Bindung von η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Komplexen mit Polypyridylliganden an die DNA.^[89]

Die Wirksamkeit dieses Typs Komplex gegenüber Krebszellen wurde erst spät untersucht. *Dyson* und Mitarbeiter waren 2006 die ersten, die eine Studie zur Cytotoxizität von η^5 -Cyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium(III)-Komplexen vorstellten. In zahlreichen Publikationen verfolgte die Gruppe die verschiedensten Ansätze, von supramolekularen mehrkernigen Verbindungen bis hin zu einkernigen Komplexen mit selenhaltigen Liganden.^[90] Der Komplex η^6 -Diselenohydrochinon- η^5 -pentamethylcyclopentadienyliridium(III)-di(tetrafluoridoborat) zeigte in *in vitro*-Tests eine mit der des *Cisplatins* vergleichbare Zytotoxizität gegenüber humanen Eierstockkrebszelllinien.^[90f]

Zwei Jahre später veröffentlichte auch die Gruppe um *Sheldrick* Untersuchungen zur Cytotoxizität verwandter Komplexe. Der Fokus der Gruppe liegt auf Pentamethyl-η⁵- cyclopentadienylrhodium(III)- und -iridium-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen pyridinhaltigen Liganden (**CXLV**) (Abbildung 1.33).^[91] Die Verbindungen des Typs **CXLV** zeigten in *in vitro*-Tests zytotoxische Aktivitäten gegenüber unterschiedlichen Krebszelllinien, die mit denen des *Cisplatins* vergleichbar waren, wobei der Iridiumkomplex **CXLVb** aktiver war als der Rhodiumkomplex **CXLVa**. Bei Versuchen zur DNA-Bindung dieser Verbindungen wurde entdeckt, dass die Wirkung nicht auf der Interkalation der Komplexe in die DNA-Stränge beruht, sondern die Zentralmetalle an Nukleotidbasen binden.^[91b,c]



Abbildung 1.33: Strukturen der Komplexe CXLV^[91b,c] und CXLVI.^[92d]

Sadler und Mitarbeiter beschäftigen sich dagegen mit η^5 -Cyclopentadienyliridium(III)-Komplexen mit C-H-aktiviertem 2-Phenylpyridin als Ligand und zusätzlich bindenden Nukleobasen oder Phenylsubstituenten am Cp-Ring (**CXLVI**) (Abbildung 1.31). Die Verbindung **CXLVI** zeigte eine größere Zytotoxizität gegenüber humanen Eierstockkrebszelllinien als *Cisplatin*, wobei die Zytotoxizität bei kleineren Substitutenten am Cp-Ring abnahm.^[92]

1.3.2 η^6 -Arenruthenium(II)-Komplexe

Bevor Zelonka und Baird 1972 die ersten (dimeren) η^{6} -Arenkomplexe (**CXLVII**) des Rutheniums durch Einsatz eines großen Überschusses an Cyclohexadien darstellten,^[93b] wurde die polymere η^{6} -Verbindung bereits 1968 von *Winkhaus* und *Singer* erhalten.^[93a] Die Verbindungen werden durch Dehydrierung des Cyclohexadiens an *in situ* durch Rückfluss von Rutheniumtrichlorid-Hydrat in Ethanol hergestelltem Ruthenium(II) erzeugt. Die einkernigen Komplexe (**CXLVIII**, **CXLIX**) werden wie für die Rhodium(III)- und Iridium(III)-Verbindungen aus den Dimeren dargestellt (Schema 1.23).^[93b-d]



Schema 1.23: Darstellung von η^6 -Benzolruthenium(II)-Komplexen **CXLVIII** und **CXLIX** aus **CXLVII**.^[93b-d]

Schon im Jahr 1992 wurde ein η^6 -Arenruthenium(II)-Komplex mit einem Imidazolliganden veröffentlicht, der Zytotoxizität gegenüber Escherichia coli aufwies.^[94] Sowohl die Gruppen um Dyson^[95] als auch um Sadler^[96] folgten mit ihren Beiträgen zu zytotoxischen η^6 -Arenruthenium(II)-Verbindungen ab 2001. Während Dyson und Mitarbeiter sehr unterschiedliche Ansätze verfolgen, stehen bei Sadler und Mitarbeitern Rutheniumkomplexe mit Stickstoffliganden (CL) und sterisch besonders anspruchsvollen Arenliganden im Mittelpunkt (CLI) (Abbildung 1.32). Der Komplex CL zeigte in in vitro-Tests eine mit der des Cisplatins vergleichbare Zytotoxizität gegenüber humanen Eierstockkrebszelllinien,^[96c] während CLI eine größere Zytotoxizität aufwies.^[96d] Zusätzlich wurde die Hydrolyse des Chloridoliganden,^[96d] die DNA-Bindungsaktivitäten^[96c,d] sowie der Einfluss von UV-Strahlung auf die Abgabe von Liganden durch Komplexe dieses Typs untersucht.^[96e] Keppler und Mitarbeiter veröffentlichten, zum Teil in Kooperation mit Dyson, erst ab 2009 Studien zu diesem Thema.^[97] Die Gruppe verwendet η^6 -Arenrutheniumkomplexe mit über Stickstoffoder Sauerstoffatomen chelatisierend bindenden Liganden. Im Jahr 2009 veröffentlichten Keppler und Mitarbeiter einen dem *Cisplatin* ähnlichen Diamminchlorido- η° -*p*cymolruthenium(II)-Komplex (CLII) (Abbildung 1.34). Dieser Komplex zeigt gegenüber humanen Krebszelllinien mit denen des Cisplatins vergleichbare Zytotoxizitäten und ist sogar aktiv gegenüber *Cisplatin*-resistenten Zelllinien.^[97d] Im Jahr 2012 wurden Untersuchungen zur Wirksamkeit von η⁶-Arenruthenium(II)-Komplexen mit dem Antimykotikum *Clotrimazol* als Liganden gegen tropische Krankheitserreger veröffentlicht. Die Clotrimazol-Komplexe zeigten größere Zytotoxizitäten gegenüber promastigoten (geißeltragenden) Zellen hartnäckiger Krankheitserreger wie Leishmania major und Trypanosoma cruzi als das Clotrimazol allein.^[98]



Abbildung 1.34: Strukturen der Komplexe CL,^[96c] CLI^[96d] und CLII.^[97d]

Im Jahr 1973 wurden homogen katalysierte Hydrierungen von Alkenen mit polymeren η^4 -Arenruthenium(II)-Komplex als Vorläuferkomplex durchgeführt.^[99] Bennett und Mitarbeiter veröffentlichten erst 1979 eine Studie zur Hydrierung von substituierten Aromaten mit den η^6 -Arenkomplexen und Derivaten als Vorläuferverbindungen.^[100] Bereits 1975 wurden Versuche zur Befähigung dieser Komplexe zur Katalyse der Ringöffnungspolymerisation von Cycloolefinen vorgestellt.^[101] Ab 1980 untersuchten *Maitlis* und Mitarbeiter die durch η^6 -Arenruthenium(II)-Komplexe katalysierte Disproportionierung von Ethanal zu Essigsäure und Ethanol.^[102]

In heutiger Zeit werden η^6 -Arenruthenium(II)-Komplexe mit Stickstoffliganden in C-H-^[103a-e] oder C-F-Aktivierungen^[84j] mit nachfolgenden enantioselektiven Michael-Additionen^[103a-d] Additionen an Alkinen^[103e] oder Diazoverbindungen^[103f]] sowie Hydroxylierungen,^[84j] der C-N- und C-C-Bindungsbildung durch stereoselektive Addition an Diazoverbindungen oder Diels-Alder-Reaktionen,^[104] Alkine,^[84h] Sulfoxidationen,^[105] oder Oxidationen von Alkoholen^[106] sowie Hydrierungen von Carbonylverbindungen verwendet.^[107] Die mit Abstand wichtigste durch solche Komplexe katalysierte Reaktion ist die Transferhydrierung von Carbonylverbindungen. Morris und Mitarbeiter stellten 2009 einen Vorläuferkomplex (CLIV) mit neuem Ligandentyp (CLIII) vor, der neben der an der Katalyse beteiligten Aminogruppe ein N-heterozyklisches Carben enthält (Darstellung von CLIII: Schema 1.24, Struktur von **CLIV**: Abbildung 1.35). Dieser neue Typ an Vorläuferverbindungen kann jedoch in Transferhydrierungen bisher nicht mit den bekannten Systemen konkurrieren.^[108]



Schema 1.24: Darstellung des Amino-Carben-Liganden CLIII.^[108]

Abbildung 1.35: Struktur von [{1-(Aminoethyl)-3-methylimidazol-2yliden}chlorido-(η⁶-*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluoridophosphat (**CLIV**).^[108]

Sadler und Mitarbeiter zeigten 2012, dass einfache Vorläuferkomplexe bei neutralem pH-Wert in D₂O mit Natriumformiat als Wasserstoff-Donator NAD⁺ (**CLV**) zu 1,4-NADH (**CLVI**) reduzieren können (Vorläuferkomplex **CLVII**, Schema 1.25). Die Wechselzahl (TOF; Formel V, 3.8.2, S. 147) betrug dabei bis zu 6.62 h⁻¹ (bei 37 °C, in D₂O).^[109]



Schema 1.25: Transferhydrierung von CVL zu CVLI.^[109]

1.3.2 Transferhydrierung nach Noyori

Evans, Wilkinson und andere stellten um 1965 fest, dass bei homogen durch Ruthenium(II)-Phosphankomplexe katalysierten Hydrierungen ein Austausch der Wasserstoffatome des Wasserstoffgases mit den Wasserstoffatomen der Hydroxygruppe des Lösungsmittel Ethanol stattfindet.^[110]

Im Jahr 1971 veröffentlichten *Sasson* und *Blum* die erste homogen durch einen Ruthenium(II)-Phosphankomplex katalysierte Transferhydrierung eines Ketons.^[111] Weitere Beiträge zur durch Phosphanruthenium(II)-Komplexe katalysierten Transferhydrierung von Carbonylverbindungen und Olefinen folgten durch *Blum* und Mitarbeiter^[112a-d] sowie *Imai* und Mitarbeiter.^[112e-g]

Die ersten durch Phosphanrhodium(I)- und -iridium(I)-Komplexe katalysierten Transferhydrierungen von Olefinen und Ketonen mit Formylverbindungen, Alkoholen und Dioxan als Wasserstoffdonor wurden ab 1972 veröffentlicht.^[113]

Nachdem 1976 Ohkubo und Mitarbeiter herausgefunden hatten, dass bei der durch

Phosphanruthenium(II)-Komplexe katalysierten Dehydrierung von racemischen Alkoholen ein Enantiomer bevorzugt oxidiert wird,^[114] führten *Sinou* und Mitarbeiter im selben Jahr die erste asymmetrische Transferhydrierung prochiraler Olefine unter Einsatz chiraler Auxiliare durch.^[115a] Die Gruppe um *Ohkubo* veröffentlichte 1979 die erste asymmetrische Transferhydrierung von Olefinen unter Einsatz chiraler Phosphanliganden.^[115b,c] Bianchi und Mitarbeiter stellten 1980 die erste rutheniumkatalysierte asymmetrische Transferhydrierung von Ketonen unter Einsatz chiraler Phosphanliganden vor. Dabei wurde (S)-1-Phenylethanol mit einer optischen Reinheit von 4 % erhalten (Schema 1.26).^[115d,e] Die Gruppe um Zassinovich führte 1981 die ersten Iridium(I)-katalysierten und 1983 die ersten Rhodium(I)katalysierten Transferhydrierungen von Ketonen durch. Durch den Einsatz von Chlorido-n⁴-1,5-cyclooctadien-(-)-2-pyridinalphenylethylimin-iridium(I) in der Transferhydrierung von Acetophenon wurde (R)-1-Phenylethanol mit einer Ausbeute von 91 % und einem Enantiomerenüberschuss von 14 % erhalten. Die Verwendung von Chlorido-n⁴-{1,5hexadien}-{(-)-2-pyridinalphenylethylimin}rhodium(I) als Vorläuferverbindung führte in der gleichen Reaktion zu (R)-1-Phenylethanol mit einer Ausbeute von 82 % und einem Enantiomerenüberschuss von 23 %. [115f,g]



Schema 1.26: Erste asymmetrische Transferhydrierung von Acetophenon.^[115d]

Der systematische Einsatz von Basen als Hilfsreagenzien bei der Katalyse verbesserte die Umsätze und ließ niedrigere Reaktionstemperaturen zu (Schemata 1.27 und 1.28).^[116]



Befunde Aufgrund experimenteller wurde folgender Mechanismus für die Transferhydrierung vorgeschlagen: Durch Transmetallierung mithilfe einer Base wird am Vorläuferkomplex (CLVIII) ein Halogenidligand abgespalten. Der Wasserstoffdonator, hier ein sekundäres Alkoholat, bindet an das Metallatom des Katalysators (CLIX) und wird unter Abgabe eines Hydrides an das Metallatom oxidiert, in diesem Fall zum Keton. Das enstandene Keton verläßt den Katalysatorkomplex (CLX) und ein prochirales Keton wird an diesen gebunden (CLXII). Das Hydrid wird vom Metallatom auf das Carbonyl-Kohlenstoffatom übertragen und das Keton dabei zu einem Alkoholat reduziert (Komplex CLXIII). In diesem Schritt wirkt sich der sterische Einfluss chiraler Liganden an das Substrat aus. Das gebildete Alkoholat wird von einem anderen Alkoholat verdrängt, das wiederum als Wasserstoffdonator dient (Schema 1.29).^[117]



Schema 1.29: Vorgeschlagener Mechanismus der konventionellen Transferhydrierung.^[117]

Noyori und Mitarbeiter veröffentlichten ab 1995 eine neue Art der Ruthenium(II)-, Rhodium(III)- und Iridium(III)-katalysierten Transferhydrierung von Ketonen und Iminen, die auf der Bildung chiraler Komplexe mit *twist-chair*-Konfiguration unter Einsatz von Aren- und Cyclopentadienylliganden (**CLXIV**, **CLXV**) und eines chiralen Amino-Alkoxy- oder Amino-Tosylimido-Liganden basiert. Die durch die neuen Vorläufer katalysierten Reaktion zeichnen sich durch besonders große Aktivitäten bei niedrigen Temperaturen und ausgezeichnete Enantiomerenüberschüsse aus (Schemata 1.30 und 1.31).^[118]







Das Besondere der verwendeten Vorläuferkomplexe sind die noninnocent, also wörtlich übersetzt nicht unschuldigen, chelatisierenden Liganden. Durch DFT-Studien untermauert, veröffentlichten Noyori und Mitarbeiter ab 2000 Untersuchungen zum Mechanismus dieser neuen Art der Transferhydrierung und postulierten einen Katalysezyklus. Demnach ist der aktive Reduktionskatalysator ein Hydridokomplex des Zentralmetalls mit einem Aminoliganden (CLXVI). Diesem gegenüber steht der aktive Oxidationskatalysator, ein Amidokomplex (CLXVII). Dieser wird erhalten aus dem Vorläuferkomplex (CLXVIII) nach Eliminierung eines Moleküls Halogenwasserstoff. Beide Formen des Katalysators unterscheidet dementsprechend das Vorliegen bzw. die Abwesenheit eines "Moleküls Diwasserstoff." Wird ein Alkohol zum Keton oxidiert, gibt es dieses "Molekül" an den Komplex ab; wird das Keton reduziert, nimmt es den Wasserstoff auf. Dieses geschieht in einem sechsgliedrigen Übergangszustand (CLXIX), bei dem auch der Ligand in Form der Amin- bzw. Amidgruppe aktiv beteiligt ist. Im Übergangszustand wird das Hydrid an das Carbonyl-C-Atom und ein Amin-Proton an das Carbonyl-O-Atom übertragen. Dabei wird ein Aminligand zu einen Amidliganden depotoniert. Noyori bezeichnete dieses als Metall-Ligandbifunktionalen Mechanismus. Die bei der Übertragung des "Moleküls Wasserstoff" auf ein prochirales Keton wirkende chirale Induktion lässt sich dabei nicht nur über den sterischen Anspruch des Liganden erklären; die aromatischen Substituenten des Ketons gehen in manchen Fällen eine bindende Wechselwirkung mit dem π -Liganden des Zentralatoms ein.

51

Ein wichtiger Aspekt ist, dass es sich in den Reaktionen zwischen Alkohol, Keton und den zwei aktiven Katalysatoren um Gleichgewichtsreaktionen handelt; die Produkt- und Eduktseite sind also über die Konzentrationen derselben steuerbar (Schemata 1.32 und 1.33).^[119]



Schema 1.32: Mechanismus der Transferhydrierung nach *Noyori*.^[119] Schema 1.33: Konzertierte "H₂"-Übertragungsreaktion und sechsgliedriger Übergangszustand (**CLXIX**).^[119]

Noyori und Mitarbeiter veröffentlichten 2006 eine Zusammenstellung ihrer Arbeiten über Vorläuferkomplexen zur Transferhydrierung,^[120a] weitere Übersichtsartikel erschienen im gleichen Jahr.^[120] Die vorgestellten Vorläuferkomplexe eignen sich auch für die enantioselektive Hydrierung von Ketonen.^[121] Es gibt Bemühungen, die Vorläuferkomplexe an eine feste Phase zu binden, um die Transferhydrierung heterogen katalysieren zu können.^[122] Mit Ameisensäure und Triethylamin als Reagenzien läßt sich die Transferhydrierung auch in Wasser durchführen.^[123] Davon inspiriert entwickelten Beller und Mitarbeiter einen Prozeß, um Wasserstoff in Form von Formiat zu speichern. Ein Ruthenium(II)-dppm-Komplex reduziert in Anwesenheit von großen Wasserstoffdrücken Hydrogencarbonat zum Formiat; bei niedrigen Drücken findet die Rückreaktion statt (Schema 1.34).^[124]









Ligand oder	Vorläufer-	Base	Temperatur	Reaktions-	Ausbeute	Enantiomer,
Vorläufer-	komplex, [mol%]	[mol%]	[°C]	dauer [h]	[%]	Überschuss
komplex, [mol%]						[%ee]
CLXX , 3	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 3	КОН, 30	RT	5	97	(<i>R</i>), 90 ^[125a]
CLXX , 3	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 3	KOH, 30	RT	5	97	(<i>R</i>), 90 ^[125a]
CLXX , 1	[RhCl ₂ Cp ⁺] ₂ , 1	кон, 30	RT	5	97	(<i>R</i>), 96 ^[125a]
CLXXIIa, 2	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 1	КОН, 5	RT	24	97	(<i>R</i>), 93 ^[125c]
CLXXIIb, 2	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 1	КОН, 5	RT	24	96	(<i>R</i>), 90 ^[125c]
CLXXIIc, 2	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 1	KOH, 5	RT	24	97	(<i>R</i>), 90 ^[125c]
CLXXIId, 2	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 1	KOH, 5	RT	24	96	(<i>R</i>), 92 ^[125c]
CLXXIII, 1	-	KO <i>t</i> Bu, 1.5	RT	4.5	49	(S), 89 ^[125d]
CLXXIVa , 0.5	-	KO <i>t</i> Bu, 0.25	RT	25	91	(S), 97 ^[125e]
CLXXIVb , 0.5	-	KOtBu, 0.25	45	7	93	(<i>R</i>), 97 ^[125e]
CLXXVa , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.3333	98	(<i>S</i>), 92 ^[125f]
CLXXVb , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.16666	99	(<i>S</i>), 98 ^[125f]
CLXXVc , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.25	99	(S), 97 ^[125f]
CLXXVIa , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.3333	99	(<i>R</i>), 96 ^[125f]
CLXXVIb , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	3	66	(<i>R</i>), 96 ^[125f]
CLXXVII , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	4	78	(<i>S</i>), 95 ^[125f]
CLXXVIII , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.5	93	(<i>R</i>), 96 ^[125f]
CLXXIX , 0.5	-	<i>i</i> PrOK, 5	RT	0.5	97	(<i>R</i>), 90 ^[125f]
CLXXX , 1	[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃], 1	<i>i</i> PrONa, 5	100	1	83	(<i>S</i>), 98 ^[125g]
CLXXXI , 0.25	-	<i>i</i> PrOK, 5	30	0.16666	93	(<i>S</i>), 90 ^[125h]
CLXXXII , 0.25	-	<i>i</i> PrOK, 5	40	0.25	97	(<i>R</i>), 23 ^[125h]

Tabelle 1.2:Beispiele für die Transferhydrierung in 2-Propanol (Schema 1.35).



Schema 1.35: Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol.^[125a,c-h]

Tabelle 1.3:Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon in Wasser (Schema1.36).

Ligand,	Vorläufer-	Base	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute	Enantiomer,
[mol%]	komplex,	[mol%]	[°C]	[h]	[%]	Überschuss
	[mol%]					[%ee]
CLXX , 1	[RhCl ₂ Cp ⁺] ₂ , 1	500	40	0.25	99	(<i>R</i>), 93 ^[125b]
CLXXIa, 1	[RhCl₂Cp ⁺]₂, 1	500	40	0.25	99	(<i>R</i>), 95 ^[125b]
CLXXIb, 1	[RhCl ₂ Cp ⁺] ₂ , 1	500	40	0.25	99	(<i>R</i>), 94 ^[125b]



Schema 1.36: Transferhydrierung von Acetophenon in Wasser.^[125b]



Schema 1.37: Transferhydrierung von Acetophenon in Triethlamin.^[125i]

In Abbildung 1.36 sind zahlreiche, größtenteils aktuelle Beispiele für Liganden und Komplexe (**CLXX-CLXXXII**) zusammengestellt, die in der Ruthenium(II)-, rhodium- und iridiumkatalysierten asymmetrischen Transferhydrierung eingesetzt werden. Die Liganden **CLXX-CIXXII** wurden sehr erfolgreich in der Transferhydrierung nach *Noyori* verwendet, sowohl in 2-Propanol als auch in Wasser (Tabellen 1.2 und 1.3, Schemata 1.35 und 1.36).^[125a-c]

Die Rutheniumverbindung **CLXXIII** gehört als Arenkomplex mit Ru-C-Bindung zu einer neuen Klasse von Vorläuferkomplexen, die in der Transferhydrierung wie die klassischen *Noyori*-Vorläuferkomplexe agieren (Tabelle 1.2, Schema 1.35).^[125d]

Die Fähigkeit von Ruthenium(II)-Komplexen mit Salen-artigen Liganden (**CLXXIV**) die Transferhydrierung asymmetrisch zu katalysieren, ist seit längerem bekannt (Tabelle 1.2, Schema 1.35).^[125e]

Klassische Phosphanruthenium(II)-Komplexe, wie die Verbindungen **CLXXV-CLXXIX**, können bei Einsatz moderner bidentater Liganden in der Transferhydrierung durchaus mit den Vorläuferverbindungen von *Noyori* konkurrieren (Tabelle 1.2, Schema 1.35).^[125f]

Tridentate Pyridylliganden (**CLXXX**) mit chiralen Resten sind eine neue Variante, Chloridoruthenium(II)-Komplexe (**CLXXXI**, **CLXXXII**) in der asymmetrischen Transferhydrierung einzusetzen (Tabelle 1.2, Schema 1.35).^[125g,h]

Der chirale *S*,*N*-Ligand **CLXXXIII** ist besonders gut geeignet für die Ruthenium(II)-katalysierte asymmetrische Transferhydrierung in Ameisensäure und Triethylamin (Schema 1.37).^[125i]

Der 1986 veröffentlichte *Shvo*-Katalysator^[126a] (**CLXXXIV**, Abbildung 1.37) ist eher für die Oxidation von Alkoholen zu Ketonen geeignet, kann aber auch in der achiralen Transferhydrierung eingesetzt werden (Schema 1.38).^[126b]







Abbildung 1.37: Strukturen verschiedener Liganden und Vorläuferkomplexe (Ru^{II}, Fe^{II}, Re^V, Re^{III}, B) in der Transferhydrierung von Acetophenon.^{[126],[127d,I],[128d,e,]}

Die vom *Shvo*-Katalysator abgeleiteten Vorläuferkomplexe **CLXXXV**-**CLXXXVII** (Abbildung 1.37) sind besser in der Transferhydrierung einsetzbar und erzielen geringe Enantiomerenüberschüsse, insbesondere bei Reaktionsführung in Triethylamin (Tabellen 1.4 und 1.5, Schema 1.39).^[126c]



Schema 1.39: Transferhydrierung von Acetophenon in Ameisensäure.^[126c]

Tabelle 1.4:	Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol (Schema
1.35). ^{[126c],[127}	d,l],[128d,]

Ligand oder	Vorläufer-	Base	Temperatur	Reaktions-	Ausbeute	Enantiomer,
Vorläufer-	komplex,	[mol%]	[°C]	dauer [h]	[%]	Überschuss
komplex,	[mol%]					[%ee]
[mol%]						
CLXXXV, 1	-	-	60	150	20	(<i>S</i>), 5 ^[126b]
CLXXXVIII , 0.05	-	KO <i>t</i> Bu, 0.8	RT	0.5	90	(<i>S</i>), 82 ^[127d]
CLXXXIX, 1	[NiCl ₂ (PPh ₃) ₃], 1	КОН, 4	70	?	81	?, 66 ^[127]
CXC , 1	-	NEt ₃ , 8	80	24	70	(<i>R</i>), 55 ^[128d]
CXCI , 0.5	-	-	80	0.1666	97	-
CXCIIa, 1	-	кон, 5	82	9	98	-
CXCIIb, 1	-	КОН, 5	82	9	97	-

Tabelle 1.5: Beispiele für die Transferhydrierung von Acetophenon inAmeisensäure/Triethylamin (Schema 1.39).

Vorläufer-	Base	Temperatur	Reaktionsdauer	Ausbeute [%]	Enantiomer,
komplex,	[mol%]	[°C]	[h]		Überschuss [% <i>ee</i>]
[mol%]					
CLXXXV, 1	NEt ₃	60	150	19	(<i>S</i>), 15 ^[126b]
CLXXXVI,	NEt ₃	40	96	80	(R) 23 ^[126b]
10	Ĵ		50		(11) 20
CLXXXVII,	NEt ₃	40	96	66	(R), 25 ^[126b]
10			20		(, _0

In neuerer Zeit gibt es Bestrebungen für die Transferhydrierung neue Vorläuferkomplexe mit Zentralmetallen zu finden, die nicht zu den kostspieligen der Platingruppe gehören.^[127a] Morris und Mitarbeiter stellten ab 2008 chirale Eisen(II)-Komplexe (CLXXXVIII, Abbildung 1.37)^[127d] vor, die die Transferhydrierung von Ketonen und Iminen enantioselektiv katalysieren. Wie im Fall der Transferhydrierung nach Noyori ist hier ein Stickstoffatom des Liganden aktiv am Mechanismus der Katalyse beteiligt.^[127g] Vor allem die Aktivität der Eisenkomplexe in der Transferhydrierung ist herausragend (Tabelle 1.4).^[127b-h] Auch die Gruppe um *Beller* arbeitet an Komplexen dieses Typs.^[127i,j] Zur Zeit entwickelt die Gruppe Transferhydrierung.^[127k] enantioselektive Eine eine zinkkatalysierte chinesische Arbeitsgruppe um Gao und Dong veröffentlichte den Liganden CLXXXIX (Abbildung 1.37), der in der asymmetrischen Nickel(II)-katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon eingesetzt wurde (Tabelle 1.4). Leider waren die Angaben zu den Bedingungen und Ergebnissen der Katalyse in der englischen Übersetzung unvollständig.^[127]

Im Jahr 2012 veröffentlichten *Togni* und Mitarbeiter Studien zur asymmetrischen Rhenium(V)-katalysierten asymmetrischen Transferhydrierung von Ketonen und Iminen (**CXC**, Abbildung 1.37, Tabelle 1.4),^[128c,d] nachdem *Toste* und Mitarbeiter ab 2005 die Fähigkeit dieses Komplextyps zur asymmetrischen Hydridübertragung von Silanen auf Carbonylverbindungen bewiesen hatten.^[128a,b]

Im gleichen Jahr veröffentlichten *Berke* und Mitarbeiter Arbeiten zur basenfreien Rhenium(I)-katalysierten Transferhydrierung (**CXCI**, Abbildung 1.37, Tabelle 1.4). Der aktive Katalysator, der Hydrido- η^5 -(hydroxycyclopentadienyl)(tri*iso*propylphosphan)nitrosyl-rheniumkomplex **CXCI**, ist wiederum vom *Shvo*-Katalysator inspiriert.^[128e]

Zuvor hatte die Gruppe um *Berke* an der stöchiometrischen Transferhydrierung von Iminen und Olefinen durch Aminborane gearbeitet.^[128f-i] *Kilic* und Mitarbeiter publizierten 2011 die Iminborinsäure **CXCII**, die die Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol katalysiert.

59

1.4 *trans*-Bisphosphandiamindichloridoruthenium(II)-Komplexe in der enantioselektiven Hydrierung

Im Jahr 1968 veröffentlichten die Gruppen um *Knowles* und *Horner* zeitgleich die ersten enantioselektiven homogen katalysierten Hydrierungen. Als Vorläuferkomplexe wurden Rhodium(I)- und Rhodium(III)-Verbindungen eingesetzt und chirale Phosphane als Liganden zugegeben (Schema 1.40).^[129] Die ersten homogen rutheniumkatalysierten enantioselektiven Hydrierungen wurden 1971 durchgeführt.^[130]



Schema 1.40: Erste enantioselektive homogene Rhodium(I)-katalysierte Hydrierung.^[129a]

Im Jahr 1972 entwickelte die Gruppe um *Kagan* den ersten chiralen Bisphosphanliganden, *diop* (**CXCIII**) (Abbildung 1.38). Dieser wurde in der Rhodium(I)- und Ruthenium(II)katalysierten enantioselektiven Hydrierung von Olefinen, Ketonen und Iminen eingesetzt.^[131] *Noyori* und Mitarbeiter synthetisierten 1980 neue Bisphosphanliganden mit axialer Chiralität, *R-binap* (**CXCIV**) und *S-binap* (**CXCV**) (Abbildung 1.38). Diese wurden zunächst in der Rhodium(I)-katalysierten enantioselektiven Hydrierungen von Olefinen verwendet.^[132]



Abbildung 1.38: Strukturen von **CXCIII**,^[131] **CXCIV** und **CXCV**.^[132]

Ab 1986 setzte die Gruppe um *Noyori* die neuen Liganden in der rutheniumkatalysierten enantioselektiven Hydrierung ein und reduzierte 1987 β -Ketocarbonsäureester (**CXCVI**) und ab 1988 β -funktionalisierte Ketone (**CXCVII**) mit herausragenden Enantiomerenüberschüssen (Schema 1.41).^[133]



Schema 1.41: Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung von **CXCVI**^[133c] und **CXCVII**.^[133h]

James und Mitarbeiter veröffentlichten 1998, dass bei Umsetzung der von Dichloridoruthenium(II)-Komplexvorläufern mit Bisphosphan- und Diaminliganden meist der trans-Komplex entsteht.^[134] Im gleichen Jahr stellten Noyori und Mitarbeiter einen neuen Typ von Vorläuferkomplexen für die enantioselektive Hydrierung von Ketonen und Iminen vor. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um trans-Dichloridoruthenium(II)-Komplexe mit einem chiralen Bisphosphan und einem chiralen Diaminliganden. Dieser neue Typ Vorläuferkomplex (CXCVIII) zeigte sehr große Aktivitäten bei herausragenden Enantiomerenüberschüssen in der Hydrierung prochiraler Ketone (Schemata 1.42 und 1.43).[135]

61



Schema 1.42: Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung mit CXCVIII als Vorläuferkomplex.^[135b]



Schema 1.43: Enantioselektive Ruthenium(II)-katalysierte Hydrierung von Acetophenon.^[135a]

Für seine Arbeiten zu enantioselektiven Hydrierungsreaktionen bekam *Noyori* zusammen mit *Knowles* 2001 den Nobelpreis für Chemie verliehen. Der Preis ging auch an *Sharpless* für dessen Arbeiten zu enantioselektiven Oxidationsreaktionen. Durch Umsetzung des Vorläuferkomplexes mit Natriumborhydrid wurde ein Hydridokomplex erhalten, der die basenfreie Hydrierung von Ketonen ermöglicht.^[136] Durch chemische Bindung des Diphosphanliganden an eine Polymerkette synthetisierten *Noyori* und Mitarbeiter einen Festphasenvorläuferkomplex; andere binden den Vorläufer an Kieselgel.^[137] *Noyori* und Mitarbeiter postulierten 2003 nach intensiven kinetischen Studien einen Mechanismus für die durch *trans*-Bisphosphan(diamin)dihydridoruthenium(II)-Komplexe (**CIC**) katalysierte Hydrierung. Nach der Aktivierung des Vorläufers **CIC** zum fünfbindigen Bisphosphan(diamin)-

hydridoruthenium(II)-Komplex (CC), bei der die zugegebene Base beteiligt ist, wird ein Molekül Diwasserstoff gebunden (CCI). Dieses wird zu einem Proton und einem Hydrid gespalten. Das Hydrid wird an das Ruthenium gebunden und der aktive Katalysator trans-Bisphosphan(diamin)dihydridoruthenium(II) (CCII) entsteht. In einem Metall-Ligandbifunktionalen Mechanismus wird nun ein Keton durch den aktiven Katalysator zum Alkohol reduziert, wobei eine Aminogruppe als Protonenquelle dient. Dabei wird ein sechsgliedriger Übergangszustand (CCIII) angenommen, in dem das Hydrid an das Carbonyl-C-Atom und ein Aminoproton an das Carbonyl-O-Atom übertragen wird. Es entsteht ein fünfbindiger Bisphosphan(aminamid)hydridoruthenium(II)-Komplex (CCIV), der durch ein Molekül Diwasserstoff zum aktiven Katalysator CCII umgewandelt werden kann. Oder es entsteht daraus durch Aufnahme eines Protons der Komplex **CC**.^[138] Neueste Studien haben ergeben, dass der Komplex CCIV in einer Gleichgewichtsreaktion z. T. mit einem Alkohol zu einem *trans*-Alkoholato(bisphosphan)(diamin)hydridoruthenium(II)-Komplex (CCV)reagiert (Schema 1.44).^[139]



Schema 1.44: Mechanismus der Hydrierung von Ketonen mit Vorläuferkomplex CIC.^{[138],[139]}

Noyori fasste seine Arbeiten zur enantioselektiven Hydrierung 2001 in einem Übersichtsartikel zusammen.^[140] Neue Arbeiten aus der Gruppe *Noyoris* zeigen, dass immer noch Potential in diesem Katalysatorsystem steckt. Ein neuer Ruthenium(II)-Vorläuferkomplex (**CCVI**) mit *diop* und einem chiralen Amin mit Benzimidazolrest als Liganden verbessert die Ergebnisse mit früheren Vorläuferkomplexen in der enantioselektiven Hydrierung von Acetophenon deutlich (Abbildung 1.39, Tabelle 1.6).^[141a]

Ein Nachfolger *Noyoris, Ohkuma*, synthetisierte mit seiner Gruppe einen neuen Komplextyp (**CCVII**), in dem die axialen Seiten des Vorläuferkomplexes diskriminiert werden (Abbildung 1.39). Dieser setzt als Vorläuferkomplex in der Hydrierung Acetophenon vollständig zu (*R*)-1-Phenylethanol um mit einem Enantiomerenüberschuss von 99 % (Abbildung 1.39, Tabelle 1.6).^[141b]

Clarke und Mitarbeiter stellten Ruthenium(II)-Komplexe mit tridentaten, chiralen *N,O,P*-Liganden (**CCVIII-CCXI**) dar und untersuchten deren Eigenschaften in der Hydrierung von Acetophenon (Abbildung 1.39, Tabelle 1.6).^[141c]

Die Gruppe um *Poli* setzte einen chiralen Ferrocenliganden zur Synthese der Verbindungen **CCXII** und **CCXIII** ein (Abbildung 1.39). Diese wurden als Vorläuferkomplexe zur Hydrierung von Acetophenon eingesetzt, wobei lediglich der Enantiomerenüberschuss und nicht das entstandene Enantiomer ermittelt wurde (Tabelle 1.6).^[141d] Diese Verbindungen sind auch zur Katalyse der Transferhydrierung geeignet. Umgekehrt wurden beim Einsatz der vor allem in der Transferhydrierung eingesetzten Verbindung **CLXXV** als Vorläuferkomplex zur Hydrierung hervorragende Enantiomerenüberschüsse erhalten (Abbildung 1.39, Tabelle 1.6).^[125f]

Chen und Mitarbeiter modifizierten Chinconin zum 9-Amino-(9-deoxy)epicinchonin (**CCXIV**, Abbildung 1.39) und setzten die Verbindung als Ligand in der Iridium(I)-katalysierten Hydrierung von Acetophenon ein (Tabelle 1.6).^[141e] Der auf dem (*R*,*R*)-*dach*-Liganden basierende (*R*,*R*)-*dampyphos*-Ligand (**CCXV**, Abbildung 1.39) führt beim Einsatz als Ligand in der Rhodium(I)-katalysierten Hydrierung von Acetophenon in verdünnter Natronlauge zu herausragenden Enantiomerenüberschüssen (Tabelle 1.6).^[141f]

Die vom *Shvo*-Katalysator abgeleiteten isomeren Carbonylruthenium(II)-Komplexe **CCXVI** und **CCXVII** (Abbildung 1.39) sind geeignete Vorläuferverbindungen zur Hydrierung von Acetophenon (Tabelle 1.45). Trotz der D-Ribose-Grundstruktur des 1,10-Dioxa-spiro-[4.4]-



Abbildung 1.39: Strukturen unterschiedlicher Vorläuferkomplexe und Liganden zur Hydrierung von Acetophenon.^{[141],[142]}



Schema 1.45: Hydrierung von Acetophenon mit unterschiedlichen Vorläuferkomplexen und Liganden.^{[125f],[141],[142]}

Ligand und/oder Vorläufer-komplex, [mol%]	Lösungsmittel	H ₂ - Druck [bar]	Base [mol%]	Tempe- ratur [°C]	Reaktions- dauer [h]	Ausbeute [%]	Enantiomer, Überschuss [%ee]
CCVI , 0.001	Toluol/t-BuOH, 9/1	30	KOtBu, 1	30	20	99+	(<i>S</i>), 98 ^[141a]
CCVII , 0.001	2-Propanol	50	KOtBu, 1	30	0.42	99+	(<i>R</i>), 99 ^[141b]
CCVIII , 0.5	2-Propanol	50	KO <i>t</i> Bu, 2.5	50	16	99	(S), 15 ^[141c]
CCIX , 0.5	2-Propanol	50	KOtBu, 1	50	16	99	(S), 23 ^[141c]
CCX , 0.5	2-Propanol	50	KOtBu, 1	50	16	99	(<i>R</i>), 29 ^[141c]
CCXI , 0.5	2-Propanol	50	KOtBu, 1	50	16	99	(<i>R</i>), 27 ^[141c]
CCXII, 1	2-Propanol	30	NaOH, 5	50	6	72	?, 1 ^[141d]
CCXIIIa, 1	2-Propanol	30	NaOH, 5	50	6	32	?, 21 ^[141d]
CCXIIIb, 1	2-Propanol	30	NaOH, 5	50	6	18	?, 29 ^[141d]
CLXXVb, 4	Toluol/Wasser, 9/1	25	K ₂ CO ₃ , 2	25	16	99	(S), 99 ^[125f]
CLXXVc, 4	Toluol/Wasser, 9/1	25	K ₂ CO ₃ , 2	25	16	99	(<i>S</i>), 99 ^[125f]
CCXIV, 0.4; [IrCl(cod)] ₂ , 0.1; TPP, 0.2	Ethanol	25	LiOH, 6	60	2	99	(<i>S</i>), 84 ^[141e]
CCXV , 1; [RhCl(nbd)] ₂ , 0.5; 2-Propanol, 100	Wasser	10	NaOH 1M	25	15	99	(<i>R</i>), 95 ^[141f]
CCXVIa, 5	Toluol	35	NaOH, 50	30	24	40.5	?, 18 ^[142]
CCXVIb, 5	Toluol	35	NaOH, 50	30	24	28.5	?, 19 ^[142]
CCXVIIa, 5	Toluol	35	NaOH, 50	30	24	99+	?, 14 ^[142]
CCXVIIb, 5	Toluol	35	NaOH, 50	30	24	99+	?, 21 ^[142]

Tabelle 1.6:Hydrierung von Acetophenon mit unterschiedlichen Vorläuferkomplexen und
Liganden (Schema 1.45).

nonan-Liganden mit an 6,7-Position anelliertem Cyclopenta-1[•],4[•]-dien-3[•]-on, dargestellt durch eine Pauson-Khand-Reaktion, werden nur geringe Enantiomerenüberschüsse erhalten, wobei lediglich der Enantiomerenüberschuss und nicht das entstandene Enantiomer ermittelt wurde (Tabelle 1.6). Durch Umsetzung mit Natriumhydroxid und Aufarbeitung im Sauren wird der aktive Katalysator erhalten. Dabei findet eine oxidative Addition am Ruthenium(0)-Atom von **CCXVI** statt und der Ruthenium(II)-Komplex **CCXVIII** entsteht (Schema 1.46).^[142]



Schema 1.46: Bildung des aktiven Katalysators CCXVIII aus CCXVI.^[142]

Die *trans*-Bisphosphan(diamin)dichloridoruthenium(II)-Komplexe sind wie ihre *cis*-Isomere auch zur katalysierten Dehydrierung von Alkoholen geeignet.^[143] *Crabtree* und Mitarbeiter zeigten, dass diese Komplextypen die Synthese von Carbonsäureamiden aus Alkoholen und sekundären Aminen mittels oxidativer Dehydrierung katalysieren können.^[144] *cis*-Bisphosphan(diimin)dichloridoruthenium(II)-Komplexe (**CCXIX**, **CCXX**, **CCXXI**) und Derivate werden auf ihre Eigenschaften als antibakterielle oder Antitumorchemotherapeutika untersucht (Abbildung 1.40, Schema 1.47).^[145] Der Komplex **CCXIX** inhibierte in Mäusen das Wachstum zahlreicher Krebszellinien in einem mit dem von *Cisplatin* vergleichbaren Maße, zeigte jedoch eine geringere chronische Toxizität.^[145b] Die Verbindungen **CCXX** und **CCXXI** wurden in *in-vitro*-Tests erfolgreich gegen den Tuberkulose-Stamm *MTB H37Rv* (*ATCC 27294*) eingesetzt. Sie zeigten zum Teil größere Aktivitäten als die zur Zeit angewandten Medikamente.^[145c]



Abbildung 1.40: Struktur von Schema 1.47: CCXIX.^[145b]

Schema 1.47: Umsetzung von CCXX zu CCXXI.^[145c]

1.5 Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe

1.5.1 Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe in der Medizin

Ein großes Einsatzgebiet für Platin(II)-Komplexe ist die Tumorbekämpfung in der Medizin.^[146a] Hier nehmen Platinverbindungen neben Ruthenium(II)- und Gallium(III)-Verbindungen eine gewichtige Rolle ein.^[146b] Die erste tumorhemmende Metallverbindung war der quadratisch-planare cis-Diammindichloridoplatin(II)-Komplex, auch bekannt als *Cisplatin* (**CCXXII**) (Abbildung 1.41).^[146a] Der Komplex wurde 1844 von *Peyrone* entdeckt.^[147] Seither wurden viele Komplexe des Typs [Pt(II)(NH₂R)_{4-n}L_n] dargestellt.^{[146],[148],[71]} Die zytostatische Wirkung von Platinsalzen wurde 1965 durch Zufall von der Gruppe Rosenbergs entdeckt.^[149a] Im Jahr 1969 testeten Rosenberg und Mitarbeiter verschiedene literaturbekannte wasserlösliche Platinkomplexe auf ihre tumorhemmende Wirkung und fand den Wirkstoff *Cisplatin*.^[149b] Seitdem wurden einige neue quadratisch-planare Pt(II)-Komplexe entwickelt Oxaliplatin (cis-{trans-R,R-1,2wie Abbildung 1.41),^[146a] Nedaplatin (cis-Diaminocyclohexan}oxaldiatoplatin(II), CCXXV, Abbildung 1.41)^[150a] und Lobaplatin (cis-Diamminglycolsäurediatoplatin(II), CCXXIII, {Cyclobutan-1,2-bis[methylenamin]}lactadiatoplatin(II), **CCXXVI**, Abbildung 1.41)^[150a] und Carboplatin (cis-Diammin-{cyclobutan-1,1-dicarboxyl}diatoplatin(II), CCXXIV, Abbildung

1.41).^[146a] Die größte Tumoraktivität zeigt *Cisplatin*. Gegen einzelne Krebszelltypen sind jedoch *Oxaliplatin* und *Carboplatin* besser geeignet. Die Platin(II)-Chemotherapeutika werden hauptsächlich bei Bronchial-, Hoden-, Gebärmutterhals-, Harnblasen- und Eierstockkrebs eingesetzt. *Carboplatin* findet zusätzlich Verwendung bei Brust-, *Oxaliplatin* bei Darmkrebs. Aktuelles Forschungsthema im Bereich der tumorhemmenden Platinverbindungen sind sterisch gehinderte und mehrkernige Platinkomplexe sowie Platin(IV)-Verbindungen wie *Satraplatin*,^[150a] die als *Prodrugs* wirken.^[150]



Abbildung 1.41: Strukturen von *Cisplatin* (**CCXXII**), *Oxaliplatin* (**CCXXV**),^[146a] *Nedaplatin* (**CCXXII**), *Lobaplatin* (**CCXXVI**)^[150a] und *Carboplatin* (**CCXXIV**).^[146a]

Keppler und Mitarbeiter stellten 2007 Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit Pyrazolliganden vor (**CCXXVII**), die eine zytotoxische Aktivität gegenüber Leukämiezellen ähnlich dem *Carboplatin* aufweisen (Abbildung 1.42). Die alkylierende Aktivität des Platinkomplexes **CCXXVIIb** war gleich der des *Cisplatins*.^[151a] Auch die Gruppe um *Ruiz* veröffentlichte 2011 Verbindungen dieses Typs (**CCXXVIII**, **CCXXIX**) (Abbildung 1.42). Der Platinkomplex **CCXXVIIIb** zeigte im Gegensatz zu *Cisplatin* große zytotoxische Aktivitäten gegenüber Lungenkrebszelllinien.^[151b]



Abbildung 1.42: Strukturen von CCXXVII,^[151a] CCXXVIII und CCXXIX.^[151b]

Natile und Mitarbeiter veröffentlichten 2010 Platin(II)-Komplexe (**CCXXX**, **CCXXXI**, Abbildung 1.43), die Metaboliten von *Oxaliplatin* nachempfunden sind und durch ihre Wasserlöslichkeit die Verabreichung vereinfachen und damit die Dosierungen verringern sollen. Die akute Zytotoxizität dieser Verbindungen war geringer als die des *Cisplatins* oder *Oxaliplatins*, jedoch schienen sie in Tests mit Krebszellen und unveränderten Zellen die Krebszellen spezifischer anzugreifen.^[152a]



Abbildung 1.43: Strukturen von CCXXX und CCXXXI.^[152a]

Seit der Synthese cisplatinanaloger Diaminokohlenhydratkomplexe^[73] ist bekannt, dass diese im Vergleich zum *Cisplatin* besser verträglich und weniger toxisch sind. Ihre Tumoraktivität ist bei vielen Krebstypen größer als die des *Oxaliplatins* und *Carboplatins*, fällt aber gegenüber *Cisplatin* leicht ab.^[73c,f] Daher wurde versucht, Kohlenhydrate über Linker mit Platin(II)-Komplexen zu verbinden. Über ein *O*-Aglykon verknüpften *Yano* und *Mikata* Pyranoside mit Diaminliganden. Die mit diesen Liganden erhaltenen Komplexe (**CCXXXII**,

CCXXXIII) wurden auf ihre zytotoxischen Eigenschaften untersucht (Abbildung 1.40). Bei zwei menschlichen Krebszelltypen war ihre Tumoraktivität vergleichbar der des *Cisplatins*.^[60e] Im Jahr 2009 veröffentlichten *Möker* und *Thiem* zwei über Ethergruppen mit Kohlenhydraten verknüpfte *cis*-Diamminmalondiatoplatin(II)-Komplexe (**CCXXXIV**, **CCXXXV**), die über einen langen Linker an D-Glucose gebunden sind (Abbildung 1.44). Die Tumoraktivität dieser Komplexe war in *in vitro*-Tests vergleichbar mit der des *Carboplatins*.^[153] *Keppler, Dyson* und Mitarbeiter fassten die Eigenschaften vieler Platinkomplexe 2008 in einem Übersichtsartikel zusammen.^[154]



CCXXXII

CCXXXIII



Abbildung 1.44: Strukturen von CCXXXII, CCXXXIII,^[60e] CCXXXIV und CCXXXV.^[153]

1.5.2 Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe in der Katalyse

Platin(II)-Komplexe werden am häufigsten in Hydrofunktionalisierungsreaktionen als Vorläuferkomplexe eingesetzt.^[155] Im Jahr 2004 etablierten *Widenhoefer* und Mitarbeiter die intramolekulare Hydroalkoxylierung von γ -Alkenolen (**CCXXXVI**) zu 2-Methyltetrahydro-furanen (**CCXXXVII**) katalysiert durch einen Phosphanplatin(II)-Komplex (Schema 1.48).^[155a]

Die Gruppe nutzte ein ähnliches katalytisches System, um erstmalig die Platin(II)-katalysierte intramolekulare Hydroaminierung von γ -Aminoalkenen durchzuführen.^[155b]



Schema 1.48: Platin(II)-katalysierte intramolekulare Hydroalkoxylierung von CCXXXVI.^[155a]

Limbach und Mitarbeiter veröffentlichten 2012 Platin(II)-Komplexe (**CCXXXVIII**) mit stickstoffhaltigen Liganden, die die intermolekulare Hydroamidierung von Alkenen katalysieren (Abbildung 1.45).^[155c] Weitere Beispiele für Platin(II)-Vorläuferkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden gibt es in der intramolekularen Hydrohydrazinierung ^[155d] und in der intermolekularen Hydroarylierung (**CCXXXIX**) (Abbildung 1.45).^[155e,f]



Abbildung 1.45: Strukturen von CCXXXVIII^[155c] und CCXXXIX.^[155f]

Gong, Song und Mitarbeiter publizierten 2012 einen Platin(II)-Pincerkomplex (**CCXL**), der die asymmetrische Hydroarylierung an Indolen katalysiert (Schema 1.49).^[156]



Schema 1.49: Platin(II)-katalysierte asymmetrische Hydroarylierung mit Indol.^[156]

Shibata und Mitarbeiter veröffentlichten einen ähnlichen Palladium(II)-Pincerkomplex (**CCXLI**), der die Addition von α -aziden Nitrilen an Imide katalysiert (Schema 1.50).^[157]





Palladium(II)-Vorläuferkomplexe mit stickstoffhaltigen Liganden werden außerdem in der asymmetrischen α -Arylierung von Amiden^[158a] und Ketonen,^[158b] der Transferhydrierung von Alkinen (**CCXLII**, Abbildung 1.46)^[158c] und der asymmetrischen Hydrophosphanierung von aktivierten Alkenen (**CCXLIII**, Abbildung 1.46 und Schema 1.51)^[158d] eingesetzt.



Abbildung 1.46: Strukturen von CCXLIII^[158c] und CCXLIII.^[158d]



Schema 1.51: Palladium(II)-katalysierte asymmetrische Hydrophosphanierung.^[159]

Die wichtigste homogen palladiumkatalysierte Reaktion ist jedoch die asymmetrische allylische Alkylierung; die palladiumkatalysierte Variante wird auch als *Tsuji-Trost*-Reaktion bezeichnet. Erste Beispiele für solche Reaktionen lieferten *Trost* und *Dietsche* 1973, ohne die Enantiomere zu bestimmen (Schema 1.52).^[159]



Schema 1.52: Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Alkylierung nach *Trost* und *Dietsche*.^[159]
Im Jahr 1992 setzten *Trost* und Mitarbeiter für die allylische Alkylierung einen neuen Ligandentyp (**CCXLIV**) ein (Schema 1.53),^[160c,d] dessen Synthese und Komplexverbindungen zuvor schon von *Vagg* und Mitarbeitern veröffentlicht worden waren.^[160a,b] Diese heute als *Trost*-Liganden bekannte Verbindungsklasse sind Diamide vom *dach*-Liganden und funktionalisierten aromatischen Carbonsäuren. *Trost* und *Hachiya* erreichten mit solchen Liganden 1998 in der molybdänkatalysierten allylischen Alkylierung Enantiomerenüberschüsse bis zu 99 %;^[160e] deren Einsatz in der palladiumkatalysierten Variante konnte an diese Erfolge nicht ganz anschließen (Schema 1.53).^[160c,d]



Schema 1.53: Palladiumkatalysierte Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-2-en-1,4diolbiscarbamat nach *Trost*.^[160c,d]

Es gibt zahlreiche Beispiele für die Verwendung von Kohlenhydraten und ihren Derivaten als Liganden in der asymmetrischen palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung allgemein^{[38d],[39c],[50],[51a,d]} und insbesondere mit stickstoffhaltigen Kohlenhydratliganden.^{[62c,d],[64],[66-68],[74f]}

In einigen aktuellen Artikeln wird die palladiumkatalysierte allylische Alkylierung mit stickstoffhaltigen Liganden durchgeführt.^[161] Ausgewählte dieser Liganden, **CCXLV**, ^[161d] **CCXLVI**, **CCXLVII** und **CCXLVIII**, ^[161a] sind in Abbildung 1.47 dargestellt. *Mino* und Mitarbeiter führten eine asymmetrische palladiumkatalysierte allylische Alkylierung mit dem atropisomeren Liganden (*aS*)-**CCXLV** durch (Schema 1.54).^[161d] Die unter Einsatz von **CXCVII**, **CXCVIII** bzw. **CIC** als Liganden palladiumkatalysierte allylische Alkylierung von *rac*-1-Acetoxy-1,3-diphenylpropen mit Dimethylmalonsäureester führt zum (*S*)-Additionsprodukt mit Enantiomerenüberschüssen von 99 %, 95 % bzw. 55 % bei einem vollständigem Umsatz nach vier Stunden bei Raumtemperatur.^[161a]



Schema 1.54: Palladiumkatalysierte asymmetrische allylische Alkylierung nach Mino.^[161d]



Abbildung 1.47: Strukturen der Liganden CCXLV,^[161d] CCXLVI, CCXLVII und CCXLVIII.^[161a]

- 1.6 Cyclopentadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe
 - 1.6.1 Cyclopentadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe in der Katalyse

Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienylmolybdän(II) (**CCLIa**) bzw. -wolfram(II)-Komplexe (**CCLIb**) mit einem chelatisierenden bidentaten Stickstoffliganden (wie en, *rac*-1,2-Propylendiamin, Schiffsche Basen) werden durch die Umsetzung des Liganden mit Tricarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienylmolybdän(II) (**CCLa**) bzw. -wolfram(II) (**CCLb**) in siedendem Benzol erhalten. Dabei bleibt die *piano-stool*-Konfiguration der Verbindung erhalten.^[162] Die Ausgangsverbindung **CCL** wiederum kann in einer mehrstufigen Synthese aus Hexacarbonylmolybdän(0) (**CCIL**) bzw. wolfram(0) (**CCIL**) hergestellt werden (Schema 1.55).^[163]



Schema 1.55: Darstellung von CCL^[163] und CCLI.^[162]

Brunner und Mitarbeiter veröffentlichten ab 1972 zahlreiche Arbeiten zur Darstellung und insbesondere den optischen Eigenschaften von Komplexen dieses Typs mit meist chiralen bidentaten Stickstoffliganden.^[162] Dabei wurden auch die Komplexe mit Ethylendiamin und racemischem 1,2-Propylendiamin untersucht. Ein Komplex der Schiffschen Base von (*S*)-1-Phenylethylamin mit *o*-Picolinaldehyd (**CCLII**) wird mit Phenyllithium enantioselektiv zum [{(*S*)-1-Phenylethyl}-{(*S*)-1-*o*-pyridylbenzyl}amido]komplex (**CCLIII**) addiert (Schema 1.56).^[163f]



Schema 1.56: Umsetzung von CCLII zu CCLIII.^[163f]

Die Arbeiten von *Lai* und Mitarbeitern an Carbonylmolybdän(II)-Komplexen mit Kohlenhydrat-substituierten Cyclopentadienylliganden^[34] wurden unlängst wieder aufgegriffen. Die Gruppen um *Lai*,^[164a,d] *Romao*^[164b] und *Moyano*^[164c] stellten eine Reihe Kohlenhydrat-substituierter Cyclopentadienylliganden und deren Molybdän(II)-Komplexe her, die z. T. mehrere Kohlenhydrat- oder Cp-Substituenten aufweisen (**CCLIV**, **CCLV**, **CCLV**, Abbildung 1.48).^[164]

Moyano^[164c] and Mitarbeiter setzten den Komplex **CCLVII** (im Verhältnis 1.3:1 mit seinem Diastereomer) als Reagenz in der Pauson-Khand-Reaktion mit 2,5-Norbornadien ein und erhielten das *endo*-Produkt **CCLVIII** mit einer Ausbeute von 75 % und einem Enantiomerenüberschuss von nahezu 100 % (aus dem diastereomeren Komplex wurde das entsprechende *endo*-Produkt mit einer Ausbeute von 60 % und einem Enantiomerenüberschuss von etwa 95 % erhalten, Schema 1.57).^[164c]



Schema 1.57: Pauson-Khand-Reaktion von 2,5-Norbornadien mit CCLVII.^[164c]





Abbildung 1.48: Strukturen der Mo^{II}-Komplexe CCLIV,^[164b] CCLV^[164a] und CCLVI.^[164d]

Die Gruppe um *Kühn* beschäftigt sich seit ein paar Jahren mit vergleichbaren Komplexen und deren Fähigkeit die Epoxidierung von Olefinen zu katalysieren.^[165] Kinetischen Studien und DFT-Rechnungen zufolge sind die aktiven Katalysatoren ein Methylbisoxidomolybdän(VI)-(**CCLIX**) und ein Methyl- η^2 -(peroxido)oxidomolybdän(VI)-komplex (**CCLX**), die durch Oxidation der Vorläufer (**CCLXI**) mit *t*-Butylhydroperoxid erhalten und nachgewiesen wurden (Schema 1.58).^[165d]





Kühn und Mitarbeiter synthetisierten *ansa*-Cyclopentadienylmolybdän(II)-Komplexe mit chiralen (**CCLXII, CCLXIII**)^[165a] und achiralen Henkeln (**CCLXIV**) (Abbildung 1.49).^[165c] Durch den Einsatz des Vorläuferkomplexes **CCVIII** wurden in der Epoxidierung von *trans*-β-Methylstyrol Enantiomerenüberschüsse von ca. 10 % bei 66 % Umsatz erreicht.^[165a] Die Verbindung Chlorido{(-)menthylcyclopentadienyl}tricarbonylmolybdän(II) führte in der Epoxidierung von *trans*-β-Methylstyrol nach 24 Stunden bei Raumtemperatur zu (*R*,*R*)-(+)-1-Phenylpropenoxid mit einer Ausbeute von 84 % und einem Enantiomerenüberschuss von 19 % (keine Angaben zu den Diastereomeren vorhanden).^[165b]



Abbildung 1.49: Strukturen der Vorläuferkomplexe CCLXII, CCLXIII^[165a] und CCLXIV.^[165d]

dem Royo und Mitarbeiter synthetisierten nach Vorbild Kühns ansa-Cyclopentadienylmolybdän(II)-Komplexe mit verschiedenen bindenden Gruppen am Linker (CCLXV).^[166] Es existiert ein Beispiel aus dieser Gruppe mit chiralem Rest am Cyclopentadienylring. Auch aus dieser Verbindung konnte der katalytisch aktive Bisoxidomolybdän(VI)-Komplex (CCLXVI) dargestellt werden (Schema 1.59). Die Umsetzung von **CCLXV** mit Wasserstoffperoxid führte zu einem η^2 -(Peroxido)oxidomolybdän(VI)komplex. Royo und Mitarbeiter untersuchten den kinetischen Verlauf der Epoxidierung von cis-Cycloocten unter Einsatz verschiedener Moderatoren wie BHT, Diphenylamin, Bromtrichlormethan und TEMPO. Die Epoxidierung von *trans*-β-Methylstyrol mit **CCXI** als Vorläufer führte lediglich zu Enantiomerenüberschüssen unter 5 %.^[166b] Weitere Beiträge zu diesem Thema lieferten Abrantes, Valente, Goncalves und Mitarbeiter ohne dabei nennenwerte Enantiomerenüberschüsse zu erhalten.^[167]



Schema 1.59: Oxidation von CCLXV zum aktiven Oxidationskatalysator CCLXVI.^[166b]

1.6.2 Cyclopentadienylmolybdän(II) und -wolfram(II)-Komplexe in der Medizin

Köpf und *Köpf-Maier* waren die ersten, die Dichloridobiscyclopentadienylmolybdän(IV) und verwandte Cyclopentadienylkomplexe der Gruppe 6 auf ihre zytotoxischen Eigenschaften untersuchten.^[168]

Die Gruppe um *Goncalves* stellten ein Bisacetonitrildicarbonyl- η^5 cyclopentadienylmolybdän(II)-Kation (**CCLXVII**) und den entsprechenden Bisimidazolyl-Komplex (**CCLXVIII**) dar (Abbildung 1.50).^[169] Lediglich die Verbindung **CCLXVIII** erwies sich als zytotoxisch sowohl gegenüber der Melanomzelllinie *K1735-M2* als auch Myoblasten. Durch die Einlagerung in Heptakis-(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin (DIMEB) wurde sowohl die Zytotoxizität als auch die Selektivität gegenüber der Krebszellinie erhöht.^[169b]



Abbildung 1.50: Strukturen der potenziellen Zytostatika CCLXVII und CCLXVIII.^[169b]

Eine andere potenzielle medizinische Anwendung von Carbonylmolybdänkomplexen ist der Einsatz als Kohlenmonoxid freisetzende Verbindung, auch als CO-RM (CO *releasing molecule*) bezeichnet. Kohlenmonoxid wird im Körper genauso wie Stickstoffmonoxid in geringen Mengen gebildet und offenbar als Botenstoff genutzt.^[170] Tierversuche belegen, dass geringe Gaben an Kohlenmonoxid Entzündungsreaktionen und allergische Reaktionen verringern und sogar die Wahrscheinlichkeit der Abstoßung transplantierter Organe erniedrigen können.^[171] Daher werden CO freisetzende Verbindungen für Tests *in vivo* evaluiert.

Fowelin und *Heck* veröffentlichten einen Diaminoglucosidkomplex von Tetracarbonylmolybdän(0) (**XVIIb**) (Kapitel 1.1.2, Abbildung 1.9) und untersuchten dessen Eigenschaft CO freizusetzen mit thermogravimetrischen Methoden.^{[28],[172b]}

Die Gruppen um *Motterlini*^[172a] und *Lynam*^[172c] stellten Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän(II)-Komplexe mit einem zusätzlichen Liganden dar; im Fall der Gruppe um *Lynam* mit verlinktem Fructosidrest (**CCLXIX**,^[172a] (**CCLXX**)^{,[172c]} Abbildung 1.51). Diese Komplexe wurden durch Bestrahlung mit Laserlicht auf ihre Fähigkeit zur photoinduzierten CO-Abgabe studiert.^[172a,c]



Abbildung 1.51: Strukturen der CO-*RMs* CCLXIX^[172a] und CCLXX.^[172c]

1.7 Carbonylrhenium(I)-Komplexe

1.7.1 Carbonylrhenium(I)-Komplexe in der Medizin

Der Komplexvorläufer **CCLXXI** zur Darstellung von Tricarbonylhalogenidorhenium(I)-(**CCLXXII**) und Tetracarbonylrhenium(I)-komplexen (**CCLXXIII**) wird aus Dirheniumdecacarbonyl (**CCLXXIV**) durch oxidative Addition eines Dihalogens an die Rhenium(0)-Atome erhalten. Die Ausbeute an farblosem Pentacarbonylhalogenidorhenium(I) (**CCLXXI**) ist quantitativ (Schema 1.60).^[173]



Schema 1.60: Darstellung des Komplexvorläufers CCLXXI aus CCLXXIV.^[173]

Die Verbindung **CCLXXI** spaltet thermisch Kohlenmonoxid ab. Beim Erhitzen unter Rückfluss in Tetrahydrofuran wird der Tricarbonylhalogenidobis(tetrahydrofuran)rhenium(I)-Komplex erhalten.^[174] Die Komplexe mit bidentaten Stickstoffliganden werden durch Erhitzen einer Lösung des Liganden und des Komplexvorläufers in Toluol oder Heptan hergestellt. Die Produkte dieser Reaktion sind im Gegensatz zu den Edukten in diesen Lösungsmitteln meist schwerlöslich. Die Tricarbonylkomplexe können in meridionaler (**CCLXXIIa**) oder facialer (**CCLXXIIb**) Konfiguration vorliegen. Die faciale Konfiguration ist meist bevorzugt.^[175a] Um Tetracarbonylkomplexe (**CCLXXIII**) von bidentaten deprotonierbaren Stickstoffliganden zu erhalten, wird zur Reaktionslösung noch eine geeignete Base gegeben (Schema 1.61).^[175b]



Schema 1.61: Darstellung der Verbindungen CCLXXII^[175a] und CCLXXIII.^[175b]

Die ersten Tricarbonylrhenium(I)-Zuckerkomplexe waren funktionalisierte Cyclodextrine, die über eine Brücke an ein Tricarbonylrhenium(I)-Zentrum koordinieren. Die Verbindungen wurden dargestellt, um den Einfluss des Cyclodextrins auf die photophysikalischen Eigenschaften des Metallkomplexes zu untersuchen.^[176]

In der Forschung zur medizinischen Diagnostik nehmen Rhenium(I)-Verbindungen einen wichtigen Platz ein. In der Positronenemissionstomographie (PET) und der single photon emission computed tomography (SPECT) wird vorwiegend ^{99m}Tc als Radionuklid eingesetzt. Dieses muss als bioverfügbare, möglichst wenig toxische Verbindung dem Körper zugeführt werden. Entsprechende Carbonylrhenium(I)-Komplexe oft dienen hier als Modellsubstanzen.^[177] Es existieren jedoch auch diagnostische Anwendungen in der Mikroskopie. Durch Anregung mit UV-Licht emittieren Carbonyldiiminrhenium(I)-Komplexe charakteristische ³M_{Re}L_{Diimin}-charge-transfer-Banden, die im Mikroskop detektiert werden können.^[177] Abgesehen von den diagnostischen Anwendungen sind Verbindungen der Rhenium-Isotope 186 und 188 auch für radiotherapeutische Anwendungen geeignet.^[178a] Die Gruppen um Orvig (CCLXXIV, CCLXXVI, CCLXXVI)^[60f] und Schibli (CCLXXVIII, CCLXXIX, CCLXXXI, CCLXXXI, CCLXXXII)^[60g] stellten vor wenigen Jahren eine Reihe von Carbonylrhenium(I)- und -technetium(I)-Komplexen vor, die über einen Linker am Liganden mit einem Glycosid verknüpft sind (Abbildungen 1.52 und 1.53). Im Jahr 2011 zeigten Benoist und Mitarbeiter, dass ein ß-Azidoglucosid (CCLXXXIII) durch eine Huisgen-Cycloaddition (als Cu^l-katalysierte *click*-Reaktion) direkt an einen Rhenium(I)-Komplex mit terminaler Alkinfunktion (CCLXXXIV) gekoppelt werden kann (Schema 1.62).^[179]







Abbildung 1.53: Strukturen der Verbindungen CCLXXVIII, CCLXXIX, CCLXXXI, CCLXXXI und CCLXXXII.^[60g]





Schema 1.62: click-Reaktion von CCLXXXIII und CCLXXXIV zu CCLXXXV.^[179]

Seit einigen Jahren wird auch an zytotoxischen Carbonylrhenium(I)-Komplexen gearbeitet.^[180] Einige dieser Verbindungen weisen erstaunliche Selektivitäten gegenüber bestimmten Krebszelltypen auf und sind kaum zytotoxisch unveränderten Zellen gegenüber (Zytostatika **CCLXXXVI**^[181a] und **CCLXXXVII**^[180e] in Abbildung 1.54). Die zweikernige Verbindung **CCLXXXVI** zeigte eine mit der herkömmlicher Chemotherapeutika vergleichbare Zytotoxizität gegenüber Zellen einer Vielzahl an Krebstypen. Dabei war die Aktivität gegenüber der Brustkrebszellinie *MCF-7* und der Melanomzelllinie *SK2* besonders groß und übertraf die der Vergleichssubstanzen 6-Mercaptopurin und AraC, während die Zytotoxizität gegenüber menschlichen Fibroblasten deutlich schwächer war.^[180a] Der Komplex **CCLXXXVII**, in dem ein Tricarbonylrhenium(I)-Fragment über einen Dodecylen-Linker an die 2-Deoxyribose eines Thymidins gebunden ist, zeigte eine erstaunliche Zytotoxizität gegenüber der Lungenkrebszelllinie *A549*, die die des *Cisplatins* und des *Carboplatins* und die der Vergleichssubstanz AZT bei weitem übertraf.^[180e]



Abbildung 1.54: Strukturen der Zytostatika CCLXXXVI^[180a] und CCLXXXVII.^[180e]

Kunz und Mitarbeiter veröffentlichten in Kooperation mit *Schatzschneider* Arbeiten zum Einsatz von Tricarbonylrhenium(I)-Komplexen als CO-RMs.^[181] *Zobi* und Mitarbeiter beschäftigen sich in diesem Kontext mit Dicarbonylrhenium(II)-Verbindungen.^[182]

1.7.2 Carbonylrhenium(I)-Komplexe in der Katalyse

Tricarbonylrhenium(I)-Komplexe mit bidentaten Stickstoffliganden werden in der asymmetrischen Cyclopropanierung von Alkenen,^[183] der Dehydrierung von Pyrimidin-2onen,^[184] der photokatalytischen Wasserstoffproduktion aus Wasser^[185] und der photokatalytischen CO₂-Reduktion als Vorläuferkomplexe eingesetzt.^[186]

Kwong und Mitarbeiter erreichten in der asymmetrischen Cyclopropanierung von Styrol durch den Einsatz eines Tricarbonylrhenium(I)-Komplexes mit chiralem Liganden (**CCLXXXVIII**) nur mäßige Enantioselektivitäten bei geringer *cis-trans*-Selektivität (Schema 1.63). Die Gruppe nimmt eine faciale Konfiguration des Komplexes an.^[183]



Schema 1.63: Asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol.^[183]

Die deutsche chemische Industrie verbrauchte im Jahr 2008 21.2 Mio t an Rohstoffen. Davon waren 18.5 Mio t fossiler (87 %: 72 % Naphtha, 14 % Erdgas, 1 % Kohle) und 2.7 Mio t (13 %) nachwachsender Natur.^[187] Damit nutzte die chemische Industrie 14 % des in Deutschland verbrauchten Erdöls^[187] (weltweite chemische Industrie: 10.5 %, chemische Industrie in OECD-Ländern: 11 %)^[188] und 4.1 % der im gleichen Jahr in Deutschland verbrauchten fossilen Rohstoffe.^[187] Die deutsche chemische Industrie verbrauchte 2011 unter den nachwachsenden Rohstoffen 20 % der Pflanzenölproduktion (Energienutzung: 55 %),^[189b] ca. 15 % der Zellstoffproduktion,^{[189c,d],[190]} 7.6 % der Zuckerproduktion^[191] und ca. 12 % der Stärkeproduktion.^{[189c,d],[192]}



Abbildung 2.1: Diagramm zur Rohstoffpreisentwicklung 2002-2012.^[193]

Bei der Betrachtung der Preisentwicklung der Rohstoffe Kohle, Erdöl, Zucker, Zellstoff und Palmöl über die letzten zehn Jahre fällt auf, dass sich die Preise für Kohle, Erdöl und auch Zucker mehr als verdreifacht haben. Der Preis für Palmöl hat sich mehr als verdoppelt.

Der Preis für Zellstoff blieb dagegen mit einer Steigerung um 58 % relativ stabil (Abbildung 2.1).^[193] Im gleichen Zeitraum hat sich die Anbaufläche von nachwachsenden Rohstoffen in Deutschland verdreifacht.^[188a] Die parallele Preisentwicklung der fossilen und der natürlichen Rohstoffe, die durch den weltweiten Einsatz der natürlichen Rohstoffe als Energieträger in Gang gesetzt wurde, senkt den Anreiz für die Nutzung nachwachsender Rohstoffe durch die Industrie; daher wird deren Nutzung teilweise subventioniert.^[194] Es gibt sogar Hinweise darauf, dass die zunehmende Nutzung und nachfolgende Preissteigerung nachwachsender Rohstoffe die Welternährungssituation noch weiter verschärft.^[195] Auch in Deutschland ist die Anbaufläche begrenzt. Schätzungen zufolge wird der Anteil nachwachsender Rohstoffe am deutschen Energie- und Kraftstoffverbrauch bis 2030 lediglich bis zu 15 % steigen.^[196] Aus diesen Gründen ist eine unbegrenzte Steigerung des Anteils nachwachsender Rohstoffe am Rohstoffe am Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie nicht empfehlenswert.

Doch auch wenn in naher Zukunft die Grundlage der Produktion organischer Massenchemikalien wahrscheinlich fossil bleibt, kann sich die Substitution bestimmter Feinchemikalien fossilen Ursprungs gegen Derivate natürlich vorkommender Rohstoffe durchaus lohnen. Chirale Liganden, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden, bedürfen in ihrer Synthese entweder einer Racematspaltung oder den Einsatz von chiralen Hilfsreagenzien oder Katalysatoren, die meistens die Kosten von Chemikalien zur Racematspaltung übersteigen. Die günstigste Chemikalie zur Racematspaltung, L-Dinatriumtartrat-Dihydrat, kostet jedoch in etwa viermal so viel wie D-Glucose-Monohydrat.^[197] Zudem zeigen Kohlenhydrate ein besonders großes Potential neben dem niedrigen Preis durch ihre große Verfügbarkeit und den vielfältigen Synthesemöglichkeiten durch ihre vielen funktionellen Gruppen und vielen Stereozentren im Molekül. Daher ist es nur folgerichtig chirale Liganden, die aus fossilen Rohstoffen gewonnen werden, gegen solche zu ersetzen, die aus preisgünstigen Naturstoffen wie Kohlenhydraten gewonnen werden können. Dieses ist einer der Gründe, die Forschung an chiralen Liganden, die Derivate von Kohlenhydraten enthalten, voranzutreiben.

Zudem stellen Monosaccharidkomplexe Modellverbindungen für die Komplexe von Polysacchariden dar. Würden Oligo- oder Polysaccharide wie Cyclodextrine, Dextrane, Cellulose oder Chitin so modifiziert, dass diese als Polyligand Metallkomplexe bilden, wäre ein Einsatz der entstehenden Polysaccharide als Liganden in heterogenen Vorläuferkomplexen möglich.

Derartige Verbindungen würden die Vorteile heterogener (einfache Prozessführung und Abtrennung vom Produkt bzw. Wiedergewinnung) und homogener (sterisch eindeutig definiertes katalytisch aktives Zentrum, konstante chirale Induktion) Katalysatoren in sich vereinen (Konzept zur Modifizierung und Funktionalisierung von Cellulose und Chitin in Schema 2.1). Da in diesen Verbindungen jede monomere Einheit des Polysaccharids ein Metallzentrum binden kann, erreichen sie um Zehnerpotenzen größere Verhältnisse von Metallkomplex und fester Phase als alle heute bekannten Katalysatormaterialien, die auf der Verknüpfung definierter Metallkomplexe mit Festphasenträgern beruhen. Katalyseversuche mit modifizierten Cyclodextrinen, Chitosan und modifizierten Cellulosen als Liganden verdeutlichen das Potential dieser Naturstoffe als Polyliganden.^{[46],[47]}

Ein anderer Grund für die Nutzung von Liganden aus Derivaten von Kohlenhydraten liegt in der Medizin. Es ist erwiesen, dass Kohlenhydratliganden die Toxizität von einigen Schwermetallkomplexen senken und damit ihre Verträglichkeit bei der Einnahme der erhöhen.^{[60e],[73]} Verbindungen Dieses spielt der medikamentösen in Tumorbekämpfung^{[60e],[73]} und der Strahlendiagnostik^[60f,g] eine Rolle. Zudem gibt es Hinweise darauf, dass einerseits polar-protische Kohlenhydratliganden die ansonsten oft sehr kurze Verweilzeit der Schwermetallkomplexe im Blut verlängern^[60e] und andererseits die Biokompatibilität des Liganden und die Spezifität von Platin(II)-Verbindungen für Tumorzellen verbessert.^[73]

Diese Arbeit hat daher das Ziel, 2,3-Diaminokohlenhydrate und Derivate darzustellen, diese 2,3-Diaminokohlenhydrate als Liganden in Übergangsmetallkomplexen mittlerer und später Übergangsmetalle einzusetzen und die erhaltenen Komplexe auf ihre Anwendbarkeit in der asymmetrischen Katalyse und als medizinischen Wirkstoff zu überprüfen.

91



Schema 2.1: Konzept zur Funktionalisierung von Cellulose (A) und Chitin (B) als Polyligand.

3.1 Organische Zielstrukturen

Der Diederwinkel τ zwischen zwei benachbarten äquatorialen Aminogruppen an einem Pyranosering (Abbildung 3.1.a) beträgt wie der Winkel τ zwischen einer äquatorialen und einer axialen Gruppe eines Hexopyranosids (Abbildung 3.1.b) etwa 60°, was einer *gauche*-Konformation entspricht. Die intramolekularen Abstände der *N*-Atome *t* sind jedoch je nach Konfiguration verschieden. Der Diederwinkel τ zweier benachbarter axial ständiger Aminogruppen (Abbildung 3.1.c) liegt bei 180°. Deshalb kann eine 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-hexopyranose mit zwei axial ständigen Aminogruppen als zweizähniger Ligand keine Chelatkomplexe ergeben.



Abbildung 3.1: Diederwinkel (τ) und Abstände (t) zwischen zwei äquatorial ständigen (a), einer äquatorial und einer axial ständigen (b) und zwei axial ständigen Aminogruppen (c) an einer 2,3-Diamin-2,3-dideoxy-D-hexopyranose.

Zum Vergleich der Diederwinkel und *N-N*-Abstände der Aminogruppen in 2,3-Diaminohexopyranoside wurden die Strukturen von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (**20**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dgulopyranosid (**28**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**31**) mit DFT-Methoden und unterschiedlichen Funktionalen (BP86 und B3LYP) berechnet, wobei sich die betreffenden Strukturdaten der erhaltenen Molekülstrukturen gleicher Verbindungen kaum unterschieden (Tabelle 3.1). Es wurden die mit dem Funktional B3LYP

erhaltenen Molekülstrukturen der DFT-Rechnungen dargestellt (Abbildung 3.2); deren Strukturdaten werden im Folgenden diskutiert.^[198]



Abbildung 3.2: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dmannopyranosid (**20**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**28**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**31**) (berechnet mit Orca 2.9, Funktional B3LYP, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

Bei **10** beträgt der berechnete Diederwinkel 62.3°, der durch die Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* eingeschlossen wird; bei **20** und **28** liegt der entsprechende Diederwinkel um 50° (49.6° und 49.7°), der von **31** beträgt 53.3°. Die bei **20**, **28** und **31** durch die ansteigende Zahl axialer Substitutenten im Vergleich zu **10** erhöhte Spannung im Pyranosidring scheint einen Einfluss auf den Torsionswinkel zu haben. Die *N*-*N*-Abstände der vier Verbindungen liegen um 290 pm. Die Verbindung **10** mit der geringsten Ringspannung besitzt mit 288 pm den geringsten und die Verbindung **31** mit der größten Ringspannung den größten *N*-*N*-Abstand mit 295 pm. In Tabelle 3.1 sind zum Vergleich auch die betreffenden Strukturdaten der entsprechenden 2,3-Diazidohexopyranoside Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (**19a**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**27a**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**27a**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**30**) eingetragen, die auch mit DFT-Methoden und unterschiedlichen Funktionalen (BP86 und B3LYP) berechnet wurden. Die Molekülstrukturen von **19a** und **30** wurden zusätzlich durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 3.6, Tabellen 3.1 und 3.2). Die

Tabelle 3.1: Diederwinkel der Ebenen N-C2-C3 und C2-C3-N und N-N-Abstände von 10, 19a, 20, 27a, 28, 30 und 31 (Molekülstrukturen berechnet mit DFT-Methoden: Orca 2.9, Funktionale BP86 und B3LYP, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p)).^[198]

	Finkristallstrukturanalyso		DFT-Rechnung mit		DFT-Rechnung mit	
	Linkinstanstruktu	ranaryse	Funktional BP86		Funktional B3LYP	
Verbindung	Diederwinkel [°]:	N-N-	Diederwinkel [°]:	N-N-	Diederwinkel [°]:	N-N-
	Ebenen N-C2-C3	Abstand	Ebenen N-C2-C3	Abstand	Ebenen N-C2-C3	Abstand
	und C2-C3-N	[pm]	und C2-C3-N	[pm]	und C2-C3-N	[pm]
10	-	-	62.3	287	62.6	288
19a	56.07(22)	283.3(3)	46.4	284	45.8	284
20	-	-	49.6	290	50.1	291
27a	-	-	61.3	297	60.6	295
28	-	-	49.7	293	49.8	293
30	63.68 (22)	299.0(3)	54.1	301	53.6	300
31	-	-	53.3	296	53.4	295

Verbindung **27a** konnte nicht kristallisiert werden. Während sich auch in diesen Fällen (**19a**, **27a**, **30**) die betreffenden Strukturdaten der mit DFT-Methoden berechneten Molekülstrukturen (Gasphase) gleicher Verbindungen kaum unterscheiden, gibt es große Unterschiede zwischen den Diederwinkeln der berechneten und der röntgenographisch erhaltenen Molekülstrukturen (**19a**, **30**). Dieser Unterschied ist vermutlich auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen.

Für die Verbindungen **10**, **20** und **31** wurden zusätzlich zur Molekülmodellierung Strukturoptimierungen bei festgelegten Diederwinkeln der Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* durchgeführt, um den Verlauf der energetischen Potentialkurven und der Abstände der Stickstoffatome zu ermitteln (Abbildung 3.3). Im Fall der Verbindung **28** gelang dies nicht, da ansonsten freie Optimierungen zu Strukturen mit lokalem Minimum und Ausbildung einer Boot-Konformation und Optimierungen mit weiteren geometrischen Randbedingungen zur Fragmentierung des Moleküls führten.

Auf diese Weise sollte die Beweglichkeit und Koordinationsfähigkeit der Aminogruppen für unterschiedliche Zentralmetalle untersucht werden: Es zeigte sich, dass bei allen untersuchten Verbindungen (**10**, **20** und **31**) für eine Abweichung um +/- 10° vom optimalen Diederwinkel, der durch die Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* eingeschlossen wird, geringe Energieunterschiede um 3 kJ/mol auftreten; bei einer Abweichung von nur +/- 5° vom optimalen Diederwinkel sind die Energieunterschiede mit 1 kJ/mol noch kleiner (Tabelle 3.2).

Abweichung [°]	-10° [k	J/mol]	-5° [k.	l/mol]	+5° [k	J/mol]	+10° [k	d/mol]
Verbindungen	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP	BP86	B3LYP
10	3.4	3.6	0.9	1.0	0.8	0.8	3.2	3.2
20	2.9	3.4	0.8	1.1	0.8	0.7	3.2	2.9
31	2.5	2.9	0.7	0.8	0.7	0.8	2.5	2.9

Tabelle 3.2: Energieunterschiede bei veränderten Diederwinkeln (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N*)

Durch diese Berechnungen konnte gezeigt werden, dass die Position der Aminogruppen dieser 2,3-Diaminohexopyranoside erstaunlich flexibel ist und daher eine chelatisierende Koordination unterschiedlich großer Nebengruppenmetalle erlaubt, solange diese nicht



Abbildung 3.3: mit DFT-Methoden berechnete potenzielle Energien (final single point energy) von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid (**20**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid (**20**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid (**31**) für festgelegte Diederwinkel der Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* (berechnet mit Orca 2.9, Funktional BP86 {schwarz} und B3LYP {rot}, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p)).^[198]

außergewöhnlich klein (wie Ti⁴⁺-Kationen)^[198j] oder groß (wie Hg²⁺-Kationen)^[198k] sind. Für die Koordination mittlerer und später Übergangsmetallkationen stellen diese Verbindungen somit gute Chelatliganden dar. Die Komplexe solcher Übergangsmetalle mit *cis*-koordinierten *N*,*N*-Liganden und Chloridoliganden (Tabelle 3.3) weisen Diederwinkel auf, die durch die Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* eingeschlossen werden und die in den gleichen Bereichen liegen wie die entsprechenden, berechneten Diederwinkel der Liganden **10**, **20**, **28** und **31** (Tabelle 3.1). Dabei fällt auf, dass die Diederwinkel im Fall von Verbindungen mit *cis*,*trans* (äquatorial, axial) -ständigen Aminogruppen (**CCXCV**, **CXI**, **CCXCVIII**, **CCC**, **CCCIII**).

Verbindung	Zentralmetall	<i>cis-N,N</i> -Ligand	weitere Liganden	Diederwinkel (Ebenen <i>N-</i> C1-C2 und C1-C2- <i>N</i>) [°]
CCLXXXIX ^[1981]	Zr ⁴⁺	tmeda	Cl (4)	61.94(31)
CCXC ^[198m]	Ru ²⁺	en	Cl (2), dppb	52.30(55)
CCXCI ^[198n]	Ru ²⁺	<i>cis,cis</i> -dach	Cl (2), dppb	48.71(56)
	Ir ³⁺	en	Cl (4)	54.67(65)
CCXCIII ^[198p]	Pd ²⁺	en	CI (2)	53.53(2)
CCXCIV ^[198q]	Pt ²⁺	en	CI (2)	68.04(2)
CCXCV ^[198r]	Pt ²⁺	<i>cis,trans</i> -dach	CI (2)	51.55(6)
CCXCVI ^[198s]	Pt ²⁺	<i>cis,cis</i> -dach	Cl (2)	50.87(60)
CXI ^[73c]	Pt ²⁺	Methyl-2,3-diamino-2,3- dideoxy-α-D-mannopyranosid	Cl (2)	49.57(113)
CCXCVII ^[198t]	Pt ⁴⁺	en	Cl (2), NO ₂ (2)	53.46(1)
CCXCVIII ^[198u]	Pt ⁴⁺	<i>cis,cis</i> -dach	Cl (4)	48.55(326)
	Cu ²⁺	en	Cl (2)	50.93(16)
CCC ^[198w]	Cu ²⁺	<i>cis,cis</i> -dach	Cl (2)	51.61(30)
CCCI ^[198x]	Au ³⁺	en	Cl (2)	53.39(65)
CCCII ^[198y]	Au ³⁺	<i>cis,trans</i> -dach	Cl (2)	49.80(40)
CCCIII ^[198y]	Au ³⁺	<i>cis,cis</i> -dach	CI (2)	52.33(70)
CCCIV ^[198z]	Zn ²⁺	1,1,2,2- Tetramethylethylendiamin	Cl (2)	54.36(23)

Tabelle 3.3:Diederwinkel (Ebenen N-C1-C2 und C1-C2-N) von Übergangsmetallkomplexen mit *cis*-
koordinierten N,N-Liganden und Chloridoliganden^[198I-2]

Im Gegensatz zu den Diederwinkeln sind die *N-N*-Abstände bei allen Molekülstrukturen gleicher Verbindungen sehr ähnlich. Daher kann kein signifikanter Unterschied in der Zuverlässigkeit der Berechnung der Molekülstrukturen durch die Funktionale BP86 und B3LYP festgestellt werden.

Die α -anomeren Kohlenhydrate sind preisgünstiger und zeigen meist eine bessere Löslichkeit als ihre β -Anomere, weshalb die α -Anomere ausgesucht wurden. Das Vollacetal an C1 (grün, siehe Abbildung 3.4) verhindert eine Öffnung des Pyranoserings und fixiert damit die Positionen der Gruppen am Ring. Außerdem ist eine Oxidation an C1 zur Aldonsäure damit unmöglich gemacht worden; das Kohlenhydrat wird als nicht reduzierend bezeichnet. Die Gruppen an C1 stehen für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung.

Die 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-hexopyranoside sollen an 4,6-Position durch ein Vollacetal geschützt werden. Die Wahl fiel dabei auf die Benzyliden-Schutzgruppe (rot, siehe Abbildung 3.4), da deren Synthese gut bekannt ist. Durch die Bildung des Acetals wird ein anellierter Sechsring waagerecht (**10**, **20**) oder senkrecht (**28**, **31**) zur Ebene des D-Hexopyranosids gebildet, der die Konformation des Pyranosids fixiert. Nach der Einführung dieser Schutzgruppe sind nur noch die Hydroxyfunktionen an C2 und C3 für weitere Reaktionen geeignet; nur sie können gegen Aminogruppen (blau, Abbildung 3.4) substituiert werden. Die Schutzgruppe hat aber eine weitergehende Bedeutung. Sie verhindert die Koordination eines Metallions an 4- und 6-Position und eine Oxidation an der primären Alkoholfunktion an 6-Position.

ÓMe

Abbildung 3.4: Funktionalisierung von 10.

Anhand dieses Plans wurden die Synthesen von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dmannopyranosid (**20**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**28**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**31**) durchgeführt.

3.2 Organische Synthesen

3.2.1 Synthesen von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid (10) und Methyl-2-amino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy-3-N-tosylamido-α-D-glucopyranosid (12)



Schema 3.1: Syntheseplan von **10** und **12**.^{[57a],[197],[198],[199],[200],[201],[202]}

Die Synthese des 2,3-Diaminoglucopyranosids **10** und dessen Derivates **12** wird analog zu der von Christian Fowelin vorgestellten Route^[172b] durchgeführt (Schema 3.1). Ausgehend von Glucosamin-Hydrochlorid (**1**) wird zunächst *N*-Acetylglucosamin (**2**) erhalten.^[172b] Eine Umkristallisation des Rohprodukts wie in der Literaturvorschrift beschrieben ist nicht notwendig, da die säulenchromatographische Reinigung nach der 3. Stufe mögliche polare Nebenprodukte abtrennt. Auf eine Fischer-Glykosilierung mit Methanol zu den α - und β -Glucosiden **3a** und **3b**^{[199],[200]} folgt die Einführung der Benzyliden-Schutzgruppe an den

Positionen 4 und 6. Hier hat sich nichtwässrige Tetrafluoridoborsäurelösung als Reagenz allen anderen Varianten überlegen gezeigt.^[201] Nach der Synthese des Rohprodukts von **4a** und **4b** wird zunächst das entstandene Triethylammoniumtetrafluoridoboratsalz durch eine heiße Säulenfiltration entfernt, da es ansonsten die feste Phase der Säule verklebt. Danach liegt das Rohprodukt als Anomerengemisch **4a** und **4b** vor. Durch eine langwierige, aber lohnenswerte Säulenchromatographie mit einem großen Mischverhältnis und kleinem Gradienten lassen sich die Anomere quantitativ trennen. Bisher nicht veröffentlichte Studien haben gezeigt, dass diese Synthesestrategie bis hierher auf Galactosamin-Hydrochlorid übertragbar ist.

Das im weitaus größeren Anteil entstandene α -Glucosid **4a** wird zur Darstellung der Verbindungen **10** und **12** eingesetzt. Zunächst wird **4a** mit Methansulfonsäurechlorid zum Methansulfonylester **5** umgesetzt.^{[57a],[202]}

Um das 2-Acetylamido-3-azido- α -glucosid **8** zu erhalten, ist an C3 eine Retention der Konfiguration erforderlich. Erreicht wird dieses durch eine doppelte Inversion: Zunächst wird durch Substitution des Sulfonsäureesters **5** mit Natriumacetat die Hydroxygruppe an C3 restauriert und damit das Inversionsprodukt 2-Acetylamido- α -allopyranosid **6** geschaffen.^{[57a],[202]} Nach einer weiteren Veresterung des Sauerstoffatoms O-3 mit Methansulfonsäurechlorid zum Allopyranosid **7** wird dann der Ester durch ein Azid substituiert. Da die Reaktionen zu **6** und **8** nach dem Typ S_N2 ablaufen, ist das 2-Acetylamido-3-azido- α -glucosid **8** das Retentionsprodukt dieser Strategie.^{[57a],[202]}

Zwischenprodukt **8** wird mittels einer herkömmlich katalysierten Hydrierung mit Pd/C die Azidgruppe zur Amingruppe reduziert.^[202] Im 2-Acetylamido-3-amino- α -glucosid **9** sind die beiden Aminogruppen durch einen Acetylrest am N-2 diskriminiert. Die Spaltung dieser Amidbindung in siedender ethanolischer Kaliumhydroxidlösung führt zum 2,3-Diaminoglucopyranosid **10**.^[203] Ein Teil von **9** wird jedoch mit *p*-Toluolsulfonylchlorid zum 2-Acetylamido-3-tosylamido- α -glucosid **11** umgesetzt. Unter den eben beschriebenen basischen Bedingungen wird nun das 2-Acetylamid gespalten. Das 3-Tosylamid bleibt dabei erhalten; es entsteht das 2-Amino-3-tosylamido- α -glucosid **12**.

Die Synthese des 2,3-Diaminoglucopyranosids **10** ist die mit Abstand etablierteste der fünf dargestellten 2,3-Diaminoglykoside. Zwar bestehen nach wie vor Optimierungsmöglichkeiten der z. T. über 40 Jahre alten Vorschriften, jedoch ist die totale Ausbeute über neun Stufen

von 28 % wirklich ansehnlich.^[172] Zudem werden keine teuren Reagenzien verwendet. Die etherische Tetrafluoridoborsäurelösung und die unterstöchiometrische Menge Palladiumkatalysator gehören dabei zu den kostspieligsten der eingesetzten Chemikalien. Das Ausgangsprodukt, Glucosamin-Hydrochlorid, ist dagegen aufgrund seiner Verwendung als Nahrungsergänzung und seiner trivialen Herkunft sehr kostengünstig. Ein echter Kostenfaktor sind hier die chromatographischen Reinigungsverfahren. Doch zum einen durch die relative thermische Stabilität der Glucoside und Alloside, zum anderen durch optimierte Aufarbeitungen ist die Anzahl der durchzuführenden Säulenchromatographien im Vergleich zu anderen Kohlenhydratsynthesen geringer.

3.2.2 Synthese von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**20**)



Schema 3.2: Syntheseplan von **20**.^{[57g],[203],[204]}

Als Ausgangsstoff der Synthese des 2,3-Diaminomannosids **20** dient Methyl-4,6-*O*benzyliden- α -D-glucopyranosid (**13**), welches zu niedrigen Preisen erwerblich ist. Somit fallen in dieser Synthese Stufen zur Glykosilierung und Einführung der Schutzgruppe an 4,6-Position weg (Schema 3.2). Die Arbeit beginnt direkt mit Reaktionen zur Einflussnahme auf die stereogene Ausrichtung des Kohlenhydrates und die Einführung von Aminogruppen. Da im Gegensatz zu den Synthesen aus Monoaminozuckern zwei Aminogruppen eingeführt werden müssen, basiert die literaturbekannte Synthesestrategie auf mehreren Inversionen an den Kohlenstoffatomen C2 und C3. Die Strategie über Anhydrozucker nach *Guthrie*^[57g] ist die der über Nitrozucker nach *Baer*^[57h] bevorzugte Variante.

Zunächst werden die verbleibenden Hydroxyfunktionen an den Positionen 2 und 3 mit Sulfonsäurechloriden zum Disulfonylester **14** umgesetzt; entgegen mancher älterer Vorschriften wird dabei das Methansulfonylchlorid gegenüber dem Toluolsulfonylchlorid favorisiert, da die Reaktionszeiten kürzer und die Ausbeuten meist besser sind.^{[57g],[204]} Durch eine nachfolgende basische Verseifung wird eine Sulfonylgruppe als Sulfonsäure abgespalten. Am Pyranosid bleibt ein Sauerstoffanion, das das benachbarte Kohlenstoffatom mit Sulfonylsubstituent unter S_N2-Bedingungen angreift. Jetzt wird auch die Sulfonylgruppe dieses C-Atoms als Sulfonsäure abgespalten und es bildet sich ein Epoxid. Die Startreaktion der Esterspaltung findet fast ausschließlich am Schwefelatom S-2 statt, so dass im Regelfall nur das 2,3-Anhydroallopyranosid **15** gebildet wird. Der Angriff des Sauerstoffatoms O-2 führt somit zur Inversion an C3.

Im nächsten Schritt wird der Epoxidring durch nukleophilen Angriff mittels Natriumazid geöffnet. Hierbei ist der axiale Angriff gegenüber dem äquatorialen deutlich bevorzugt; es entsteht überwiegend durch Inversion an C2 das 2-Azido-altropyranosid **16a**. Der Angriff an C3 führt unter Inversion zum 3-Azido-glucosid **16b** (3.2.5.1 Bildung der Anhydrozucker). Beide Produkte wurden zur Charakterisierung säulenchromatographisch getrennt. Aus synthetischer Perspektive ist die Trennung jedoch unnötig: **16a** und **16b** führen bei gleicher Behandlung schließlich zum gleichen Endprodukt, da beide Synthesewege über ein Altropyranosid führen und die bei der Inversion des 2,3-Anhydroallopyranosid **15** entstehenden Hydroxyfunktionen an **16a** und **16b** wiederum je einmal invertiert würden. Daher müssen sie nicht getrennt und einzeln verwendet, sondern können auch zusammen in einer Eintopfreaktion umgesetzt werden (3.2.5.2 Oxiranöffnung).

Während beim 3-Azido-glucosid 16b die Substitution unter axialem Angriff an C2 unproblematisch wäre, stellt das als Hauptprodukt entstandene, von 16b getrennte und einzeln verwendete 2-Azido-altropyranosid 16a aufgrund der axial angeordneten Hydroxyfunktion an Position 3 eine kleine Herausforderung bei der kommenden Substitution dar, weil der Angriff äquatorial erfolgen muss und C3 im Vergleich zu C2 ohnehin stärker sterisch abgeschirmt ist. Klassisch wird **16a** an der nach der Epoxidöffnung wieder entstandenen Hydroxyfunktion an Position 3 zunächst mit Toluolsulfonylchlorid zum Tosyl-ester 17 umgesetzt;^[57g] eine Alternative ist die Veresterung mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid zum Triflylester **18**.^[205] Die Reaktion zum Tosylester dauert länger, die Ausbeuten beider Reaktionen sind vergleichbar. Die Vorteile des Tosylesters sind die kostengünstigen Reagenzien, die sowohl zu seiner Bildung als auch bei der folgenden Substitution benötigt werden. Die Substitution des Triflylesters kann laut Literatur dagegen zu deutlich besseren Ausbeuten führen, wenn die im Vergleich zum Tosylester deutlich gesteigerte Aktivität als Abgangsgruppe bedacht wird (3.2.5.3 Wahl der Abgangsgruppen).^[205] Der Triflylester ist merklich temperaturlabil. Zu große Reaktionstemperaturen führen leicht zu Eliminierungsreaktionen, welche durch entsprechende Eliminierungsprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Ausbeuten der Literaturvorschriften konnten in der Substitution von 18 nicht annähernd erreicht werden. Die Substitution von 17 verläuft wie erwartet zum 2,3-Diazidomannosid 19a. Als Eliminierungsprodukt wurde bei der Substitution von 18 mit Trimethylsilylazid die ungesättigte Verbindung **19b** gefunden (3.2.5.4 Ungesättigte Azidozucker).

Im letzten Schritt werden beide Azidgruppen von **19a** in einer Stufe zu Aminogruppen reduziert. Es entsteht das 2,3-Diaminomannosid **20**. Diese Reaktion erscheint trivialer, als sie sich in der Realität darstellt. Die Hydrierung über Platin auf Aktivkohle führt zur Bildung vieler Nebenprodukte, wobei die Ausbeute deutlich abfällt. *Guthrie* und *Murphy* nutzten als Hydrierkatalysator Platindioxid, also den *Adams*-Katalysator.^[57g] Mit diesem Stoff katalysierte Hydrierungen von **19a** führen ausschließlich zum gewünschten Produkt. Leider ist in beiden Fällen die Abtrennung des Katalysators mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Daher hat sich die Reduktion unter Einsatz von Lithiumaluminumhydrid bewährt. Die Ausbeute ist zwar geringer, aber immer noch gut unter Bildung weniger Nebenprodukte. Allerdings ist die Aufarbeitung wesentlich einfacher als bei Hydrierungen mit Platinkatalysatoren (3.2.5.5 Reduktion der Azidgruppen).

3.2.3 Synthese von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid (**28**), -talopyranosid (**31**) und -idopyranosid (**32**)



Schema 3.3: Syntheseplan von **28**, **31** und **33**.^{[57m],[161a]}

[III] Es wurden mehrere, unterschiedliche Sulfonatester 29_R hergestellt und auf ihre Eignung zur Substitution mit Aziden untersucht (3.2.5.3 Wahl der Abgangsgruppen, Tabelle 3.4).

Den Grundstein zur Synthese der drei 2,3-Diaminopyranoside mit den größten Ringspannungen legten *Guthrie* und *Murphy*.^[57m] Ausgehend von Methyl-α-D-galactopyranosid (**21**) entwickelten Sie eine Synthesestrategie über 2,3-Anhydropyranoside (**24a/b**) zum 2,3-Diaminoidopyranosid (**32**). Wie damals üblich wurde das Idosid als Bisacetylamid dargestellt und charakterisiert.^[57m] Abwandlungen dieser Syntheseroute führen zum 2,3-Diaminogulopyranosid **28** und -talopyranosid **31** (Schema 3.3).

Zunächst wird die Ausgangsverbindung **21** an 4,6-Position mit einer Schutzgruppe versehen. Dazu wurde die Variante mit Tetrafluoridoborsäure gewählt.^[201] Dann wird wie bei der Synthese von **20** das Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-galactopyranosid **22** zunächst mit Methansulfonsäurechlorid an O-2 und O-3 zum 2,3-Bismethansulfonylgalactosid **23** umgesetzt und dieses danach basisch katalysiert in das entsprechende 2,3-Anhydrogulosid (**24a**) und -talosid (**24b**) umgewandelt (3.2.5.1 Bildung der Anhydrozucker).^[57m]

Da hier aufgrund geringerer Regioselektivität der Angriff des Nukleophils und damit die Esterspaltung sowohl an S-2 als auch an S-3 von **23** stattfindet, werden **24a** und **24b** in etwa im Verhältnis 3:1 gebildet. Bei der nachfolgenden Epoxidöffnung mit Natriumazid entstehen daher zwei isomere Idoside: Aus **24a** wird das 2-Azidoidopyranosid **25a** und aus **24b** das 3-Azidoidopyranosid **25b**, welche beide weiterhin im Verhältnis 3:1 vorliegen (3.2.5.2 Oxiranöffnung). Die entsprechenden 3-Azido- und 2-Azidogalactopyranoside werden nicht erhalten, da in dieser Epoxidöffnungsreaktion der axiale Angriff des Nukleophils dem äquatorialen Angriff bevorzugt ist und so nur die Produkte mit den 2,3-diaxial angeordneten Substituenten entstehen.^[57m]

Im Zuge der Synthese von **32** können **25a** und **25b** als Gemisch verwendet werden, da beide im Laufe der Synthese durch jeweils doppelte Inversion an C2 bzw. C3 zum gleichen Produkt führen. Die Synthese von **32** wurde in der Vergangenheit bereits hinreichend beschrieben.^{[57m],[206]} Im Laufe dieser Synthese finden an beiden stereogenen Zentren, C2 und C3, jeweils drei Inversionen statt. Hier wird **32** zum 2,3-Bispicolinsäureamid **33** umgesetzt und als solches charakterisiert.^[172b]

Das Gemisch aus **25a** und **25b** kann aber auch durch säulenchromatographische Verfahren getrennt werden. In diesem Fall ist **25b** die Ausgangsverbindung für **28** und **25a** die für **31**. Durch Veresterung der Verbindung **25b** an der Hydroxyfunktion an Position 2 mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid zum Triflylester **26** und Substitution des Triflats unter

milden Bedingungen mit Trimethylsilylazid und TBAF wird das 2,3-Diazidogulopyranosid **27a** in guten Ausbeuten erhalten. Die Substitution verläuft trotz äquatorialen Angriffs unter relativ milden Bedingungen, da die Position 2 sterisch vergleichsweise wenig abgeschirmt ist. Trotzdem konnte das Eliminierungsprodukt **27b** isoliert und charakterisiert werden (3.2.5.4 Ungesättigte Azidozucker). Die Reduktion der Wahl mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum gesuchten 2,3-Diaminogulopyranosid **28**.

Diese Synthesestrategie ist leider nur mäßig auf die Verbindung 25a übertragbar, da die hier an Position 3 befindliche Hydroxyfunktion sterisch stärker abgeschirmt ist und die Substitution unter äquatorialem Angriff daher sehr träge verläuft. Das durch Veresterung an der Hydroxyfunktion mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid erhaltene 2-Azido-3-Otrifluormethansulfonylidopyranosid **29**_{Tf} zeigt leider thermische Instabilität bei Raumtemperatur. Durch zügige Weiterverarbeitung unter Substitution von **29**_{Tf} mit Natriumazid kann das 2,3-Diazidotalopyranosid **30** in geringer Ausbeute erhalten werden. Eine Substitution von **29**_{Tf} mit Trimethylsilylazid und TBAF führt nicht zum gewünschten Produkt. Schon in meiner Diplomarbeit zeigte sich, dass ein Tosylat (29₇₅) als Abgangsgruppe an dieser Stelle eine zu geringe Aktivität besitzt und daraus 30 in einer Substitutionsreaktion durch lange Reaktionszeiten unter harschen Bedingungen mit ähnlich schlechten Ausbeuten wie aus **29**_{7f} erhalten wird. Daher wurden mehrere andere Sulfonate auf ihre Eigenschaften als Abgangsgruppe in dieser Reaktion untersucht, die erwartungsgemäß in ihrer Aktivität zwischen Tosylat und Triflat lagen (3.2.5.3 Wahl der Abgangsgruppen). Schlussendlich stellt sich das 4-Trifluormethanbenzolsulfonsäurechlorid als geeignetes Reagenz zur Veresterung und damit zur Bildung des stabilen, substitutionsfähigen 4-Trifluormethanmit **25a** benzolsulfonsäureesters **29**_{CF3} heraus. Unter milden Bedingungen wird dieses Sulfonat in Reaktion mit Trimethylsilylazid und TBAF gegen eine Azidgruppe ersetzt und **30** in guten Ausbeuten erhalten. Auch bei der Reduktion von 30 ist die Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid die Methode der Wahl, um das 2,3-Diaminotalosid **31** darzustellen (3.2.5.5 Reduktion der Azidgruppen).

3.2.4 Modifizierungen der Kohlenhydrate

Schema 3.3 zeigt u. a. die Modifizierung des 2,3-Diaminoidosids **32** zum 2,3-Bispicolinsäureamidoidopyranosid **33**. Diese Synthese wird nach dem Beispiel von *Vagg* und Mitarbeitern mit DCC und DMAP durchgeführt, die diesen Ligandentyp als erste darstellten.^[160a]



Schema 3.4: *Huisgen*-Cycloaddition an **27a** und **30**.^[71]

In Schema 3.4 wird die Modifizierung der 2,3-Diazidohexopyranoside **27a** und **30** durch eine kupfer(I)-katalysierte 1,3-dipolare Addition (*Huisgen*-Cycloaddition) mit Ethinylbenzol gezeigt. Die Reaktionsbedingungen wurden von *Policar* und Mitarbeitern übernommen, die solche Reaktionen an 2,3-Diazidopentafuranosiden durchführten.^[71] Die Reaktionen verlaufen glatt, die Rohprodukte müssen jedoch aufwendig säulenchromatographisch gereinigt werden. Auffällig ist der gelbe, unlösliche Feststoff **34b**, der bei den Reaktionen als Nebenprodukt entsteht und bei dem es sich wahrscheinlich größtenteils um (2-Phenyl)ethinylkupfer(I) handelt. Die Werte für den C- und H-Gehalt der Elementaranalyse sowie der Cu-Gehalt von ca. 37 % deuten darauf hin.

3.2.5 Reaktivität der Anhydrozucker und Sulfonylester gegenüber Nukleophilen

Im Folgenden werden kurz die unterschiedlichen Reaktivitäten dargestellter Kohlenhydrate gegenüber Nukleophilen diskutiert.

3.2.5.1 Bildung der Anhydrozucker

Während bei der klassischen Umsetzung der 4,6-*O*-Benzyliden-2,3-*O*-bismethansulfonyl- (**14**) oder Bistoluolsufonyl- α -D-glucopyranoside mit Natriummethanolat und vergleichbaren Basen die Umesterung ausschließlich an der Sulfonatgruppe am Kohlenstoffatom C2 stattfindet und so nach intramolekularem Angriff des verbleibenden Oxoniumions an das Kohlenstoffatom C3 in einer S_N2-Reaktion die entsprechenden 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranoside (**15**) entstehen,^[57g] ist unter den gleichen Bedingungen bei den isomeren 4,6-*O*-Benzyliden-2,3-*O*-bismethansulfonyl- (**23**) oder Bistoluolsufonyl- α -D-galactopyranoside der Angriff der Base weniger spezifisch.^[57m] Die entsprechenden 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-gulopyranoside (**24a**) und -talopyranoside (**24b**) entstehen etwa im Verhältnis 3:1. Allerdings lassen sich die Reaktionsbedingungen so ändern, dass auch aus den 4,6-*O*-Benzyliden-2,3-*O*-bismethansulfonyl- oder -bistoluolsufonyl- α -D-glucopyranoside netsprechende Gemische der 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranoside gebildet werden.^[207] Als Nebenprodukte entstehen bei diesen Reaktionen aus den Anhydrozuckern durch nukleophilen Angriff der Base die entsprechenden Methoxyzucker.

Alternativ können die Anhydrozucker direkt aus den unveresterten Zuckern durch eine *Mitsunobu*-Reaktion hergestellt werden, wobei keine Nebenprodukte entstehen. Dabei wird zudem eine Stufe eingespart.^[208] Die Nachteile sind jedoch die deutlich größeren Kosten der Reagenzien sowie die anspruchsvolle Abtrennung derselben und von deren Produkten.

109

3.2.5.2 Oxiranöffnung

Die Oxacyclopropanringe der Zucker können beliebig durch Nukleophile angegriffen und dabei zu den 2,3-diaxialen Kohlenhydraten umgewandelt werden, da der axiale Angriff bevorzugt ist. Für die Einführung von Aminogruppen ist der Einsatz von Aziden eine geeignete Methode. Durch Protonierung wird eine Hydroxygruppe gebildet.

So entsteht aus 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-gulopyranosid (**24a**) das 2-Azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-idopyranosid (**25a**) und aus 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-talopyranoside (**24b**) das 3-Azido-4,6-*O*-benzyliden-3-deoxy- α -D-idopyranosid (**25b**).

Bei der Umsetzung von 2,3-Anhydro-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranosid (**15**) wird neben dem 2-Azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-altropyranosid (**16a**) auch in geringen, aber isolierbaren Mengen 3-Azido-4,6-*O*-benzyliden-3-deoxy- α -D-glucopyranosid (**16b**) gebildet, da hier der axiale Angriff an das Epoxid im Vergleich zum äquatorialen Angriff weniger stark bevorzugt ist (Schema 3.5). Eine Abtrennung der Glucosids **16b** ist möglich, aber in diesem Fall unnötig, da die Synthese bis zur vorletzten Stufe zum gleichen Produkt führt wie das Altrosid.



Schema 3.5: Oxiranöffnung an 15.

3.2.5.3 Wahl der Abgangsgruppen

Die standardmäßig als Abgangsgruppen in S_N2-Reaktionen eingesetzten Sulfonate sind Mesylat, Tosylat und Triflat. Während die ersten beiden Sulfonate vergleichbare Aktivitäten als Abgangsgruppe besitzen, zeigt das Triflat eine um mehrere Zehnerpotenzen gesteigerte Aktivität. Zwischen den Aktivitäten dieser Abgangsgruppen existiert also eine breite Lücke.
Lediglich das kommerziell erhältliche Nosylat (4-Nitrobenzolsulfonat), das etwa eine Zehnerpotenz aktiver ist als Tosylat, findet seinen Platz in der Aktivität zwischen den Zugpferden der Abgangsgruppenchemie.

Sofern als Abgangsgruppe ausreichend, werden gewöhnlich Mesylat oder Tosylat bzw. in den vorhergehenden Veresterungsreaktionen die kommerziell erhältlichen Säurechloride eingesetzt, da diese günstig und mäßig luftempfindlich sind. Veresterungen mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Methansulfonylchlorid verlaufen deutlich schneller als mit aromatischen Sulfonsäurechloriden wie Toluolsulfonsäurechlorid. Allerdings ist das Methansulfonsäurechlorid (T+) aufgrund seiner Flüchtigkeit wesentlich giftiger als sein aromatisches Pendant Toluolsulfonsäurechlorid (Xn). Auch das Benzolsulfonsäurechlorid ist kommerziell erhältlich, wird jedoch im Vergleich seltener eingesetzt.

Das Trifluormethansulfonsäureanhydrid wird nur in Fällen eingesetzt, in denen eine sehr gute Abgangsgruppe benötigt wird. Dieses Reagenz ist sehr teuer und in den Substitutionsreaktionen seiner Sulfonate besteht immer das Risiko von Eliminierungen als Nebenreaktionen.

Bei dem Versuch der Optimierung der Synthese des 2,3-Diazidotalopyranosids 30 aus dem 2-Azidoidopyranosid 25a wurde zunächst der Nosylatester 29_{NO2} (Molekulstruktur in Abbildung 3.5) dargestellt und auf seine Eigenschaften in der Substitution mit Azid untersucht. Leider nicht das gewünschte Diazid erhalten, sondern Methyl-2-azido-3-O-(4wurde azidobenzolsulfonyl)-4,6-*O*-benzyliden- α -D-idopyranosid (**29**_№) (Molekülstruktur in Abbildung 3.5), also das Produkt der nukleophilen Substitution des Nitrits gegen Azid am Aromaten. Diese fehlende Inertheit des Nosylats gegenüber Nebenreaktionen am substituierten Benzolring ist die Schwäche vieler (para)-substituierter Benzolsulfonsäuren. Daher wurde während der Suche nach anderen als Abgangsgruppe mittelaktiven Sulfonaten einige Sulfonsäurechloride selbst hergestellt, mit 25a verestert und auf ihre Eigenschaften Abgangsgruppe in der gewünschten Reaktion als untersucht. Unter 4-Cyanobenzolsulfonsäurechlorid, 4-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid, 4-Trifluormethanbenzolsulfonsäurechlorid und Pyridin-3-sulfonsäurechlorid, die alle aus kommerziell erwerblichen, mehr oder weniger preiswerten Ausgangsverbindungen erhalten werden können, stach einzig das 4-Trifluormethanbenzolsulfonsäurechlorid als geeignet heraus (Tabelle 3.4). Die Substitution des entsprechenden, stabilen Sulfonats 29_{CF3} verläuft verhältnismäßig schnell

111

und mit guten Ausbeuten unter milden Bedingungen. Die Veresterungen mit den verschiedenen Sulfonaten unterscheiden sich größententeils leicht in den Reaktionsbedingungen. Das Lösungsmittel der Wahl ist Pyridin. Dieses ist jedoch teuer. Daher werden oft Mischungen mit Dichlormethan eingesetzt. Je größer der Anteil an Pyridin, desto schneller verläuft die Reaktion.

Verbindung	Abgangsgruppe				
29 _{NO2}	4-Nitrobenzolsulfonat				
29 _{Ph}	Benzolsulfonat				
29 _F	4-Fluorbenzolsulfonat				
29 _{Py}	Pyridin-3-sulfonat				
29 _{CN}	4-Cyanobenzolsulfonat				
29 _{7f}	Trifluormethansulfonat				
29 _{CF3}	4-Trifluormethylbenzolsulfonat				

Tabelle 3.4: Sulfonsäureester **29**_R und dazugehörige Abgangsgruppen

Die Molekülstrukturen von 29_{NO_2} und 29_{NO_2} und 29_{NO_2} und 29_{NO_2} und 29_{NO_2} und 29_{NO_2} kristallstrukturanalyse bestimmt (Abbildung 3.5). Die beiden Sulfonatester 29_{NO_2} und 29_{NO_2} kristallisieren in der Raumgruppe P2₁ und stabilisieren sich, indem die Zuckerringe einer Sesselkonformation mit vier axial ständigen Substituenten ausweichen und eine Bootkonformation annehmen. Der Diederwinkel (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*O*) beträgt bei 29_{NO_2} 67.77(19)° und bei 29_{N_3} 60.78(32)°. Dieser würde bei einer Sesselkonformation bei etwas weniger als 180° liegen.



Abbildung 3.5: Molekülstrukturen von **29**_{*NO2*}, P2₁, *R*1 = 0.0344, und **29**_{*N3*}, P2₁, *R*1 = 0.0464.

3.2.5.4 Ungesättigte Azidozucker

Es konnten zwei ungesättigte Azidozucker als Nebenprodukte der Substitutionsreaktionen nachgewiesen werden. Diese können nur durch eine mit der Substitution konkurrierende Eliminierung entstanden sein.

Das literaturbekannte (4*S*,5*R*)-Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**19b**)^[209] wurde in der Reaktion von **18** mit Trimethylsilylazid und TBAF in siedendem THF als Hauptprodukt erhalten, da die Reaktionstemperatur zu hoch gewählt worden war (Schema 3.2). Die Verbindung **19b** wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch hochaufgelöste FAB-Massenspektrometrie charakterisiert.

Zudem konnte als Nebenprodukt der Substitutionsreaktion von **26** mit Trimethylsilylazid und TBAF in siedendem THF das Eliminierungsprodukt (4R,5R)-Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**27b**) erhalten werden (Schema 3.3), welches durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert wurde (Molekülstruktur in Abbildung 3.6). Die Distanz zwischen C2 und C3 von 129.3(9) pm weist auf eine Doppelbindung hin. Auch der geringe Diederwinkel (Ebenen C1-C2-C3 und C2-C3-C4) von 4.99(1.11)° deutet darauf hin (Ebenen H-C2-C3 und C2-C3-*N*: 7.63{1.16}°). Das Eliminierungsprodukt der Substitutionsreaktion der Sulfonatester **29**_{*R*}, entsprechend das (4R,5R)-Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid, konnte nicht isoliert werden.



Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **27b**, $P2_1$, R1 = 0.0595; zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

3.2.6 Reduktion der Azidgruppen

Im Folgenden werden verschiedene Reduktionsmöglichkeiten der 2,3-Diazidohexopyranoside **19**, **27a** und **30** diskutiert.

Während die Reduktion lediglich einer Azidgruppe z. B. durch Hydrierung über Palladium auf Aktivkohle meist unproblematisch verläuft, stellt die gleichzeitige Reduktion beider Azidgruppen eines 2,3-Diazidohexopyranosids ein Problem dar. Es konnte gezeigt werden, dass Hydrierungen über Palladium^[210] oder Platin auf Aktivkohle,^[211] Reduktionen nach Staudinger mit Triphenylphosphan^[212] oder die Reduktion mit Natriumborhydrid^[213a] je nach Pyranosid mehr oder weniger schlechte Ausbeuten liefern, in großem Maß Nebenprodukte bilden und bei zu langer Reaktionsdauer oder überhaupt das Produkt komplett zu Folgeprodukten umsetzen.

Nur die Hydrierung über *Adams*-Katalysator liefert zu 100 % Umsatz ein nebenproduktfreies Rohprodukt.^[57g] Hier stellen sich jedoch neue Probleme bei der Aufarbeitung: Ein kolloidaler Rest von Platinpartikeln kann wie bei der Hydrierung über Platin auf Aktivkohle nicht durch Filtration oder eine Säulenchromatographie komplett entfernt werden. Diese Platinpartikel führen im Produkt unter Luftatmosphäre zur oxidativen Zersetzung des jeweiligen 2,3-Diaminopyranosids. Durch Rühren einer Lösung des Rohprodukts über Quecksilber unter Schutzatmosphäre werden die Platinpartikel eliminiert. Diese Art der Aufarbeitung ist allerdings abgesehen von der Giftigkeit des Quecksilbers aufwendig und kann wiederum die Bildung von Nebenprodukten verursachen.

Daher wurde eine andere Variante der Reduktion gesucht und in der Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid gefunden.^[213b] Diese Methode führt zum Produkt mit guten bis sehr guten Ausbeuten und unter der Bildung weniger Nebenprodukte. Eine im Vergleich mit der Hydrierung über *Adams*-Katalysator deutlich einfachere Aufarbeitung (Zugabe von Eis, Extraktion, Säulenchromatographie) machen diese Methode zum guten Kompromiss zwischen Aufwand, Gefahrenpotential und Ausbeute.

114

3.3 Strukturen und Eigenschaften der 2,3-Diazidopyranoside 19a, 27a und 30

Im Gegensatz zu Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (**19a**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**30**) konnte Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**27a**) nicht kristallisiert und durch Einkristallröntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Daher wurde dessen Struktur mit DFT-Methoden berechnet. Die Molekülstrukturen aller 2,3-Diazidohexopyranoside sind in Abbildung 3.7 dargestellt. Die Diskussion der Diederwinkel (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N*) sowie die Bindungswinkel der Azidgruppen sind in Tabelle 3.5 zu finden. Die *N*-*N*-Abstände werden in Tabelle 3.1 mit denen der 2,3-Diazinohexopyranoside verglichen.

Tabelle 3.5:Diederwinkel und Bindungswinkel von **19a**, **27a**, **30**, **34** und **35** (mit DFT-Methoden
berechnete Molekülstrukturen: Orca 2.9, Funktionale BP86 und B3LYP, Basissätze:
H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p)).

Verbindung (Struktur)	Diederwinkel [°]: Ebenen <i>N</i> -C2-C3 und C2-C3- <i>N</i>	Winkel C2- <i>N-N</i> [°]	Winkel C3- <i>N-N</i> [°]	Winkel <i>N-N-N-</i> 2 [°]	Winkel <i>N-N-N</i> -3 [°]
19a (Röntgen)	56.07(22)	115.7(2)	115.3(2)	170.8(2)	172.2(2)
19a (BP86)	46.4	120.9	117.0	169.4	171.1
19a (B3LYP)	45.8	120.8	116.6	170.5	172.1
27a (BP86)	61.3	118.7	118.9	171.6	170.3
27a (B3LYP)	60.6	118.3	118.4	172.6	171.4
30 (Röntgen)	63.68(22)	117.7(2)	116.1(2)	170.6(3)	173.1(2)
30 (BP86)	54.1	120.9	120.1	169.5	168.2
30 (B3LYP)	53.7	120.7	120.0	170.6	169.2
34 (BP86)	61.0	122.5	121.1	107.2	107.4
34 (B3LYP)	60.8	122.9	121.3	107.5	107.7
35 (BP86)	54.8	117.0	117.5	107.3	107.2
35 (B3LYP)	54.2	117.1	117.5	107.7	107.6



Abbildung 3.7: Molekülstruktur von **19a** (oben links, P2₁, R1 = 0.0337), Molekülstruktur von **30** (oben rechts, P2₁2₁2₁, *R*1 = 0.0396) und mit DFT-Methoden berechnete Molekülstruktur von **27a** (unten; berechnet mit Orca 2.9, Funktional B3LYP, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.









Abbildung 3.10: ¹³C-NMR-Spektren von **19a**, **27a** und **30** (CDCl₃, 100 MHz).

Die Strukturdaten der mit DFT-Methoden und den Funktionalen BP86 und B3LYP berechneten Molekülstrukturen gleicher Verbindungen (19a, 27a und 30) sind sehr ähnlich und weichen von den röntgenographisch ermittelten Strukturen (19a, 30) lediglich bei den Diederwinkeln, die von den Ebenen N-C2-C3 und C2-C3-N eingeschlossen werden, gravierend und bei den Bindungswinkeln C2-N-N und C3-N-N leicht ab (Tabelle 3.5).

Werden im Fall von 19a und 30 die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse herangezogen, dann werden die Diederwinkel mit ansteigender Ringspannung von 19a über 27a zu 30 mit 56.07(22)°, 60.6° und 63.68(22)° größer. Diese Tendenz lässt sich auch bei den N-N-Abständen wiederfinden (Tabelle 3.1; **19a**: 283.3{3} pm, **27a**: 295 pm, **30**: 299.0{3} pm).

Die Bindungswinkel C2-N-N und C3-N-N bzw. N-N-N-2 und N-N-N-3 aller 2,3-Diazidohexopyranoside liegen wie erwartet bei 120° bzw. 170°. In Tabelle 3.5 sind zum Vergleich auch die Strukturdaten der mit DFT-Methoden berechneten Molekülstrukturen der 2,3-Bis(1,2,3-triazolyl)hexopyranoside 34 und 35 eingetragen, die ähnliche Bindungswinkel C2-N-N und C3-N-N bei etwa 120° zeigen.

118

Die Abbildungen 3.8, 3.9 und 3.10 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der 2,3-Diazidopyranoside **19a**, **27a** und **30**. Die Zuordnung erfolgte über zweidimensionale NMR-Spektren (H,H-Cosy, HSQC, HMBC). Im aromatischen Bereich liegen die Signale der Protonen der Phenylringe. Die Verschiebung der Signale von H-6a, H-7 und H-8 ist bei allen 2,3-Diazidopyranosiden ähnlich. Bei **19a** weicht die Verschiebung der Signale von H-1 und H-6b ab. Ansonsten sind die Signalmuster unterschiedlich; es fällt lediglich auf, dass die Signale von H-2 und H-3 im Vergleich zu denen der unsubstituierten Kohlenhydrate mehr oder weniger hochfeldverschoben sind.

In den ¹³C-NMR-Spektren sind die Verschiebungen der Signale von C-1, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C11 und C12 bei allen 2,3-Diazidopyranosiden ähnlich. Die Verschiebung des Signals von C4 variiert zwischen 70 und 80 ppm. Das Verschiebungsmuster der Signale von C2, C3, C5 und C7 unterscheidet sich bei allen 2,3-Diazidopyranosiden. Die Signale von C2, C3 und C5 konnten im Fall von **30** nicht exakt zugeordnet werden.

3.4 Eigenschaften der 2,3-Diaminopyranoside

Die ¹H-NMR-Spektren von **10**, **20**, **28** und **31** sind in Abbildungen 3.11 und 3.12 gezeigt. Während die Signale von H-1, H-6a, H-7, H-8 und der Protonen der Phenylgruppe ähnliche Verschiebungen aufweisen, variieren die der übrigen Signale. Insbesondere die Verschiebung von H-6a ist bei allen 2,3-Diaminopyranosiden fast konstant und schwankt um maximal 0.1 ppm. Bei **10** und **20** liegen die diastereotopen Protonen H-6a und H-6b etwa 0.6 ppm auseinander, bei **28** und **31** nur etwa 0.2 ppm. Während bei **10** und **20** die Signale von H-5 bei denen von H-6b zu finden und die Signale von H-4 im Vergleich dazu hochfeldverschoben sind, ist die Anordnung der Signale bei **28** und **31** genau umgekehrt: Die ohnehin im Vergleich zu der Anordnung bei **10** und **20** tieffeldverschobenen Signale von H-6b und H-4 liegen im selben Bereich, die Signale von H-5 sind dazu hochfeldverschoben. Die Signale der Protonen in α -Position zu den Aminogruppen H-2 und H-3 sind grundsätzlich zu allen anderen Signalen hochfeldverschoben. Bei **10**, **20** und **31** folgen die Signale von H-2 auf die von H-3 zum hohen Feld hin. Nur bei **28** ist diese Anordnung der Signale umgekehrt. Am weitesten hochfeldverschoben liegen die Signale der Aminprotonen. Allerdings verschiebt

sich dieses Signal mit steigender Verunreinigung durch Wasser (Luftfeuchtigkeit) zum tiefen Feld hin. Die ¹³C-NMR-Spektren von **20**, **28** und **31** sind in Abbildung 3.13 dargestellt. Während die Verschiebungen der Signale von C6, C9, C10, C11 und C12 bei allen Verbindungen sehr ähnlich sind, schwanken die Verschiebungen der Signale von C1, C2, C3 und C8 stark und variieren in ihrer Anordnung zueinander.

Im Gegensatz zu **10** und **28** sind **20** und **31** merklich hygroskopisch. Bei **31** ist dieser Effekt so ausgeprägt, dass Einwaagen unter Luftatmosphäre problematisch sind. Eine Überprüfung der berechneten Molekülstruktur (B3LYP) von **31** zeigt die Nähe von O-4 zu N-3 (284 pm) und N-2 (306 pm). Diese drei Atome bilden eine Tasche. Die berechnete Molekülstruktur (B3LYP) von **20** weist auch eine Nähe von O-4 und N-3 (291 pm) auf (siehe Abbildung 3.2). Diese Taschen eignen sich zur Einlagerung von Wassermolekülen, die über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden.



Abbildung 3.11: ¹H-NMR-Spektren von **10**, **20**, **28** und **31** (CDCl₃, 400 MHz).



Abbildung 3.12: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **10**, **20**, **28** und **31** (CDCl₃, 400 MHz).



Die spezifischen Drehwerte der 2,3-Diaminopyranoside **20**, **28** und **31** sowie der korrespondierenden Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-hexopyranoside sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Nur im Fall des Mannosids **20** weicht der Drehwert von dem des korrespondierenden Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-mannopyranosids (**CCCV**) ab. Die Abweichung ist allerdings so gering, dass sie durch leichte Verunreinigungen erklärt werden kann.

Tabelle 3.6:Spezifische Drehwerte von 20, 28 und 31 und der entsprechenden Methyl-4,6-O-
benzyliden-α-D-hexopyranoside (CCCV, CCCVI, CCCVII).

Verbindung	$\left[lpha ight]^{25} {}^{^{\mathrm{cc}}}_{589\ \mathrm{nm}}$
20	39° (DCM)
Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-α-D-mannopyranosid (CCCV)	71.7° (Chloroform) ^[214a]
28	85° (DCM)
Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- α -D-gulopyranosid (CCCVI)	79.8° (Chloroform) ^[214b]
31	82° (DCM)
Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- α -D-talopyranosid (CCCVII)	80.4° (Chloroform) ^[214c]

3.5 Eigenschaften der 3-Tosylamidoglucoside 11 und 12

Die Abbildungen 3.14 und 3.15 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der 3-Tosylamidoglucopyranoside **11** und **12**. Im aromatischen Bereich liegen die Signale der Protonen des Phenyl- und des Tosylrings. Die Signale der Protonen des Tosylrings bilden ein AA'BB'-Spinsystem. Im ¹H-NMR-Spektrum von **11** sind die Signale der Amidprotonen deutlich zu erkennen, leider fehlen die Signale der Amin- und Amidprotonen im Spektrum von **12**. Die Signale von H-1, H-3, H-4, H-5, H-6a, H-6b, H-7, H-12 und H-13 sind bei **11** im Vergleich zum Spektrum von **12** mehr oder weniger tieffeldverschoben. Das Signal der Protonen von H-2 verschiebt sich durch die Acetylamidspaltung bei der Reaktion von **11** zu **12** um 2 ppm.



123

Im Bereich von 125-130 ppm der ¹³C-Spektren liegen die Signale der tertiären aromatischen C-Atome. Oberhalb dieser Verschiebung sind die Signale der quartären C-Atome angeordnet. Die Signale von C1, C4, C5, C6, C12 und C13 zeigen bei beiden Verbindungen eine sehr ähnliche Verschiebung. Dagegen sind die Signale von C2, C3 und C7 bei den Kohlenhydraten genau umgekehrt angeordnet.

Die spezifischen Drehwerte von **11** und **12** sowie ähnlicher Glucopyranoside wie Methyl-2acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (**4a**), Methyl-2-acetylamido-3amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**9**) und Methyl-2-acetylamido-3-*O*toluolsulfonyl-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid sind in Tabelle 3.7 dargestellt. Die Drehwerte aller Verbindungen sind entfernt ähnlich. Die Drehwerte der am ehesten vergleichbaren Verbindungen **11** und Methyl-2-acetylamido-3-*O*-toluolsulfonyl-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (**CCCVIII**) weichen mit 21° und 77° relativ deutlich voneinander ab. Der Vergleich von Drehwerten unterschiedlich substituierter Kohlenhydrate ist schwierig, da die Polarisation des Lichts durch quantenmechanische Effekte erzeugt wird.^[IV]

Tabelle 3.7:Spezifische Drehwerte von 11, 12, 4a, 9 und Methyl-2-acetylamido-3-O-
toluolsulfonyl-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-α-D-glucopyranosid (CCCVIII).

Verbindung	$\left[lpha ight] ^{ extsf{25 °C}}_{ extsf{589 nm}}$
11	21° (DCM)
12	59° (DCM)
Methyl-2-acetylamido-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-deoxy-α- _D - glucopyranosid (4a)	19° (Chloroform) ^[214d]
Methyl-2-acetylamido-3-amino-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-α-D- glucopyranosid (9)	49° (Chloroform) ^[214e]
Methyl-2-acetylamido-3- <i>O</i> -toluolsulfonyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (CCCVIII)	77° (Chloroform) ^[214f]

[IV] Für eine inkrementelle Vorhersage des Drehwertes sind zunächst die Kenntnis der Konfiguration und der Konformation eines Kohlenhydrates entscheidend. Nach *Hudson* nimmt das Aglykon großen Einfluss auf den Drehwert. *Whiffen* zeigte den Einfluss der Konfiguration der Substituenten des Pyranosidringes und der Konformation desselben Ringes.^[214g]

3.6 Struktur und Eigenschaften der 2,3-Bis(1,2,3-triazolyl)hexopyranoside 34 und 35

Die Abbildungen 3.16 und 3.17 zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren der 2,3-Bis(1,2,3triazolyl)hexopyranoside 34 und 35. Im aromatischen Bereich liegen die Signale der Protonen der Phenylringe und der Triazolylprotonen H-8. Die Verschiebungen der Triazolylprotonen von **34** differieren um 0.75 ppm, die von **35** um fast 2 ppm; eine Begründung für diesen Unterschied konnte auch durch die Berechnung der Molekülstrukturen (Sesselkonformation) nicht gefunden werden. Die Signale der Protonen H-2 und H-3 sind im Vergleich zu denen der 2,3-Diazidopyranoside 27a und 30 um ca. 2 ppm tieffeldverschoben und liegen im Bereich um 5.50 ppm. Auch die Signale der Protonen H-4, H-5, H-6a und H-6b sind im Vergleich zu denen von 27a und 30 mehr oder weniger tieffeldverschoben. Nur die Verschiebungen der Signale von H-1, H-7 und H-14 liegen in den gleichen Bereichen wie für 27a und **30**. Im Bereich von 125-130 ppm der ¹³C-Spektren liegen die Signale der tertiären aromatischen C-Atome. Oberhalb dieser Verschiebung sind die Signale der quartären C-Atome angeordnet. Die Verschiebungen der Signale von C8 liegen zwischen 120 und 123 ppm. Die Signale von C1, C4, C6, C7 und C14 zeigen bei beiden Verbindungen eine sehr ähnliche Verschiebung. Dagegen sind die Signale von C2, C3 und C5 bei den Kohlenhydraten genau umgekehrt angeordnet.

Der Spezifische Drehwert ([α]^{25 °C}_{589 nm}, DCM) von **34** beträgt 118°, der von **35** beträgt -150°. Während also der Drehwert von **34** dem des entsprechenden Diaminokohlenhydrates **28** ähnelt, weicht der von **35** erheblich vom Drehwert von **31** ab (Tabelle 3.6). Dieses könnte genauso wie der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Triazolylprotonen in der Konformation des Kohlenhydratringes begründet sein: Möglicherweise nimmt **35** nicht wie erwartet eine Sessel-, sondern eine Bootkonformation ein. In der Bootkonformation nimmt das Aglykons eine andere Position zum Zuckerring ein, wodurch der Drehwert im Vergleich zu dem der Sesselkonformation stark abweicht.^[214g] Berechnungen der Molekülstruktur von **35** in Sessel-(**35a**) und Bootkonformation (**35b**, Anhang) (für Moleküle in der Gasphase) weisen jedoch eine um 44 kJ/mol geringere freie Energie der Sesselkonformation, berechnet mit Orca 2.9, Funktional BP86, Basissätze H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p)).^[198] Die Diederwinkel (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N*) und Bindungswinkel der Triazolyl-*N*-Atome an C2 und C3 zeigen die erwarteten Werte (Tabelle 3.5) und ähneln denen von **19a**, **27a** und **30**.





8.8 8.6 8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2

Abbildung 3.16: ¹H-NMR Spektren von **34** und **35** (CDCl₃, 400 MHz).







Abbildung 3.18: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-gulopyranosid (**34**; links) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-talopyranosid (**35a**; rechts) (berechnet mit Orca 2.9, Funktional BP86, Basissätze H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

3.7 Struktur und Eigenschaften des 2,3-Diaminoidopyranosids **32** und der 2,3-Bis(picolinsäureamido)pyranoside **33** und **CCCIX**

Die Abbildung 3.19 zeigt die ¹H-NMR-Spektren des 2,3-Diaminoidopyranosids **32** und des Bis(picolinsäureamido)idopyranosids **33**. Im aromatischen Bereich liegen die Signale der Protonen der Phenyl- und Pyridylringe. Die Verschiebungen der Amidprotonen von **33** und der Aminprotonen von **32** differieren um ca. 8 ppm. Die Signale der Protonen H-2 und H-3 von **33** sind im Vergleich zu denen von **32** um knapp 2 ppm tieffeldverschoben und liegen im Bereich um 4.50 ppm. Auch die Signale der Protonen H-1, H-4, H-5, H-7 und H-8 von **33** sind im Vergleich zu denen von **32** mehr oder weniger tieffeldverschoben. Nur die Verschiebungen der Signale von H-6a und H-6b von **33** liegen in den gleichen Bereichen wie bei **32**. Werden die ¹H-NMR-Spektren von **33** und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-

bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid (**CCCIX**)^[172b] miteinander verglichen, fällt auf, dass sich die Signalmuster abgesehen von der erwarteten Tieffeldverschiebung von H-6b sehr gut miteinander zur Deckung bringen lassen.



Abbildung 3.19: ¹H-NMR-Spektren von **32** und **33** (CDCl₃, 400 MHz).

Abbildung 3.21 zeigt die mit DFT-Methoden berechneten Molekülstrukturen von **33** und **CCCIX**. Die Picolinamidgruppen sind beim Glucosid **CCCIX** diäquatorial, beim Idosid **33** diaxial angeordnet. Dementsprechend ist bei **33** eine chelatisierende Koordination zwischen N-2 und N-3 nicht möglich. Eventuell ist jedoch eine Koordination zwischen den Pyridyl-*N*-Atomen möglich. Dieses ist vom Abstand der koordinierenden Atome der Reste an N-2 und N-3 abhängig (berechnet mit Orca 2.9, Funktional BP86, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p)).^[198] Die Diederwinkel der *N*-Atome wurden zu 57.8° (**CCCIX**) und 162.8° (**33**) berechnet. In Abbildung 3.20 sind Koordinationsmuster eines (*S,S*)-1,2-Bis(picolinsäureamido)cyclohexans (a), von **CCCIX** (b) und von **33** (c) in quadratischplanaren *cis*-Komplexen dargestellt, wobei das Metall (M) durch die Pyridyl-*N*-Atome koordiniert wird.

Die Ähnlichkeit der Koordinationsmuster des (*S*,*S*)-1,2-Bis(picolinsäureamido)cyclohexans (a) und von **CCCIX** sind deutlich erkennbar. Beide entsprechen dem klassischen Trostliganden.

Die Koordinationsebene des Komplexes befindet sich in etwa in der gleichen Ebene wie der Cyclohexan- bzw. der Pyranosidring. Sind die Picolinsäureamidsubstituenten jedoch diaxial angeordnet wie bei **33**, stehen die Koordinationsebene des Komplexes und die Ebene des Pyranosidrings in etwa senkrecht zueinander. Dadurch verändern sich die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Bis(picolinamid)liganden und weiteren Liganden am Metallatom. Für dieses Konzept bieten sich insbesondere Kohlenhydrate wie Altroside und Idoside an, da diese leicht durch Schutzgruppen in eine diaxiale Konformation gezwungen werden können. Zudem können die typischen Substituenten der *Jacobsen*- und *Trost*liganden verwendet werden, vorausgesetzt die Linker sind lang genug, um ein Metallatom chelatisierend zu koordinieren.



Abbildung 3.20: Koordinationsmuster eines (*S*,*S*)-1,2-Bis(picolinsäureamido)cyclohexans (a), von **CCCIX** (b) und von **33** in quadratisch-planaren *cis*-Komplexen (c).



Abbildung 3.21: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid (**CCCIX**) und Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3bis(picolinamido)- α -D-idopyranosid (**33**) (berechnet mit Orca 2.9, Funktional B3LYP, Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

3.8 Areniridium(III)-, Rhodium(III)- und Ruthenium(II)-Komplexe
65-84 von Diaminliganden (10, 20, 28, 31, 58, 59)

3.8.1 Darstellung und Charakterisierung

Nach dem Vorbild *Noyoris*^[118] wurden chirale Areniridium(III)-, Rhodium(III)- und Ruthenium(II)-Komplexe mit *piano-stool*-Konfiguration von (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'binaphthalin (**58**) bzw. (*S*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin (**59**) und den 2,3-Diaminoglykopyranosiden **10**, **20**, **28** und **31** dargestellt (siehe Schema 3.6).



Schema 3.6: Darstellung der Verbindungen 65-84.

Die Chloridabstraktion erfolgte hierbei entweder durch den Einsatz von Silber(I)tetrafluoridoborat in Dichlormethan bei Raumtemperatur (Methode A),^[215a] oder durch den Einsatz von Ammoniumhexafluoridophosphat in Methanol (Methode B)^[215b] unter Rückfluss. Die Methode A empfiehlt sich für die Darstellung gut löslicher Verbindungen. Das als Nebenprodukt entstehende Silber(I)chlorid ist in Dichlormethan unlöslich und durch Filtration leicht abtrennbar. Allerdings sollte das Reaktionsgemisch spätestens nach drei Stunden filtriert werden, da ansonsten Nebenreaktionen eintreten. Die Methode B ist geeignet für (in Methanol in der Kälte) schlecht lösliche Verbindungen. Das entstehende Ammoniumchlorid ist in Methanol gut löslich und die Komplexniederschläge werden durch Filtration von der Lösung getrennt. Alle Komplexverbindungen wurden nach Methode A thalin}-pentamethyl- η^{5} -cyclopentadienyliridium(III)hexafluoridophosphat (65) und

Tabelle 3.8:	Verbindungen	65-84.
--------------	--------------	--------

Verbindung	Zentralmetall	Arenligand	N,N-Ligand	Gegenion
65	lr(III)	Cp*	58	PF ₆ [−]
71			10	BF4
66	Rh(III)	Cp*	59	PF ₆ ⁻
72			10	BF4
73			20	BF4
74a			28	BF4
74b			28	PF_6^-
75			31	BF4
67	Ru(II)	Су	58	PF ₆
68		Су	59	PF ₆ ⁻
69		Tet	59	PF_6^-
70		Су	59	BF4
76	Ru(II)	Ben	10	BF4
77	Ru(II)	Су	10	BF4
78			20	BF4
79			28	BF4
80			31	BF4
81	Ru(II)	Tet	10	BF4
82			20	BF4
83			28	PF ₆ ⁻
84			31	BF4

Chlorido{(*S*)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthalin}-pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylrhodium(III)hexafluoridophosphat (**66**) sowie die schwer löslichen [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopy-ranosid)-pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylrhodium(III)hexafluoridophosphat (**74b**) und [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)- η^6 -(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)ruthenium(II)hexafluoridophosphat (**83**), die nach Methode B (AAV7) synthetisiert wurden.

Chlorido-n⁶-aren{2,2'-diamino-1,1'-Die löslichen Komplexe Typs gut des binaphthalin}ruthenium(II)-Monokation 67-70 wurden zum Teil nach beiden Methoden dargestellt; sie konnten aber im Gegensatz zu den anderen Verbindungen 65, 66 und 71-84 nicht analysenrein erhalten werden. In Tabelle 3.8 sind die Verbindungen 65-84 zusammengestellt. Die Komplexe 58 und 59 wurden kernresonanzmagnetisch untersucht. Die ¹H-NMR-Spektren von **65**, **66**, **67** und **69** sind in Abbildung 3.22 dargestellt. Die Signale der Protonen des 1,1'-Binaphthalins liegen zwischen 8.25 und 6.75 ppm. Die Signale der Protonen der aliphatischen Reste der Arenliganden bilden Signale unterhalb von 3 ppm. Die Signale der Arenliganden von 67 und 69 sind zwischen 5.75 und 5.40 ppm zu finden. Die Verschiebungen der Methylprotonen der Cp*-Liganden von 65 und 66 liegen bei 1.60 ppm. Die Protonen der Aminogruppen variieren in ihrer Verschiebung abhängig vom Zentralmetall und Lösungsmittel zwischen 6.50 und 3.80 ppm.



Abbildung 3.22: ¹H-NMR-Spektren von **65**, **66** (D₃CCN, 400 MHz), **67** (CD₂Cl₂, 400 MHz) und **69** (1,2-TCE-d2, 300 MHz).

Die Verbindungen 71, 72, 74a, 75 und 76 wurden kristallisiert und die Molekülstrukturen durch Einkristallstrukturanalyse bestimmt. Die absolute Konfiguration von 71, 72, 75 und 76 (Liganden 10 und 31) ist T-4-S, die von 74a T-4-R (Ligand 28), wenn die Strukturen der Komplexe mit *piano-stool*-Konfiguration als Pseudotetraeder angenommen werden. In Abbildung 3.23 sind die Molekülstrukturen von 71, 72, 74c, 75 und 76 dargestellt. Die Gegenionen wurden weggelassen. Die Elektronendichte diffus cokristallisierter Lösungsmittelmoleküle wurde mittels Platon entfernt (71, 72)^[231k] und andere cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle in der Darstellung weggelassen. Die Verbindungen **71**, **72**, **74a**, **75** und **76** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem R1 = 0.0513 (**71**), R1 = 0.0556 (72), R1 = 0.0560 (74a), R1 = 0.0292 (75) bzw. R1 = 0.0924 (76). Während die Metall-Chlor-Abstände bei 71, 72, 75 und 76 nahezu gleich sind, weicht der von 74a etwas ab, obwohl dieser der DFT-Strukturoptimierung^[198] zufolge ([*T*-4-*R*]-**74**) den zuvor genannten gleichen sollte. Die Strukturdaten aus der DFT-Rechnung weichen im Fall des Diederwinkels (Ebenen N-C2-C3 und C2-C3-N) und der Metall-N-Abstände von der gefundenen Struktur ab. Die Ir(III)-Verbindung 71 zeigt größere Metall-N-Abstände als die Rh-Verbindungen 72 und **75**. Auch die Diederwinkel und Abstände der Aminogruppen weisen auf den etwas größeren Atomradius der Iridium(III)-Kationen hin. Bei den Verbindungen 74 und 76 weichen jeweils die beiden Metall-N-Abstände leicht, aber merklich voneinander ab (Tabelle 3.9).

In Tabelle 3.10 sind die spezifischen Drehwerte der Verbindungen **71**, **72**, **74-77**, **79-81**, **83** und **84** dargestellt. Die Verbindungen **73**, **78** und **82** (Ligand **20**) liegen als Diastereomerengemische mit *T*-4-*S*- und *T*-4-*R*-Konfiguration vor.

Verbindung (Ebenen / und C2-	Diederwinkel [°]	<i>N-N-</i> Abstand [pm]	M-N-2-Abstand	M-N-3-Abstand	M-Cl-Abstand
	(Ebenen N-C2-C3		[pm] (M =	[pm] (M =	[pm] (M =
	und C2-C3- <i>N</i>)		lr/Rh/Ru)	lr/Rh/Ru)	lr/Rh/Ru)
71	59.88(78)	273.5(10)	217.0(7)	216.4(7)	241.2(2)
72	56.27(32)	274.8(4)	214.5(3)	214.3(3)	241.7(1)
74a	44.21(50)	275.8(6)	216.0(4)	213.5(4)	244.4(1)
[<i>T</i> -4- <i>R</i>]- 74	50.2(DFT)	277(DFT)	221(DFT)	220(DFT)	240(DFT)
75	45.35(14)	272.5(2)	216.9(1)	214.3(3)	242.30(3)
76	54.32(94)	277.9(12)	214.9(8)	217.6(8)	241.5(3)

Tabelle 3.9: Bindungswinkel und Atomabstände von **71**, **72**, **74a**, [*T*-4-*R*]-**74** (DFT),^[198] **75** und **76**.



Abbildung 3.23: Molekülstrukturen von **71**, P2₁2₁2₁, R1 = 0.0513; **72**, P2₁2₁2₁, R1 = 0.0556; **74a**, P2₁2₁2₁, R1 = 0.0560; **75**, P2₁2₁2₁, R1 = 0.0292; und **76**, P2₁2₁2₁, R1 = 0.0924; cokristallisierte Lösungsmittelmoleküle, die Gegenionen Tetrafluoridoborat und die Wasserstoffatome wurden jeweils weggelassen.

Die Ähnlichkeit der Drehwerte der Verbindungen **71**, **72**, **76**, **77** und **81** (Ligand **10**) sowie von **75**, **80a** und **84** deutet darauf hin, dass diese Komplexe mit der absoluten Konfiguration *T*-4-*S* vorliegen. Dagegen scheinen **74a**, **74b**, **79a** und **83** mit der absoluten Konfiguration *T*-4-*R* vorzuliegen. Da die Bestimmung der Drehwerte aufgrund der z. T. beschränkten Löslichkeit der Verbindungen einem großen Fehler unterliegt, sind die Schwankungen in den einzelnen Werten erklärlich.

Die Strukturen und Energien der Stereoisomere von **74**, **79a**, **83** und **80a**, **84** wurden mittels DFT-Methoden berechnet (Abbildung 3.24 und Anhang; im Fall von **79b** und **80b** mit Benzolstatt Cymolliganden; berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198] Das experimentell erhaltene [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)pentamethyl- η ⁵-cyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([*T*-4-*R*]-**74**) war gegenüber dem nicht erhaltenen [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)pentamethyl- η ⁵-cyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([*T*-4-*S*]-**74**) in der Gasphase um 9 kJ/mol energetisch günstiger, das erhaltene [*T*-4-*R*]-Chlorido- η ⁶-

Verbindung	Zentralmetall	Arenligand	N,N-Ligand	Drehwert [°]
71	lr(III)	Cp*	10	-51 (DCM)
72	Rh(III)	Cp*	10	-37 (DCM)
76	Ru(II)	Ben	10	-43 (DCM)
77	Ru(II)	Су	10	-48 (DCM)
81	Ru(II)	Tet	10	-74 (DCM)
74a	Rh(III)	Cp*	28	135 (Aceton)
74b	Rh(III)	Cp*	28	75 (Aceton)
74b	Rh(III)	Cp*	28	135 (DCM)
79a	Ru(II)	Су	28	106 (DCM)
79a	Ru(II)	Су	28	114 (Aceton)
83	Ru(II)	Tet	28	133 (Aceton)
75	Rh(III)	Cp*	31	56 (DCM)
80a	Ru(II)	Су	31	56 (DCM)
84	Ru(II)	Tet	31	52 (DCM)

Tabelle 3.10: Spezifische Drehwerte ($[\alpha]^{25} \, {}^{\circ}_{589 \, \text{nm}}$) der Verbindungen **71**, **72**, **74-77**, **79-81**, **83** und **84**.

135



Abbildung 3.24: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen von [*T*-4-*R*]-**74**, [*T*-4-*S*]-**74**, [*T*-4-*R*]-**79b**, [*T*-4-*S*]-**79b**, [*T*-4-*S*]-**70b**, [*T*-4



Abbildung 3.25: ¹H-NMR-Spektren von **71**, **72** und **76** (CD₂Cl₂, 400 MHz).



Abbildung 3.26: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **71**, **72** und **76** (CD₂Cl₂, 400 MHz).



Abbildung 3.27: ¹³C-NMR-Spektrum von **76** (CD₂Cl₂, 75 MHz).

benzol-(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*R*]-**79b**) gegenüber dem nicht erhaltenen [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*S*]-**79b**) auch um 9 kJ/mol und das erhaltene [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*S*]-**80b**) gegenüber dem nicht erhaltenen[*T*-4-*R*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*R*]-**80b**) um 49 kJ/mol begünstigt, was die experimentellen Ergebnisse bestätigt, obwohl der jeweilige Energieunterschied zwischen den Diastereomeren von **74** und **79b** gering ist. Jedoch ist die Aussagekraft der freien Energien aus den DFT-Rechnungen gering, da bei der Synthese eine kinetische Kontrolle der Produkte angenommen wird.

Abbildungen 3.25 und 3.26 zeigen die ¹H-NMR-Spektren von **71**, **72** und **76**, Abbildungen 3.28 und 3.29 die von **73**, **74a**, **74b** und **75**, Abbildungen 3.31 und 3.32 die von **77**, **78**, **79a** und **80a** und Abbildungen 3.33 und 3.34 die von **81**, **82**, **83a** und **84**. Für alle diese Spektren wurde Dichlormethan-d2 als Lösungsmittel verwendet; nur bei den schwerlöslichen Verbindungen **74a** und **83a** wurde Aceton-d6 als Lösungsmittel eingesetzt.

Die Verschiebungen der Signale der Protonen H-1, H-4, H-5, H-6, H-7 und H-8 der Verbindungen ähneln denen der freien Liganden. Lediglich die Verschiebungen der Signale von H-2 und H-3 weichen von denen der freien Liganden ab. In den ¹H-NMR-Spektren von **71** und **72** sind die Signale von H-2 und H-3 im Vergleich zu denen von **10** tieffeldverschoben. Eine Tieffeldverschiebung der Signale von H-2 und H-3 im Vergleich zu denen des freien Liganden **31** tritt auch bei **80a** und **84** auf. Bei **78**, **79a** und **82** findet kein Shift im Vergleich zu den freien Liganden **20** und **28** statt. Im Fall von **76**, **77** und **81** befinden sich die Signale von H-2 und H-3 zwar im selben Verschiebungsbereich wie im Fall des freien Liganden **10**, die Verschiebungen der Signale von H-2 und H-3 sind jedoch miteinander vertauscht.

Die Verschiebung der Methylprotonen der Cp*-Liganden von **71** und **72** liegen bei 1.76 und 1.78 ppm, die der Protonen des Benzolliganden von **76** bei 5.80 ppm. In diesem Bereich (6.10-5.20 ppm) liegen auch die Signale der Ringprotonen der substituierten η^6 -Arenliganden. Nur im Fall von **80a** und **84** (Ligand **31**) reichen die Verschiebungen dieser Protonen bis 3.94 ppm. Die Signale der Protonen der Substituenten der η^6 -Arenliganden liegen im selben Verschiegungsbereich wie bei den Verbindungen **65-70**. Auch hier variieren die Protonen der Aminogruppen in ihrer Verschiebung abhängig vom Zentralmetall und Lösungsmittel in einem großen Bereich zwischen 6.50 und 2.50 ppm.

Abbildung 3.27 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **76**, Abbildung 3.30 die von **74b** und **75** Abbildung 3.33 die von **77**, **78**, **79a** und **80a** und Abbildung 3.36 die von **81**, **82** und **84**. Die Spektren zeigen eindeutig, dass die Verbindungen **73**, **78** und **82** (Ligand **20**) als Gemische zweier sehr ähnlicher Isomere vorliegen. Für alle diese Spektren wurde Dichlormethan-d2 als Lösungsmittel verwendet; nur bei den schwerlöslichen Verbindungen **74b** und **84** wurde Aceton-d6 als Lösungsmittel eingesetzt. Die Verbindungen **74a** und **83** waren für die Aufnahme eines ¹³C-NMR-Spektrums zu schlecht löslich. Auch die Verschiebungen der Signale von C1, C4, C5, C6, C7, C8, C10, C11 und C12 der Verbindungen **71**, **72**, **76-82** ähneln denen der freien Liganden. In den meisten Fällen sind die Signale von C2 und C3 im Vergleich zu denen der freien Liganden um wenige ppm tieffeldverschoben, in manchen Fällen bleibt ein Shift ganz aus. Im Fall von Verbindung **81** wurde das Signal von C3 tieffeld- und das von C2 hochfeldverschoben, so dass sich die Reihenfolge ihres Auftretens im Spektrum des Komplexes im Vergleich zu dem des freien Liganden vertauscht hat. Alle weiteren Signale liegen in den erwarteten Bereichen.

In Abbildung 3.37 sind bei 183 K und 303 K gemessene ¹H-NMR-Spektren von **82** dargestellt. Lediglich die Verschiebung der Signale der Aminprotonen ist temperaturabhängig. Das Verhältnis der Integrale gleicher Signale der Isomere bleibt gleich. Die Stereoisomere von **73**, **78** und **82** befinden sich demzufolge nicht in einer Gleichgewichtsreaktion. Das Verhältnis ist temperaturstabil.



Abbildung 3.28: ¹H-NMR-Spektren von **73** (CD₂Cl₂, 400 MHz, [*T*-4-*R*]: schwarz, [*T*-4-*S*]: rot), **74a** (Aceton-



5.7 5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 Abbildung 3.29: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **73** (CD₂Cl₂, 400 MHz, [*T*-4-*R*]: schwarz,

[7-4-S]: rot), 74a (Aceton-d6, 400 MHz), 74b und 75 (CD₂Cl₂, 300 MHz).



141



Abbildung 3.32: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **77** und **78** (CD₂Cl₂, 400 MHz, [*T*-4-*S*]:





Abbildung 3.33: ¹³C-NMR-Spektren von **77** und **78** (CD₂Cl₂, 100 MHz), **79a** und **80a** (CD₂Cl₂, 75 MHz).

142



Abbildung 3.34: ¹H-NMR-Spektren von **81** und **84** (CD₂Cl₂, 300 MHz), **82** (CD₂Cl₂, 400 MHz, [*T*-4-*S*]:

schwarz, [T-4-R]: rot) und 83a (Aceton-d6, 300 MHz).



Abbildung 3.35: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **81** und **84** (CD₂Cl₂, 300 MHz), **82** (CD₂Cl₂, 400 MHz, [*T*-4-*S*]: schwarz, [*T*-4-*R*]: rot) und **83a** (Aceton-d6, 300 MHz).



Abbildung 3.36: ¹³C-NMR-Spektren von **81**, **84** (CD₂Cl₂, 75 MHz und **82** (CD₂Cl₂, 100 MHz).



Abbildung 3.37: ¹H-NMR-Spektrum von **82** bei 183 K und 303 K (CD_2Cl_2 , 400 MHz).



Abbildung 3.38: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen mit besonderer Berücksichtigung der in den NOESY-NMR-Spektren koppelnden Protonen von [*T*-4-*R*]-**73**, [*T*-4-*S*]-**73**, [*T*-4-*R*]-**78**, [*T*-4-*S*]-**78** (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df);^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die meisten Wasserstoffatome weggelassen.

Die Zuordnung der Diastereomere [*T*-4-*R*]- und [*T*-4-*S*]-**73** und -**78** erfolgte mittels NOESY-NMR-Spektren und der berechneten Molekülstrukturen der Diastereomere (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198] Auf diese Weise konnten die Protonen an den Aren-Liganden und Pyranosidringprotonen durch Kopplung miteinander identifiziert werden, die einander räumlich zugewandt sind (Abbildung 3.38). Aufgrund der Ähnlichkeit der Protonensignalsätze der ¹H-NMR-Spektren wurde von **78** auf **82** geschlossen. Die berechneten Energien der Diastereomere liegen in der Gasphase allerdings mit 14 kJ/mol (**73**) und 20 kJ/mol (**78**) weit auseinander, was auf eine kinetische Kontrolle der Produkte bei der Synthese hindeutet.

3.8.2 Einsatz der Verbindungen **65-84** in der asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon

Die dargestellten Komplexe **65-84** wurden als Katalysatorvorläuferverbindungen in der asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon eingesetzt (Reaktionsbedingungen im Schema 3.8). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3.11 und 3.12 eingetragen.

Zunächst fällt auf, dass die Verbindungen **65-69**, deren freie Liganden chemisch äquivalente Aminogruppen besitzen, sehr geringe Enantiomerenüberschüsse erzeugen. Dieses kann durch den Mechanismus der Reaktion erklärt werden. Es wird angenommen, dass in einem konzertierten sechsgliedrigen Übergangszustand **CLXIX** ein "Molekül" Wasserstoff vom aktiven Katalysator **CLXVI** auf das prochirale Keton übertragen wird (siehe Schema 3.7). Dabei dient eine Aminogruppe als Protonendonor. Sind beide Aminogruppen des Liganden äquivalent, wird kein Enantiomerenüberschuss erzeugt.



Schema 3.7: Transferhydrierung von Acetophenon.

Im Fall der Verbindungen 71-84 sind die Aminogruppen der freien Liganden chemisch nicht äquivalent. Trotzdem kann die Reduktionsreaktion des Ketons an beiden Aminogruppen auftreten. Werden die Enantiomerenüberschüsse der Verbindungen 71, 72, 76, 77 und 81 verglichen, die alle den Liganden 10 tragen, läßt sich schließen, dass die Symmetrie des Arenliganden der Verbindungen eine wichtige Rolle spielt. Denn nur die Verbindungen 77 und 81, deren Arenligand keine Drehachse besitzt, zeigen ordentliche Enantiomerenüberschüsse von bis zu 60 %. Daher wurden von den anderen 2,3-Glykopyranosiden 20, 28 und 31 nur Komplexe mit diesen Eigenschaften dargestellt.
Tabelle 3.11:Einsatz der Verbindungen 65-69 und 71, 72, 76 und 77 als Katalysatorvorläuferkomplexe in
der asymmetrischen Transferhydrierung von Acetophenon (Reaktionsbedingungen im
Schema 3.8; Beispiele für Umsatz-Zeit-Diagramme im Anhang).

Variationalisea		Depletionedouor[h]	Zusatz an		ее
verbindung	Temperatur [C]	Reaktionsdauer [n]	Ligand [mol%]	Umsatz [%]	[%]
65	60	120	-	88	1 (R)
66	60	20	-	18	2 (<i>R</i>)
67	40	92	-	40	2 (R)
	60	97	-	96	5 (R)
	60	91	10 (58)	84	7 (S)
68	40	47	-	60	1 (S)
	60	96	-	96	9 (R)
	60	95	10 (59)	51	3 (R)
69	60	1	-	22	5 (R)
	60	48	-	96	0
71	40	55	-	51	6 (R)
	60	43	-	99	11 (<i>R</i>)
72	40	71	-	80	13 (<i>R</i>)
	60	71	-	97	15 (<i>R</i>)
76	40	3	-	35	37 (<i>S</i>)
	40	218	-	96	0
	60	75	-	97	2 (<i>R</i>)
77	40	1.5	-	46	57 (S)
	40	245	-	97	27 (S)
	40	72	1 (10)	93	41 (S)
	40	86	10 (10)	98	50 (<i>S</i>)
	60	119	-	97	11 (S)
	l	I	l	l	I



5 %ig in 2-Propanol

Schema 3.8: Transferhydrierung von Acetophenon.

Tabelle 3.12:Einsatz der Verbindungen **78-84** als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischenTransferhydrierung von Acetophenon (Reaktionsbedingungen im Schema 3.8).

Vorbindura	Zusatz an		Zusatz an	Limenta [0/]	ee
verbindung	Temperatur [C]	Reaktionsdauer [n]	Ligand [mol%]	Umsatz [%]	[%]
78	40	1	-	40	61 (<i>R</i>)
	40	121	-	96	38 (R)
	40	90	1 (20)	96	44 (R)
	40	90	10 (20)	94	49 (<i>R</i>)
79a	40	2	-	21	6 (R)
	40	120	-	91	1 (S)
80a	40	2	-	18	10 (R)
	40	120	-	86	7 (S)
81	40	1	-	51	58 (<i>S</i>)
	40	142	-	98	33 (<i>S</i>)
82	40	2	-	62	64 (R)
	40	71	-	95	35 (R)
	40	75	1 (20)	97	39 (R)
	40	3	10 (20)	85	66 (R)
	40	75	10 (20)	99.6	47 (R)
83	40	1	-	14	14 (R)
	40	261	-	84	4 (S)
84	40	3	-	16	22 (R)
	40	313	-	93	2 (R)

Tabelle 3.13: turnover frequenzies der Katalysatorvorläufer

77, 78, 81 und 82 (40 °C, 95-100 % Umsatz).

Verbindung	<i>TOF</i> [10 ⁻⁴ s ⁻¹]	Verbindung	<i>TOF</i> [10 ⁻⁴ s ⁻¹]		
77	2.33	81	1.96	V:	$TOF = \frac{n_{Produkt}}{n_{Kat} t}$
78	3.91	82	3.70		Kut.

Die besten Ergebnisse liefern die Verbindungen 77, 78, 81 und 82. Dabei erzeugen 77 und 81 (Ligand 10) bevorzugt (S)-1-Phenylethanol mit bis zu 60 %ee. Der Einsatz von 78 und 82 führt bevorzugt zu (R)-1-Phenylethanol mit bis zu 66 %ee. Dieses ist erstaunlich, da 78 und 82 als Isomerengemische (T-4-R und T-4-S) vorliegen. Die turnover frequenzies (40 °C, 95-100 % Umsatz) der Verbindungen 77, 78, 81 und 82 wurden berechnet (Tabelle 3.13, Formel V). (Bestimmung der Umsätze und Enantiomerenüberschüsse durch chirale Gaschromatographie; Beispiele für Umsatz-Zeit-Diagramme im Anhang). Es fällt auf, dass die Verbindungen 77 und 81 mit Ligand 10 (S)-1-Phenylethanol und die Verbindungen 78 und 82 mit Ligand **20** (*R*)-1-Phenylethanol mit jeweils ähnlichen Enantiomerenüberschüssen erzeugen (obwohl es sich bei den Verbindungen 78 und 82 um Isomerengemische handelt). Beziehungen wurden für Kohlenhydrate zunächst von *Rajanbabu* Solche und Mitarbeitern^[38k] und im letzten Jahr von der Gruppe um *Boysen*^[48c] beschrieben.



Abbildung 3.39: Vergleich der Stereochemie von **10**, **20** und Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-L-glucopyranosid (**CCCX**).

Dabei wurde beobachtet, dass ein Pseudoenantiomer eines Kohlenhydratliganden anstatt des tatsächlichen Enantiomers das jeweils andere optische Isomer in einer Katalyse erzeugte. Im Fall von *Boysen* und Mitarbeitern handelte es sich beim Pseudo-Enantiomer um das C4-Epimere des Enantiomers (D-Gluco und D-Galacto).^[48c] Im Fall der Liganden **10**, dem Enantiomer, und **20**, dem Pseudo-Enantiomeren, handelt es sich um C2-Epimere; im Gegensatz zum tatsächlichen Enantiomeren von **10**, der Verbindung **CCCX** (Abbildung 3.39).

Dieses Konzept ermöglicht die Darstellung von Kohlenhydratliganden mit enantiomeren Eigenschaften ohne auf die meist kostspieligen, da in der Natur seltenen enantiomeren Kohlenhydrate zurückgreifen zu müssen. Den gleichen Effekt beobachteten *Ruffo* und Mitarbeiter bei der paladiumkatalysierten Desymmetrisierung von meso-Cyclopent-2-en-1,4diol unter Einsatz von 2,3-Diaminoglucose- und -mannosederivaten.^[74f]

Alle Verbindungen bis auf **66** sind in der Transferhydrierung aktiv. Es fällt auf, dass die Enantiomerenüberschüsse mit steigendem Umsatz fallen. Der Grund dafür könnte in der Zersetzung des Liganden begründet sein. Ein Zusatz von freiem Liganden wirkt diesem Effekt entgegen (**77**, **78**, **81** und **82** in Tabellen 3.11 und 3.12).





Tabelle 3.14:	vergleichbare Liganden und Vorläuferkomplexe in der Transferhydrierung von
	Acetophenon in 2-Propanol (Abbildung 3.40, Schema 1.35). ^[215a,c,e-g]

Ligand oder	Vorläufer-	Base,	Tempe-	Reaktions-	Ausbeute	Enantiomer,
Vorläufer-	komplex, [mol%]	[mol%]	ratur [°C]	dauer [h]	[%]	Überschuss
komplex,						[%ee]
[mol%]						
CCCXI , 1	-	KO <i>t</i> Bu, 2.5	55	21	97	(<i>R</i>), 6 ^[215a]
CCCXI , 1	-	KO <i>t</i> Bu, 5	55	21	97	(<i>S</i>), 14 ^[215a]
CCCXII, 1	-	KOH, 1	50	6	30	?, 60 ^[215c]
CCCXVI, 1	-	NaOH, 5	50	24	32	?, ^[215e]
CCCXVII, 1	-	NaOH, 5	50	24	35	?, < 5 ^[215f]
CCCXVIII, 1	-	NaOH, 5	50	24	34	?, < 5 ^[215f]
CCCXIXa, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	36	(<i>R</i>), 74 ^[215g]
CCCXXIXb, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	12	(<i>R</i>), 69 ^[215g]
CCCXXIXc, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	32	(<i>R</i>), 78 ^[215g]
CCCXXIXd, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	14	(<i>R</i>), 72 ^[215g]
CCCXXa, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	32	(<i>S</i>), 76 ^[215g]
CCCXXb , 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	14	(<i>S</i>), 70 ^[215g]
СССХХс , 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	30	(<i>S</i>), 80 ^[215g]
CCCXXd, 1	[RuCl ₂ (Cymol)] ₂ , 0.5	NaOH, 5	25	24	10	(<i>S</i>), 74 ^[215g]

Vorläufer-	Base, [mol%]	Temperatur	Reaktions-	Ausbeute [%]	Enantiomer,
komplex,		[°C]	dauer [h]		Überschuss
[mol%]					[%ee]
CCCXIII, 1	NaOOCH, 500	60	16	74	?, 29 ^[215d]
CCCXIV , 1	NaOOCH, 500	60	16	89	?, 17 ^[215d]
CCCXV , 1	NaOOCH, 500	60	16	82	?, 47 ^[215d]

Tabelle 3.15: vergleichbare Liganden und Vorläuferkomplexe in der Transferhydrierung vonAcetophenon in Wasser (Abbildung 3.39, Schema 1.36).

Die Ir^{III}-Vorläuferverbindung mit C₂-symmetrischen Diaminliganden und daher äquivalenten radialsymmetrischen (sek.) Aminogruppen sowie π -Liganden (n⁵-Pentamethylcyclopentadienyl) **CCCXI**^[215a] erzeugen beim Einsatz in der Transferhydrierung von Acetophenon wie die vergleichbaren Verbindungen 65 (Ir^{III}) und 66 (Rh^{III}) keine nennenswerten und stabilen Enantiomerenüberschüsse (Tabellen 3.11 und 3.14). Die Ru^{ll}-Verbindungen 67-69 mit zwei äquivalenten (prim.) Aminogruppen, aber nicht radialsymmetrischen π -Liganden (η^6 -p-Cymol, η^6 -1,2,3,4-Tetralin) liefern kaum bessere Ergebnisse (Tabelle 3.11), obwohl die Verbindung CCCXII^[215c] beim Einsatz in der Transferhydrierung von Acetophenon in 2-Propanol (Tabelle 3.14) und die Verbindungen **CCCXIII-CCCXV**^[215d] in der Transferhydrierung von Acetophenon in Wasser (Tabelle 3.15) trotz z. T. radialsymmetrischer Arenliganden deutliche Enantiomerenüberschüsse produzieren. Auch durch den Einsatz der Verbindungen **71** (Ir^{III}), **72** (Rh^{III}) und **76** (Ru^{II}), die neben Diaminliganden mit zwei ähnlichen (prim.) Aminogruppen einen radialsymmetrischen π -Liganden (η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl, η^6 -Benzol) tragen, wurden nur sehr geringe Enantiomerenüberschüsse erhalten. Größere Enantiomerenüberschüsse wurden im Fall der Komplexe (77, 78, 81, 82) mit den Liganden 10 und 20 lediglich durch den Einsatz von Vorläuferverbindungen mit nicht radialsymmetrischen π -Liganden (η^6 -p-Cymol, η^6 -1,2,3,4-Tetralin) erreicht (Tabellen 3.11, 3.12 und 3.14). Die Anordnung der Liganden 28 und 31 in

den Verbindungen **79a**, **80a**, **83** und **84**, die von den katalytisch aktiven Zentren am Ruthenium weg gerichtet ist, verringert deren Einfluss auf das Katalyseergebnis.

Während die Ru^{II}-Bisphosphinitverbindungen mit C2-symmetrischen, oxalatverbrückten Liganden **CCCXVI**, **CCCXVII** und **CCCXVIII** in der Transferhydrierung von Acetophenon auch keine markanten Enantiomerenüberschüsse erzeugen, wurden durch den Einsatz der C2symmetrischen, ethylendiaminverbrückten Liganden **CCCXIX** und **CCCXX** Überschüsse von bis zu 80 % erhalten (Tabelle 3.14). Hier ist allerdings von einem anderen Reaktionsmechanismus auszugehen als bei den Verbindungen **65-81** und **CCCXI-CCCXV** (Schemata 1.29, 1.31, 1.32).

Daher wird festgestellt, dass die Verbindungen **77**, **78**, **81** und **82** zusammen mit **CCIXCII** als Noyori-Typ-Komplexe mit primären Diaminliganden nach bestem Wissen die größten Enantiomerenüberschüsse in der Transferhydrierung von Acetophenon überhaupt erzielt haben.

Anhand der in den Abbildungen 3.23 (**74a**, **75**, **76**) und 3.38 (**78**) dargestellten Molekülstrukturen läßt sich der Aufbau der Verbindungen **77** und **81** (wie **76**), **79a** und **83** (wie **74a**), **82** (wie **78**) sowie **80a** und **84** (wie **75**) ableiten.

Daraus kann gefolgert werden, dass im Fall von Katalysatorvorläufern mit den Liganden **10** (D-Gluco, **77** und **81**) oder **20** (D-Manno, **78** und **82**) die seitlich zum π -Liganden des Zentralmetalls angeordneten Benzylidengruppen der Kohlenhydratliganden einen sterischen Einfluss auf das Katalyseergebnis ausüben oder durch π -stacking-Effekte die Anlagerung des Substrats beeinflussen.

Dagegen wirkt sich sowohl die im Fall von Katalysatorvorläufern mit dem Liganden **28** (D-Gulo, **79a** und **83**) vom π -Liganden des Zentralmetalls wegzeigende Benzylidengruppe, als auch die im Fall von Katalysatorvorläufern mit dem Liganden **31** (D-Talo, **80a** und **84**) an den π -Liganden des Zentralmetalls angelagerte Benzylidengruppe negativ auf das Katalyseergebnis aus.

Daher ist anzunehmen, dass im Fall der Katalysatorvorläufer **77**, **78**, **81** und **82** tatsächlich durch π -stacking-Effekte oder ähnliche Wechselwirkungen zwischen Ligand und Substrat der entscheidende Einfluss auf die Produktbildung während der Katalyse ausgeübt wird.

153

3.9 Arenruthenium(II)- und rhodium(III)-Komplexe 85-87 von Methyl-2-amino-4,6 *O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-toluolsulfonylamido-α-D-glucopyranosid (12) –
 Darstellung, Charakterisierung und Einsatz in der Transferhydrierung von
 Acetophenon

Um das Problem zweier möglicher aktiver Zentren am Katalysator zu umgehen, mussten die beiden Aminogruppen diskriminiert werden.^[118] Dazu wurde Methyl-2-amino-4,6-*O*benzyliden-2,3-dideoxy-3-toluolsulfonylamido- α -D-glucopyranosid (**12**) dargestellt. Diese Verbindung besitzt nur eine Aminfunktion und damit in entsprechenden Komplexen nur ein mögliches aktives Zentrum. Es wurden mit dem Liganden **12** folgende Verbindungen dargestellt:

Dichlorido- η^{1} -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)- η^{6} -(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)ruthenium(II) (**85**), Dichlorido- η^{6} -cymol- η^{1} -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)ruthenium(II) (**86**), Dichlorido- η^{1} -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)ruthenium(II) (**86**), Dichlorido- η^{1} -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)-pentamethyl- η^{5} -cyclopentadienylrhodium(III) (**87**), wobei **86** im Gegensatz zu **85** und **87** nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Die Verbindungen wurden durch Rühren des Liganden mit dem entsprechenden dimeren Komplexvorläufer erhalten (siehe Schema 3.9). Der Ligand bindet lediglich über die Aminogruppe an C2. Die Tosylamidgruppe an C3 müsste zu einer Tosylimidgruppe deprotoniert werden, um unter Chloridabstraktion den η^2 -2-Amin-3-tosylimid-Komplex zu erhalten. Diese Reaktion gelang nicht, da ein Einsatz von Basen zum Zerfall der Verbindung führte. Es existieren Hinweise aus der Arbeitsgruppe darauf, dass Komplexe dieses Typs unter thermischer Abgabe von Chlorwasserstoff zu der Zielverbindung umgesetzt werden können. Versuche dazu stehen noch aus.



Schema 3.9: Darstellung von 85, 86 und 87.



Abbildung 3.41: ¹H-NMR-Spektren von **85**, **86** und **87** (CDCl₃, 300 MHz).



^{5.9 5.8 5.7 5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8}

Abbildung 3.42: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **85**, **86** und **87** (CDCl₃, 300 MHz).



Abbildung 3.43: ¹³C-NMR-Spektrum von **85** (CD₂Cl₂, 75 MHz).

Die spezifischen Drehwerte ($[\alpha]^{25} \, {}^{\circ}C_{589 \text{ nm}}$) von **85**, **86** bzw. **87** betragen 13°, 14° bzw. 11°. In den Abbildungen 3.41 und 3.42 sind die ¹H-NMR-Spektren von **85**, **86** und **87** dargestellt. Abbildung 3.43 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum von **87**. Die Verschiebungen der Signale der Protonen von **85**, **86** und **87** H-1, H-3, H-5, H-6, H-7 und H-8 ähneln denen des freien Liganden. Bei allen Verbindungen ist das Signal von H-2 tieffeldverschoben. Im Fall von **87** ist zusätzlich H-4 tieffeldverschoben. Nur im ¹H-NMR-Spektrum von **86** ist das Signal des Amidprotons an N-3 eindeutig erkennbar. Alle übrigen Signale liegen in den erwarteten Bereichen.

Die Signale der Kohlenstoffatome des Liganden in Verbindung **87** entsprechen denen des freien Liganden. Die Verschiebung der Methyl-C-Atome des Cp*-Liganden liegt bei 9.0 ppm. Tabelle 3.16 zeigt die Ergebnisse des Einsatzes der Verbindungen **85**, **86** und **87** als Katalysatorvorläuferverbindungen in der Transferhydrierung von Acetophenon. Es wurden bei mäßiger Aktivität lediglich geringe Enantiomerenüberschüsse erreicht, obwohl das aktive Zentrum der Katalysatoren im Vergleich zu den Verbindungen mit zwei Aminogruppen **65-84** besser definiert ist. Die Verbindung **87** scheint sich unter den basischen Katalysebedingungen besonders schnell zu zersetzen.

Verbindung	Temperatur [°C]	Reaktionsdauer [h]	Umsatz [%]	ee [%]
85	40	2	33	32 (R)
	40	262	99	10 (<i>R</i>)
86	40	2	29	36 (<i>R</i>)
	40	334	89	6 (<i>R</i>)
87	40	2	12	5 (<i>S</i>)
	40	312	72	1 (<i>R</i>)

Tabelle 3.16:Einsatz der Verbindungen 85-87 als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischenTransferhydrierung von Acetophenon (Reaktionsbedingungen siehe Schema 3.8).

Im Vergleich mit durch die *Noyori*-Typ-Vorläuferkomplexe **CLXIV** (Schema 1.30), **CLXV** (Schema 1.31) und unter Einsatz der *Noyori*-Typ-Liganden **CLXX**, **CLXXI** und **CLXXII** (Abbildung 1.36, Tabelle 1.2) katalysierten Transferhydrierungen von Acetophenon wurden mit 32-36 %*ee* weitaus geringere Enantiomerenüberschüsse erhalten.

Dieses scheint am flachen Glucopyranosidring zu liegen, dessen Substituenten von katalytisch aktiven Zentrum des Komplexes eher wegzeigen. Zudem ist der größere Benzylidenrest auf der Seite der katalytisch inaktiven Tosylimidgruppe (*N*-3) angesiedelt, während benanchbart zur katalytisch aktiven Aminfunktion (*N*-2) lediglich der wesentlich kleinere Methylrest des Aglykons anzutreffen ist.

Außerdem fällt auf, dass mit stegendem Umsatz der Enantiomerenüberschuss stark abfällt. Dieses deutet auf einen Zerfall des Liganden hin.

3.10 *trans*-Bisphosphandichloridoruthenium(II)-Komplexe **88-96** von 2,3-Diaminoglykopyranosiden (**10**, **20**, **28**, **31**)

3.10.1 Darstellung und Charakterisierung

Es wurden nach dem Vorbild *Noyoris*^[135] *trans*-Bisphosphandichloridoruthenium(II)-Komplexe von den 2,3-Diaminoglykopyranosiden **10**, **20**, **28** und **31** dargestellt. Als Bisphosphanliganden wurden 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (**62**), (*R*)-2,2'-Bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin (**63**) und (*S*)-2,2'-Bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin (**64**) eingesetzt (siehe Schema 3.10).



Schema 3.10: Darstellung der Verbindungen 88-96.^[135]

Zunächst wurde der Bisphosphanligand in DMF bei 100 °C mit dem Dimer **48** umgesetzt, wobei der Benzolligand abgespalten wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das entsprechende 2,3-Diaminoglykopyranosid zugegeben und gerührt.^[135] Dabei entsteht der *trans*-Bisphosphandichloridoruthenium(II)-Komplex. Tabelle 3.17 zeigt die verschiedenen Verbindungen. Verbindung **89** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Verbindung	Bisphosphanligand	2,3-Diaminoglykopyranosid
88	62	10 (Glu)
89	63	10 (Glu)
90	64	10 (Glu)
91	63	20 (Man)
92	64	20 (Man)
93	63	28 (Gul)
94	64	28 (Gul)
95	63	31 (Tal)
96	64	31 (Tal)

Tabelle 3.17: Verbindungen **88-96**.



Abbildung 3.45: F-IR-Spektren der Verbindungen 93-96.

Die Abbildungen 3.44 und 3.45 zeigen die F-IR-Spektren der Verbindungen **88-96**. Es ist jeweils nur eine Ru-Cl-Bande identifizierbar. Dieses deutet auf eine *trans*-Konfiguration der Verbindungen hin. In Tabelle 3.18 sind die F-IR-Banden der Verbindungen zusammengestellt.

Varbindung	(D., N) [1/am]	u(Du Cl) [1/am]	$u(\mathbf{D} \cup \mathbf{D}) [1/\mathbf{cm}]$	weitere Signale
verbindung	V{RU-N} [1/CIII]		V{KU-P} [1/CIII]	[1/cm]
88	475, 444, 431	315	261, 251	550, 516, 504
89	480, 449, 438	296	260	534, 525, 514, 505
90	480, 449, 438	296	260	534, 525, 514, 505
91	480, 447, 434	295	253, 235	534, 526, 513, 505
92	479, 447, 436	298	257, 238	534, 525, 514, 505
93	479, 448, 434	297	227	533, 525, 515, 506
94	479, 447, 437	297	230	533, 525, 514, 505
95	479, 447, 435	297	233	533, 525, 514, 505
96	479, 448, 436	297	231	534, 525, 514, 505

Tabelle 3.18: F-IR-Banden der Verbindungen **88-96**.

Während die Ru-*N*-Banden aller Verbindungen sich kaum in ihrer Lage unterscheiden, sind die Lagen der Ru-P-Banden je nach 2,3-Diaminoglykopyranosidligand unterschiedlich. Die Ru-Cl-Banden der Verbindungen **89-96** sind in ihrer Lage gleich, nur die der Ru-Cl-Bande von **88** weicht ab (das Spektrum von **93** hat eine geringere Extinktion als die der restlichen Verbindungen; es konnte jedoch digital erfolgreich ausgewertet werden).^[216]

Die P-Atome der Verbindungen **89-96** zeigen in den ³¹P-NMR-Spektren (Anhang) jeweils zwei Signale im Bereich von 41.0 bis 47.0 ppm, die zum Teil zu einem Peak zusammenfallen. Die Signale der P-Atome von **88** liegen bei 50.6 und 48.6 ppm. Die geringe Verschiebungsdifferenz deutet auch auf eine *trans*-Konfiguration der Chloridoliganden hin.^[134] Die Abbildungen 3.46, 3.47, 3.49 und 3.50 zeigen die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **88-96**, die Abbildungen 3.48 und 3.51 die ¹³C-NMR-Spektren von **88** und **90-96**. Während die Verschiebungen der Signale der C-Atome in den ¹³C-NMR-Spektren denen der freien Liganden sehr ähnlich sind, zeigen die Verschiebungen der Signale der Protonen H-1, H-2, H-3 und H-4 Unterschiede zu den Verschiebungen der Signale der Protonen der freien Liganden. Bei **88-92** ist das Signal von H-1 hochfeld-, bei **95** und **96** tieffeldverschoben. Das Signal von H-4 ist bei **88-90** hochfeld- und bei **91-94** tieffeldverschoben. Die Signale der Protonen von H-2 und H-3 sind bei allen Verbindungen mehr oder weniger weit tieffeldverschoben. Die Verschiebungen der Signale der Protonen H-5, H-6, H-7 und H-8 ähneln denen der freien Liganden. Die Protonen der Aminogruppen sind in einem Bereich von 4.0 ppm bis 2.0 ppm zu finden. Alle übrigen Signale befinden sich in den erwarteten Bereichen.



Abbildung 3.46: ¹H-NMR-Spektren von **88-90** (CDCl₃, 400 MHz), **91** und **92** (CDCl₃, 300 MHz).



5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 Abbildung 3.47: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **88-90** (CDCl₃, 400 MHz), **91** und **92** (CDCl₃, 300 MHz).



Abbildung 3.48: ¹³C-NMR-Spektren von **88** und **90** (CDCl₃, 100 MHz), **91** und **92** (CDCl₃, 75 MHz).





5.7 5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5

Abbildung 3.50: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **93**, **94**, **95** und **96** (CDCl₃, 400 MHz).



3.10.2 *trans*-Bisphosphandichloridoruthenium(II)-Komplexe **88-96** als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon

Die dargestellten Verbindungen **88-96** wurden als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon eingesetzt (Reaktionsbedingungen siehe Schema 3.11). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3.19 eingetragen.

Tabelle 3.19:Einsatz der Verbindungen 88-96 als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischen Hydrierung
von Acetophenon (Reaktionsbedingungen siehe Schema 3.11).

Verbindung	Einsatz [mol‰]	Reaktionsdauer [h] Umsatz [%]		ee [%]
88	2	1	38	57 (<i>R</i>)
	2	40	99.98	54 (<i>R</i>)
	1	20	99.7	41 (<i>R</i>)
89	2	2	33	32 (S)
	2	49	81	17 (S)
90	1	1	14	77 (S)
	1	26	90	77 (<i>S</i>)
91	1	1	28	67 (S)
	1	25	97	78 (<i>S</i>)
92	1	2	31	43 (R)
	1	48	85	53 (<i>R</i>)
93	2	1	14	5 (S)
	2	44	63	10 (<i>S</i>)
94	2	2	21	32 (<i>R</i>)
	2	22	60	47 (<i>R</i>)
95	2	3	23	13 (S)
	2	48	60	18 (<i>S</i>)
96	2	1	15	44 (R)
	2	21	63	50 (<i>R</i>)

164



Schema 3.11: Hydrierung von Acetophenon.

Die Verbindung **88**, die den achiralen Bisphosphanliganden **62** und den 2,3-Diaminoglykopyranosidliganden **10** besitzt, erreicht Enantiomerenüberschüsse von bis zu 57 % und erzeugt bevorzugt (*R*)-1-Phenylethanol. Damit überholt diese Verbindung die Vorläufer **89**, **92**, **93**, **94**, **95** und **96** mehr oder weniger deutlich. Die Verbindungen **92** und **96** erzeugen (*R*)-1-Phenylethanol allerdings auch bei großen Umsätzen mit stabilen Enantiomerenüberschüssen von 53 % bzw. 50 %. Bessere Ergebnisse erzielen nur **90** und **91**. Diese erzeugen (*S*)-1-Phenylethanol mit bis zu 77 %*ee* und 78 %*ee*. Die Verbindungen **90** und **88** erzielen besonders stabile Enantiomerenüberschüsse auch bei großen Umsätzen. Die *turnover frequenzies* (30 °C, 90-100 % Umsatz) von **90** bzw. **91** wurden zu 0.0107 s⁻¹ bzw. 0.0111 s⁻¹ berechnet (Formel V, 3.8.2, S. 147).

Somit bilden Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (**28**) und Methyl-4,6-*O*benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**31**) ein *match-pair* mit (*S*)-2,2'bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin (**64**). Nur das Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (**20**) bildet ein *match-pair* mit (*R*)-2,2'bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin (**63**), obwohl der Komplex **92** mit den Liganden **20** und **64** keine schlechten Ergebnisse in der Hydrierung von Acetophenon liefert.

Diese Ergebnisse können sich mit denen durch den Einsatz der ersten Vorläuferverbindungen dieses Typs durch Noyori und Mitarbeiter wie transdichlorido{(15,25)-1,2-diphenylethylendiamin}{(S)-bis-2,2'-(di-p-tosylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin}ruthenium(II) ((R)-1-Phenylethanol mit 80 %ee; Schema 1.43) in der Hydrierung von Acetophenon erhaltenen durchaus messen.^[135a] Neuere Verbindungen wie CCVI und **CCVII** (Abbildung 1.40) erzeugen allerdings weitaus größere Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99 %.^[141]

3.11 Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe 97-111 von Diaminliganden

3.11.1 Darstellung und Eigenschaften von ungeladenen Dihalogenidokomplexen der Metalle der Gruppe 10 **97-104** und Diaminliganden (**10**, **28**, **58**, **59**)

Stickstoffhaltige Chelatliganden werden in Halogenidopalladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen entweder durch Lösen des Metallhalogenids im flüssigen Liganden^[217] oder durch Substitution gegen Halogenidoliganden an Tetrahalogenidometallaten in polarprotischem Milieu^[218] oder durch Substitution gegen schwache Liganden wie Nitrile^[219] oder Dimethylsulfoxid^{[218],[220]} eingeführt (siehe Schema 3.12).

a)

$$MCl_{2} + L L \longrightarrow \begin{pmatrix} L \\ M \\ Cl' \\ Cl'$$

Schema 3.12: Einführung eines Chelatliganden in Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe: (a) durch Lösen des Metallhalogenids im Liganden, (b) durch Substitution gegen Halogenidoliganden in polarprotischem Milieu, (c) durch Substitution gegen schwache Liganden (hier: Benzonitril).

Für die erste Variante wird entweder ein flüssiger oder ein sehr starker Ligand benötigt, da ansonsten die Reaktionstemperaturen zu groß werden. Die zweite Variante hat den Vorteil der Synthese direkt aus einem käuflichen oder leicht herstellbaren Salz. Der Nachteil ist die geringe Löslichkeit der Kaliumsalze in Alkoholen, so dass entweder auf die schlechter definierten Ammonium- oder Natriumsalze zurückgegriffen werden muss oder eine Alkohol-Wasser-Mischung als Lösungsmittel eingesetzt wird. Das entstehende Salz muss abgetrennt werden. Zudem sind die Reaktionstemperaturen in Alkoholen begrenzt.

Die dritte Variante bietet den Vorteil eines flüssigen und damit leicht abtrennbaren Nebenproduktes, des aus dem Komplex austretenden schwachen Liganden. Allerdings muss der Komplexvorläufer zunächst hergestellt werden. Im Fall des Einsatzes von Nitrilen als austretenden und Aminen als eintretende Liganden existiert zudem das Risiko, dass die Nitrile an die Amine addieren und Amidine bilden.^[221] Nach einigen gescheiterten aber auch zwei gelungenen Versuchen zur Darstellung von Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen von 2,3-Diaminoglykopyranosiden durch Austausch gegen schwache Liganden wurde daher ein neues Synthesekonzept entwickelt. Die Überschichtung einer organischen Lösung des Liganden mit einer wässrigen Lösung der gut definierten Kaliumsalze des entsprechenden Halogenidometallats führt zur Kristallisation des Produktes an der Phasengrenze beider Lösungen. Dadurch werden insbesondere von solchen Verbindungen Kristalle erhalten, die höchstens schwach löslich sind (siehe Schema 3.13).

$$K_{2}[MHal_{4}] (aq) + L L (DCM) \longrightarrow \begin{pmatrix} L \\ M \\ Cl \end{pmatrix}^{L} (s) + 2 KHal (aq)$$
$$M = Pd/Pt \qquad Hal = Cl^{-}, Br^{-}$$

Schema 3.13: Einführung eines Diaminochelatliganden in Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen durch Zwei-Phasen-Kristallisation.

Auf diese Weise wurde eine Reihe von ungeladenen Diaminhalogenidokomplexen synthetisiert. Diese und die durch Ligandenaustausch gegen Benzonitril dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 3.20 aufgeführt.

Wie erwartet handelt es sich bei den Komplexen von **58** und **59** um schwach, bei denen von **10** und **28** um fast nicht lösliche Verbindungen. Es konnten daher keine analytischen Verfahren angewendet werden, bei denen Lösungen eingesetzt werden. Eine Ausnahme bildet der Palladiumkomplex **103**. Dieser kristallisiert im Verhältnis 3/2 mit Dichlormethan und zeigt eine ausreichende Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln. Die Dichloridopalladium(II)-Komplexe sind orangefarben, die Bromidopalladium(II)-Komplexe rot. Alle konnten durch Einkristallstrukturanalyse untersucht werden. Die Platin(II)-Komplexe sind schwach gelb bis beige gefärbt, der Bromidoplatin(IV)-Komplex rot.

Tabelle 3.20:	Ungeladene Halogenidopalladium(II)- und Platin(II/IV)-Komplexe von 58, 59, 10 und
	28.

Methode	Diaminligand	Zentralmetall	Chlorido	Bromido	Iodido
Zwei-Phasen- Kristallisation	58	Pd(II)	100	98	
	59	Pd(II)	99	97	
	10	Pd(II)		103	
	28	Pt(II)	101		
	28	Pt(IV)		102	
Substitution gegen PhCN	10	Pd(II)		103	
	10	Pt(II)			104

 Tabelle 3.21:
 Valenzschwingungen der Metall-Halogenid-Bindung (Spektren im Anhang).

Verbindung	Zentralmetall	Halogenid	v_{as} (M-Hal) [cm ⁻¹]	v_s (M-Hal) [cm ⁻¹]
99	Pd(II)	Chlorid	338	-
100	Pd(II)	Chlorid	338	-
101	Pt(II)	Chlorid	336	321
97	Pd(II)	Bromid	217	-
98	Pd(II)	Bromid	218	-
103	Pd(II)	Bromid	230	-
102	Pt(IV)	Bromid	233	-
104	Pt(II)	lodid	186, 72	-

In die Tabelle 3.21 sind die Wellenzahlen der Valenzschwingungen der Metall-Halogenid-Bindungen der dargestellten Verbindungen eingetragen. Die Werte entsprechen denen vergleichbarer Verbindungen.^[222] Es konnten meistens nur die asymmetrischen Valenzschwingungen in den F-IR-Spektren identifiziert werden. Bei **102** liegt die asymmetrische Schwingung der trans-ständigen Bromidoliganden bei 72 cm⁻¹.^[225a]

In Abbildung 3.52 ist das ¹H-NMR-Spektrum (Aceton d-6, 300 MHz) von **103** dargestellt. Die Signale der Protonen H-1, H-5, H-6, H-7 und H-8 liegen im erwarteten Verschiebungsbereich. Dagegen zeigen die Signale von H-2, H-3 und H-4 eine Tieffeldverschiebung.

Die Signale der Aminprotonen spalten wie erwartet auf in einem Bereich von 5.0-4.0 ppm. Die Zuordnung ist in diesem Fall nicht möglich, da die zweidimensionalen Spektren keine Kopplungen der Protonen H-2 und H-3 zu den Aminprotonen enthalten.



Abbildung 3.52: ¹H-NMR-Spektrum von **103** (Aceton-d6, 300 MHz).

Von dieser Verbindung konnte durch Einkristallstrukturanalyse die Molekülstruktur aufgeklärt werden. Das Molekül kristallisiert im Verhältnis 3/2 mit Dichlormethan. Der spezifische Drehwert ($[\alpha]^{25 \, {}^{\circ}C}_{589 \, nm}$, DCM) von **103** beträgt 37°.

Abbildung 3.53 zeigt die Molekülstruktur von Verbindung **103**; die erste eines *cis*-Dibromidopalladiumkomplexes eines Diaminokohlenhydrates. Diese kristallisiert in der Raumgruppe P43212. Zwei Moleküle bilden im Kristall ein Dimer, in dem die Bromidoliganden zu den N-Protonen Wasserstoffbrücken ausbilden (Abbildung 3.54). Der Diederwinkel (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N*) des Palladozyklus beträgt 54.72(27)°. Alle Werte wie Abstände und Winkel werden in Tabelle 3.22 mit denen der ebenfalls kristallisierten Verbindungen **97-100** verglichen. Da der Datensatz von **99** nicht vollständig ist, sind dessen vorgestellte Werte entsprechend fehlerbehaftet.



Abbildung 3.53: Molekülstruktur von **103**, P43212, *R*1 = 0.0298; cokristallisiertes Dichlormethan



und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Abbildung 3.54: Dimerstruktur von **103**, P43212, *R*1 = 0.0298; cokristallisiertes Dichlormethan und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

170

 Tabelle 3.22:
 Daten der Molekülstrukturen der Verbindungen 97-100, sowie 103.

Verbindung	97	98	99	100	103
Halogenidoligand	Br	Br	Cl	Cl	Br
Raumgruppe	C121	C121	C121	C121	P43212
R1	0.0215	0.024	0.060	0.0219	0.0298
Abstand Pd-N-2 [pm]	207.3(2)	207.3(3)	206.6(13)	207.9(2)	206.2(2)
Abstand Pd-N-3 [pm]	207.4(2)	207.5(3)	207.2(15)	206.8(2)	203.9(2)
Diederwinkel Palladozyklus [°]	63.6(3)	62.93(51)	65.8(21)	63.92(36)	54.72(27)
Abstand Pd-Hal (<i>trans-N</i> -2) [pm]	242.55(3)	242.92(5)	230.8(5)	230.29(8)	242.10(3)
Abstand Pd-Hal (<i>trans-N</i> -3) [pm]	242.81(3)	242.81(5)	231.9(5)	230.22(8)	242.46(4)
Winkel Hal-Pd-Hal [°]	94.81(1)	94.79(2)	94.72(18)	95.07(3)	96.24(1)
Intermolekulare Abstände <i>N</i> -Hal [pm]	334.1(4) 351.6(4)	333.7(2) 351.4(2)	341.5(13) 324.2(14)	339.3(3) 320.6(3)	353.5(2) 338.0(3) 361.2(2) 348.9(3)

Die intermolekularen *N*-Hal-Abstände im Bereich von 320-360 pm deuten auf das Vorliegen von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall hin. Diese Wasserstoffbrücken sind eine mögliche Erklärung für die schlechte Löslichkeit dieser Verbindungsklasse.

3.11.2 Darstellung und Eigenschaften von Allylkomplexen der Metalle der Gruppe 10 **105-109** und Diaminliganden (**58**, **10**, **28**, **31**)

Eine Variante, um Katalysatorvorläufer aus Dihalogenidodiaminpalladium(II)- und Platin(II)-Komplexen zu erhalten, ist, die Halogenidoliganden gegen Allylliganden auszutauschen. Zur Halogenidabstraktion wurde Silbertetrafluoridoborat eingesetzt (siehe Schema 3.14a). Die in situ vorliegenden Diaminpalladium(II)- und Platin(II)-Komplexe sind allerdings sehr reaktiv, insbesondere die Diaminplatin(II)-Komplexe. Mit Allyltri-*n*-butylzinn verläuft die Reaktion bei Raumtemperatur in wenigen Minuten und es werden Nebenprodukte beobachtet.^[223a]



Schema 3.14: (a) Austausch von Halogenidoliganden an Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen gegen Allyl; (b) Einführung eines Diaminliganden an Allylpalladium(II)- und Platin(II)-Komplexen durch Chloridabspaltung.

Nach der beschriebenen Methode wurde die Verbindung **98** zu **105**, **103** zu **106** und **101** zur Verbindung **107** umgesetzt. Leider ließ sich das entstehende Tri-*n*-butylzinntetrafluoridoborat nicht vollständig abtrennen. Durch eine säulenchromatographische Trennung (Kieselgel 60) des Reaktionsgemisches an Luft wurden Fraktionen isoliert, die die Zielprodukte, aber auch Verunreinigungen enthielten. Aus diesen Fraktionen wurden die Molekülpeaks der Zielverbindungen durch hochaufgelöste ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen (**105**, **106**); im Fall der Platinverbindung **107** konnte der Molekülpeak nicht identifiziert werden. Von der Verbindung **105** konnte auch ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen werden (Abbildungen 3.55 und 3.56). Um die reinen Allyldiaminpalladium(II)-Komplexe zu erhalten, wurden diese direkt aus den Liganden und Bis[allylchloridopalladium(II)] (**60**) dargestellt (**108** und **109**; Schema 3.14b).





Es wurde wiederum Silbertetrafluoridoborat zur Chloridabstraktion eingesetzt. Die so erhaltenen Verbindungen η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dgulopyranosid)palladium(II)tetrafluoridoborat (**108**) und η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid)palladium(II)tetrafluoridoborat (**109**) wurden vollständig charakterisiert.

Der Spezifische Drehwert ($[\alpha]^{25} \, {}^{\circ C}_{589 \text{ nm}}$, DCM) von **108** beträgt 7°, der von **109** beträgt 88°. Damit weicht der Wert für **108** von dem des freien Liganden **28** (85°) ab, während der von **109** dem des freien Liganden **31** (82°) sehr ähnlich ist.

Die Abbildungen 3.55 und 3.56 zeigen die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **105**, **108** und **109**. Das Signal von H-8 der Verbindung **105** hat eine Verschiebung von 5.47 ppm, die Signale der Protonen von H-7 liegen bei 4.42 und 3.06 ppm. Dagegen liegen die Signale von H-14 der Verbindungen **108** und **109** bei 5.12 und 5.04 ppm. Die Signale von H-13 zeigen bei den Verbindungen **108** bzw. **109** eine Verschiebung von 3.90 und 2.69 bzw. 3.79, 2.56 und 2.19 ppm. Die Signale von H-1, H-5, H-6a, H-6b, H-7 und H-8 liegen bei beiden Verbindungen im erwarteten Verschiebungsbereich, während die von H-2, H-3 und H-4 tieffeldverschoben sind. Bei Verbindung **105** sind die Signale der Aminprotonen im Bereich zwischen 1.7 und 0.7 ppm aufgespalten. Die Signale der Aminprotonen der Verbindungen **108** und **109** konnten im ¹H-NMR-Spektrum nicht identifiziert werden.

Die ¹³C-NMR-Spektren (Abbildung 3.57) der Verbindungen **108** und **109** zeigen eine große Ähnlichkeit im Verschiebungsmuster. Lediglich die Verschiebung des Signals von C5 variiert stark. Die Signale von C14 liegen bei 114.2 und 113.3 ppm; die von C13 bei 58.5, 57.3 und 57.2 ppm. Die Daten der Verschiebungen der Allyl-Protonen und Kohlenstoffatome sind in Tabelle 3.23 zusammengefasst. Diese stimmen mit denen in der Literatur überein.^{[223],[224]}

Verbindung	δ (H14) [ppm]	δ (H13) [ppm]	δ (C14) [ppm]	δ (C13) [ppm]
105	5.47	4.42, 3.06	-	-
108	5.12	3.90, 2.69	114.2	58.5
109	5.04	3.79, 2.56, 2.19	113.3	57.3, 57.2

Tabelle 3.23: Verschiebungen der Allyl-Protonen und Kohlenstoffatome (CDCl₃, 300 MHz).^{[223],[224]}

Von den Verbindungen **108** und **109** wurden UV/Vis-Spektren in Totalreflexion aufgenommen. Für beide Verbindungen wurde je ein Maximum bei 250 nm und eines bei etwa 290 nm gefunden (Abbildung 3.58). Vergleichbare Maxima, insbesondere bei 250 nm, wurden auch bei ähnlichen Verbindungen gefunden.^[224a,b] Dabei könnte es sich um Metall-Ligand-charge-transfer-Banden handeln.^[224c-e]



Abbildung 3.58: UV/Vis-Spektren von **108** und **109** (Totalreflexion).

In den IR-Spektren besitzen beide Verbindungen Signale der Valenzschwingungen der konjugierten Doppelbindung des Allyls bei 1455 bzw. 1454 sowie um 1050 Wellenzahlen (Abbildungen 3.59 und 3.60). Vergleichbare Signale wurde auch bei ähnlichen Verbindungen gefunden.^[224b]

Im fernen Intrarot zeigen **108** bzw. **109** die Signale der Allyl-Deformationsschwingung bei 559 bzw. 563 Wellenzahlen (Abbildungen 3.59 und 3.60). Alle weiteren Signale sind in Tabelle 3.24 eingetragen. Die Zuordnung erfolgte nach *Adams*.^[225a]

Verbindung	108	109
δ{CCC} [1/cm]	559	563
v{Pd-N} [1/cm]	520, 506	520, 508
v{Pd-C} [1/cm]	452, 442, 385, 373	461, 430, 403, 368
weitere Signale [1/cm]	337, 313, 233, 155	328, 227, 171

Tabelle 3.24: F-IR-Signale von **108** und **109** (PE).^[225a]



Abbildung 3.59: IR und F-IR-Spektren von 108.



Abbildung 3.60: IR und F-IR-Spektren von **109**.

Abbildung 3.61 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung **108**; die erste eines Allylpalladiumkomplexes eines Diaminokohlenhydrates. Diese kristallisiert in der Raumgruppe *C*2. Der Allylligand ist zu einem geringen Prozentsatz fehlgeordnet. Dieses hat zur Folge, dass sich die C-C-Abstände der Allylgruppe stark unterscheiden. Daher können die Strukturdaten der Allylgruppe nicht diskutiert werden. Die Palladium-N-Abstände liegen bei 213.7(4) pm (*N*-2) und 210.9(3) (*N*-3) pm. Der Diederwinkel des Palladazyklus (Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N*) beträgt 46.35(42)°.



Abbildung 3.61: Molekülstruktur von **108**, *C*2, *R*1 = 0.0443; das Gegenion Tetrafluoridoborat und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Monokationische Platin(II)-Chelatkomplexe sind als strukturverwandte Verbindungen der Metabolite von Platin(II)-Antitumorreagenzien in den Fokus des Interesses gerückt und gelten als pharmakologische Alternative zu ihren ungeladenen Verwandten.^[152a] Außerdem haben Verbindungen dieses Typs mit einem bidentaten Chelat- und einem monodentaten Liganden die Fähigkeit den monodentaten, ungeladenen Liganden auszutauschen und damit an dieser Koordinationsstelle ein Substrat für katalytische Reaktionen zu binden. Im Gegensatz zu anderen Platin(II)-Katalysatorvorläuferverbindungen ist die katalytisch aktive Koordinationsstelle bereits definiert, insofern von einem additiven Austausch der monodentaten Liganden ausgegangen wird.^[152b-d] Als Vorläuferkomplexe bieten sich die Monoalkenkomplexe der Platin(II)-Halogenide an, die leicht aus den Alkenen und entsprechenden Platinsalzen erhalten werden können (Schema 3.15).^[224f]

$$[PtCl_2(C_2H_4)]_2 + N N \xrightarrow{AgA}_{-AgCl} N \xrightarrow{N}_{Pt} N = 28, 31$$

Schema 3.15: Einführung eines Diaminliganden an Alkenplatin(II)-Komplexen durch Chloridabspaltung.

Nach diesem Konzept wurden Chlorido- η^2 -cycloocten(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)platin(II) (**110**) und Chlorido- η^2 -cycloocten(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid)platin(II) (**111**) dargestellt. Die Verbindung **110** konnte im Gegensatz zu Verbindung **111** nicht analysenrein erhalten werden (Diethylether); jedoch wurden beide durch HR-ESI-Spektrometrie nachgewiesen. Den ¹H-NMR-Daten zufolge handelt es sich bei beiden Verbindungen um Isomerengemische (Abbildung 3.62). Nicht alle Signale konnten zugeordnet werden, da die Signalsätze der Isomere insbesondere bei **111** schwer zu unterscheiden sind (Abbildungen 3.63 und 3.64).

Nur bei **110** konnten die Signale des häufiger vorliegenden Isomers aufgeklärt werden. Die Verschiebungen der Alken-Protonen ensprechen denen ähnlicher Verbindungen.^{[152],[224f]}

In Abbildungen 3.65 und 3.66 sind die ¹³C-NMR-Spektren von **110** und **111** dargestellt. Daraus geht hervor, dass beide Verbindungen jeweils als zwei Isomere vorliegen; im Fall von **111** etwa im Verhältnis 1/1, in Fall von **110** etwa im Verhältnis 2/1. Daher wurden nur bei **110** die ¹H- und ¹³C-Signalsätze miteinander verknüpft. Auch hier konnten nicht alle Signale zugeordnet werden; insbesondere die Signale der Atome C2 und C3 sind schwer auseinander zu halten, da die Signale deren Protonen eng beieinander liegen. Es war nicht möglich die NMR-Signalsätze den einzelnen Isomeren zuzuordnen.

Die Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glykopyranoside haben in quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen einen zu geringen sterischen Einfluss auf die restlichen Liganden. Daher ist es auch trotz dieses Synthesekonzeptes nicht gelungen, isomerenreine Verbindungen zu erhalten. Abbildung 3.62 zeigt die Isomere der Verbindungen **110** und **111**. Der sterische Einfluss des Liganden könnte durch die Umwandlung der primären Aminogruppen in sekundäre Amine oder Imine erhöht werden. Zudem sollte an den Reaktionsbedingungen gearbeitet werden. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung von Komplexvorläufern mit Bromido- oder Iodido- statt Chloridoliganden.

[*SP*-4-2]-**110**

[SP-4-3]-**110**

••OMe

NH-





Abbildung 3.62: Isomere von 110 und 111.



und **111** (THF-d8, 300 MHz).



182
Abbildung 3.67 zeigt die UV/Vis-Spektren von **110** und **111**. Verbindung **110** zeigt ein Maximum bei 255 nm und eines bei etwa 300 nm, Verbindung **111** eines bei 253 nm. Diese sind denen der Edukte ähnlich,^[224f] wobei es sich wahrscheinlich um Metall-Ligand-charge-transfer-Banden handelt.^[224g,h]



Abbildung 3.67: UV/Vis-Spektren von **110** und **111** (Totalreflexion).

In den IR-Spektren besitzen beide Verbindungen Signale der Valenzschwingungen der Cycloocten-Doppelbindung bei 1471 und 1453 Wellenzahlen (Abbildungen 3.68 und 3.69). Im fernen Intrarot zeigen **110** bzw. **111** die Signale der Platin-Chlor-Schwingung bei 338 bzw. 343 und 339 Wellenzahlen (Abbildungen 3.68 und 3.69). Alle weiteren Signale sind in Tabelle 3.25 eingetragen.^{[222],[225a]}

Tabelle 3.25: F-IR-Signale von **110** und **111** (PE).^{[222],[225a]}

Verbindung	110	111
v{Pt-N} [1/cm]	564	570
v{Pt-C} [1/cm]	521, 493	520, 446
v{Pt-Cl} [1/cm]	338 (breit)	343, 339
weitere Signale [1/cm]	236	178







Abbildung 3.69: IR und F-IR-Spektren von 111.



Abbildung 3.70: Molekülstruktur von [*SP*-4-2]-**111**, *P*2(1), *R*1 = 0.0372; links: Blickwinkel auf den Cycloocten-liganden; rechts: Blickwinkel auf den Kohlenhydratliganden (**31**); die zweite Lage der Pt-Cl-Einheit, das Gegenion Tetrafluoridoborat und Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Es konnten von Komplex 111 Kristalle erhalten werden, die mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht wurden (Abbildung 3.70). Das [SP-4-2]-111 kristallisiert in zwei Lagen im Verhältnis 1:1 in der Raumgruppe P2(1), wobei nur die beiden Lagen der Pt-Cl-Einheit identifiziert werden konnten. Entsprechend liegt bei den organischen Liganden eine Fehlordnung vor, die nicht berücksichtigt wurde. Dies ist auch an den Schwingungsellipsoiden der Ligandenatome erkennbar. Daher konnten die Strukturdaten der Liganden nicht diskutiert werden. Die Pt-Cl-Abstände betragen 225.5(7) pm und 230.1(8) pm.

3.12 [SPY-5-14]-Dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienylkomplexe der Metalle der Gruppe 6
 112-114 und 2,3-Diaminoglykopyranosiden (10 und 28)

3.12.1 Darstellung und Eigenschaften

Es wurden [*SPY*-5-14]-Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienylkomplexe von Molybdän(II) und Wolfram(II) mit 2,3-Diaminoglykopyranosiden als Liganden dargestellt (Schema 3.16).^{[162],[163]} Die Verbindungen lassen sich aus sauerstofffreiem Wasser umkristallisieren.



Schema 3.16: Darstellung der Verbindungen **112a**, **113** und **114** durch Chloridabspaltung.

[*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵-cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)molybdän(II)hexafluoridophosphat (**112a**) ist ein roter Feststoff, [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵-cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)wolfram(II)hexafluoridophosphat (**113**) und [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵-cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-α-D-gulopyranosid)wolfram(II)hexafluoridophosphat (**114**) sind orangefarben. Die Wolframverbindungen zeigen eine größere Wasserlöslichkeit.

In Abbildung 3.72 und 3.73 sind die ¹H-NMR-Spektren von **112a** und **113** dargestellt. Abgesehen von der Verschiebung der Amin- und Cp-Protonen zeigen beide Verbindungen das gleiche Verschiebungsmuster. Die Verschiebung der Signale aller Protonen bis auf H-3 und H-4 entspricht in etwa der des freien Liganden, die der Signale von H-3 sind hochfeld-, die von H-4 tieffeldverschoben. Die Aufspaltung der Signale der Aminprotonen H-N-2 ist gering, die von H-N-3 beträgt bei beiden Verbindungen etwa 1.8 ppm.

Die ¹³C-NMR-Spektren von **112a** und **113** (Abbildung 3.74) sind fast identisch, lediglich die Verschiebungen der Signale von C2, C3 und C13 unterscheiden sich leicht. Die Verschiebungen der Signale fast aller Kohlenstoffe entsprechen denen des freien Liganden, nur die Signale von C2 und C3 sind etwas tieffeldverschoben. Die Signale der Carbonyl-kohlenstoffe dieser Verbindungen haben eine Verschiebung zwischen 260 und 245 ppm (siehe Abbildung 3.71). Bei **113** liegt womöglich ein zweites Isomer vor (Abbildung 3.81 ff).



Abbildung 3.71: Ausschnitt aus den ¹³C-NMR-Spektren von **112a** und **113** (THF-d8, 100 MHz).



7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2

Abbildung 3.72: ¹H-NMR-Spektren von **112a** und **113** (THF-d8, 400 MHz).



^{5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3}

Abbildung 3.73: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren von **112** und **113** (THF-d8, 400 MHz).



Abbildungen 3.76 und 3.77 zeigen das ¹H-NMR-Spektrum von [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^{5} cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)-

wolfram(II)hexafluorophosphat (**114**). Es handelt sich bei der Verbindung um ein Isomerengemisch im Verhältnis 3/2. Die Verschiebungen der Signale aller Protonen liegen in den erwarteten Bereichen. Allerdings sind die Unterschiede in den Verschiebungen gleicher Protonen der beiden Isomere auffällig. Selbst die Signale der Protonen H-5, die weit von den koordinierenden Gruppen des Liganden entfernt sind, zeigen eine Verschiebungsdifferenz von 0.15 ppm. Die Verschiebungen der Aminprotonen und deren Aufspaltung sind für beide Isomere unterschiedlich. Die Verschiebungsdifferenz benachbarter Protonen variiert von 0.3 bis 1.4 ppm.

das ¹³C-NMR-Spektrum von **114** dargestellt. Die Verschiebungsmuster der Kohlenstoffatome beider Isomere sind gleich; die Verschie-

In Abbildung 3.78 ist

bungsdifferenzen



Abbildung 3.75: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **114** (THF-d8, 400 MHz).

gleicher Kohlenstoffatome gering. Die größten Verschiebungsunterschiede zeigen jeweils die beiden C3 und C5 mit ca. 1 ppm. Abbildung 3.75 gibt einen Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **114** wieder, in dem die Verschiebungen der Signale der Carbonylkohlenstoffatome liegen. Es sind wie erwartet vier verschiedene Signale erkennbar.

In Abbildung 3.79 sind bei 183 und 323 K gemessene ¹H-NMR-Spektren von **114** dargestellt. Lediglich die Verschiebung der Signale der Aminprotonen ist deutlich temperaturabhängig. Die Stereoisomere von **114** befinden sich demzufolge nicht in einer Gleichgewichtsreaktion. Das Verhältnis ist temperaturstabil.

Die Zuordnung der Isomere **114a** und **114b** erfolgte mittels NOESY-NMR-Spektren und der berechneten Molekülstrukturen der Isomere (berechnet als Mo-Komplexe mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Neben gruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198] Auf diese Weise konnten die Protonen an den Cp-Liganden und Kohlenhydratringprotonen durch Kopplung miteinander identifiziert werden, die einander räumlich zugewandt sind (Abbildung 3.80). Zur Vereinfachung wurden die













Strukturen mit Molybdän(II)- statt Wolfram(II)-Zentren berechnet (**114a**_{Mo} und **114b**_{Mo}). Der Energieunterschied der Isomere beträgt 0.4 kJ/mol, was in etwa den experimentellen Befunden der Isomerenbildung (Verhältnis 3/2) entspricht. Nach der Formel der freien Enthalpie (Formel VI) entspricht dieser Energieunterschied einem Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung des Faktors 1.2, wodurch ein Isomerenverhältnis von 6/5 zu erwarten wäre.



Abbildung 3.80: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen mit besonderer Berücksichtigung der in den NOESY-NMR-Spektren koppelnden Protonen von **114a**_{Mo} und **114b**_{Mo} (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.



Abbildung 3.81: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)molybdän(II)-Kationen **112a** und **112b** (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

VI: $\Delta G = -RT \ln K$

DFT-Rechnungen (Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df)^[198] der Energien der optimierten Strukturen **112a** und **112b** (Abbildung 3.81) zeigen, dass es sich bei der dargestellten Verbindung **112a** (und damit vermutlich auch bei **113**) um das in der Abbildung angegebene Konfigurationsisomer (**112a**) handelt. Das Molybdän(II)-Komplex-Kation **112a** ist energetisch um 5 kJ/mol günstiger als **112b**. Nach der Formel der freien Enthalpie (Formel VI) entspricht dieses einem Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung des Faktors 7. Möglicherweise ist das Isomer **112b** bei der Aufarbeitung verlorengegangen.

Tabelle 3.26 gibt die Wellenzahlen der CO-Schwingungen von **112a** und **114** wieder. Die IR-Daten stimmen mit der angenommenen quadratisch-pyramidalen Struktur der Verbindungen überein (Spektren im Anhang).^[162d]

Tabelle 3.26:	Wellenzahlen der	CO-Schwingungen von 1	112a und 114 (Spektren i	m Anhang).
---------------	------------------	-----------------------	--	------------

Verbindung	v{CO} [cm ⁻¹]			
112a	1976	1877		
114	1949	1858	1823	1808



Abbildung 3.82: Molekülstruktur von **114a**, P2(1), R1 = 0.0391; das Gegenion Hexafluoridophosphat und die Wasserstoffatome wurden weggelassen.



Abbildung 3.83: UV/Vis-Spektrum von 112a (THF, 10.0 mg/mL).



Abbildung 3.84: UV/Vis-Spektren von 112a.



Abbildung 3.85: UV/Vis-Spektren von 112a und 114 (Totalreflexion).

Alle Verbindungen wurden rein erhalten und vollständig charakterisiert. Von **114a** konnten Einkristalle erhalten und mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abbildung 3.82). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe *P*2(1). Aufgrund technischer Probleme ist der Datensatz fehlerhaft und die Strukturdaten nicht diskutabel.

Von der Verbindung **112a** wurden UV/Vis- und CD-Spektren aufgenommen. Es wurden Maxima bei etwa 360 nm ($\varepsilon \approx 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, THF), bei 440 nm ($\varepsilon = 408 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, THF) und bei etwa 500 nm ($\varepsilon \approx 275 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, THF) identifiziert (Abbildung 3.83). Bei der Messung in Totalreflexion wurden Maxima bei etwa 500, bei 434, 319 und 255 nm gefunden. Die Messungen in Lösung und in Totalreflexion sind in Abbildung 3.84 zusammen dargestellt

Von der Wolframverbindung **114** wurden UV-Spektren in Totalreflexion aufgenommen. Bei der Messung wurden Maxima bei 480, 434, 304 und 252 nm gefunden. Die UV-Spektren der Messungen in Totalreflexion der Molybdänverbindung **112a** und der Wolframverbindung **114** sind in Abbildung 3.85 zusammen dargestellt. Die Spektren sind mit denen ähnlicher Verbindungen vergleichbar. Aufgrund der gleichmäßig geringen Intensitäten der Banden scheint es sich bei allen um d-d-Übergänge zu handeln.^[162c,d]

3.12.2 Chiroptische Messungen

Lichtwellen, die sich durch Materie bewegen, wechselwirken mit dieser. Eine Folge dieser Wechselwirkungen ist, dass sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Lichtwellen verändert. Ohne Wechselwirkung ist die Lichtgeschwindigkeit c maximal und wird als Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 bezeichnet. Beim Durchgang durch Materie nimmt die Lichtgeschwindigkeit c ab. Das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeiten

VII:
$$n = \frac{c_0}{c}$$

wird als Brechungsindex *n* bezeichnet und ist eines der grundlegenden Merkmale zur physikalischen Charakterisierung von Substanzen.

Linearpolarisiertes Licht, also Licht, das nur in einer Ebene schwingt, kann durch die zwei circularpolarisierten Komponenten $\xrightarrow{E_l}$ und $\xrightarrow{E_r}$ beschrieben werden (Abbildung 3.86). Beim Durchschreiten eines chiralen Mediums kann eine dieser Komponenten stärker mit Materie wechselwirken als sein Gegenpart, was zur Folge hat, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten c₁ und c_r unterschiedlich werden. Hieraus folgt:

VIII:
$$c_l \neq c_r$$
 bzw. $n_l \neq n_r$

Die unterschiedlichen Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten führen zu einer Phasenverschiebung, was zu einer Rotation α des Lichtvektors führt. Diese optische Rotation ist selbstverständlich von der Wellenlänge abhängig und bildet die Grundlage der optischen Rotationsdispersion (ORD). Die beiden Komponenten können auch unterschiedlich stark in einem chiralen Medium absorbiert werden, wodurch sich der Betrag des entsprechenden Vektors verringert. Dies führt dazu, dass der vorher linear schwingende Lichtvektor \overrightarrow{E} nun eine Ellipse beschreibt (Abbildung 3.86). In einem solchen Fall sind die beiden Komponenten des molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten (ε_{I} und ε_{r}) nicht mehr gleich, und es wird der Circulardichroismus (CD) folgendermaßen erhalten:

IX:
$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{l} - \varepsilon_{r}$$

In einem optisch aktiven Medium können die Absorptionen für die rechts und links circularpolarisierten Komponenten des Lichtvektors (A_1 und A_r) gemessen werden. Sie sind nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz proportional zum Circulardichroismus (c: Stoffmengenkonzentration [mol L⁻¹]; s: Weglänge [cm]; ε [cm² mol⁻¹]):

X:
$$\Delta \varepsilon = \frac{1}{cs} \Delta A = \frac{1}{cs} \Delta (A_l - A_r)$$

Als Folge davon erzeugt der Circulardichroismus einen weiteren Effekt, die "Elliptizität". Diese beschreibt die Form der Ellipse durch den Winkel ψ (Abbildung 3.86), der proportional zu ΔA ist:

XI:
$$\psi = 33^{\circ} \Delta A$$

Die spezifische Elliptizität ergibt sich aus (ρ : Massenkonzentration [g cm⁻³]; *I*: Weglänge [dm]):

XII:
$$|\psi| = \frac{\psi}{\rho l}$$

Aus dieser wird die molare Elliptizität erhalten (M: Molekulargewicht [g mol⁻¹]):

XIII:
$$|\Theta| = \frac{|\psi|M}{100}$$

Wenn die Werte für ψ sehr klein sind, was bei flüssigen Medien fast immer zutrifft, kann die molare Elliptizität auch durch folgende Näherung berechnet werden:^{[172b],[225b]}

XIV:
$$|\Theta| = 3300^{\circ} \Delta \epsilon$$



Abbildung 3.86: Linear polarisiertes Licht kann durch zwei circularpolarisierte Komponenten beschrieben werden (a). Wird eine der Komponenten abgeschwächt, wird elliptischpolarisiertes Licht erhalten (b). Der Winkel ψ, die Elliptizität, ist proportional zum Circulardichroismus (c).^{[172b],[225b]}



Abbildung 3.87: CD-Spektrum von 112a (360-650 nm, 10.0 g/L, THF).

Die Abbildungen 3.87 und 3.88 zeigen den Circulardichroismus der Verbindung **112a** zwischen 260 und 650 nm. Die Verbindung zeigt drei schwache positive Cottoneffekt bei $\lambda = 601(+)$ nm, $\lambda = 468(+)$ nm und $\lambda = 443(+)$ nm sowie einen schwachen negativen Cottoneffekt bei $\lambda = 489(-)$ nm und einen starken negativen Cottoneffekt bei $\lambda = 369(-)$ nm. Damit zeigen die Banden bei 369 nm und 443 nm Ähnlichkeiten mit den CD-Spektren strukturell vergleichbarer Komplexe.^[162c] Auch für die Verbindungen **XVIIa** und **XVIIb** (Schema 1.3, Abbildung 1.9) tritt eine CD-Bande um 440 nm auf. Diese wurde (hier für Tetracarbonylchrom(0)- und molybdän(0)-Verbindungen) als d-d-Übergang identifiziert.^[172b]

In Abbildung 3.89 wurden das UV- und das CD-Spektrum von **112a** im Bereich von 320-650 nm übereinandergelegt. Dadurch wird eine gewisse Verschiebung der Peaks im UV-Spektrum zu den Cotton-Effekten im CD-Spektrum sichtbar.



Abbildung 3.88: CD-Spektrum von 112a (260-420 nm, 1.0 g/L, THF).



Abbildung 3.89: UV- und CD-Spektrum von **112a** (320-650 nm, 10.0 g/L, THF).

3.12.3 Cyclovoltammetrische Messungen

Bei cyclovoltammetrischen Messungen wird an eine Arbeitselektrode, die in eine Lösung der zu untersuchenden Substanz eintaucht, ein linear ansteigendes und anschließend abfallendes Potential angelegt. Das Potential der Arbeitselektrode wird mittels einer Bezugselektrode bestimmt. Die Arbeitselektrode wird dabei, je nach Potential, zur Katode und zur Anode; dementsprechend werden die Potentiale an den Umkehrpunkten des Graphen als kathodisches bzw. anodisches Umkehrpotential bezeichnet. Diese werden so gewählt, dass das jeweilige Lösungsmittel in dem davon eingeschlossenen Bereich inert ist.

Die gelöste, zu untersuchende Substanz wird je nach Potential oxidiert oder reduziert. Dabei wird die Stromstärke abhängig von der Spannung gemessen. Die Peaks mit betragsmäßig höchstem Strom stellen die Oxidations- (Anodenpotential: E^{A}_{p}) bzw. Reduktionspeaks (Kathodenpotential: E^{C}_{p}) dar, wobei der Strom von der Vorschubgeschwindigkeit (v = dE/dt [V/s]) des Potentials abhängig ist. Das Potential zwischen Oxidations- und Reduktionspeak wird als Halbstufenpotential ($E^{1/2}_{p}$) der Reaktion (einer Stufe) bezeichnet. Der Anodenstrom (I^{A}_{p}) ist der dem Oxidationspeak zugehörige Strom, der Kathodenstrom (I^{C}_{p}) der dem Reduktionspeak zugehörige.^[226a,b]

Verläuft der elektrochemische Oxidations- oder Reduktionsprozess reversibel, so ist das Verhältnis des Anodenstrom und des Kathodenstroms unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit gleich eins: $I_p^A / I_p^C = 1$. Verläuft der Prozess irreversibel, so geht das Verhältnis gegen 0, da kein rückläufiger Peak und damit kein rückläufiger Strom vorhanden ist.^[226a,b]

Bei quasi-reversiblen Prozessen ist die elektrochemische Rückreaktion nur teilweise reversibel. Entweder es findet eine chemische Reaktion des unveränderten Substrats statt vor der elektrochemischen Reaktion; dieses wird als CE-Mechanismus bezeichnet. In diesem Fall ist das Verhältnis der Ströme des rückläufigen und des hinläufigen Peaks gleich oder größer als eins und steigt mit steigender Vorschubgeschwindigkeit an. Oder es findet eine chemische Reaktion nach der elektrochemischen Reaktion statt; dieses wird als EC-Mechanismus bezeichnet. Dann ist das Verhältnis der Ströme des rückläufigen und des

hinläufigen Peaks kleiner als eins und geht mit steigender Vorschubgeschwindigkeit gegen eins.^[226a,b]



Abbildung 3.90: Cyclovoltammogramm von **112a** (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, 200 mV/s).





Die Abbildungen 3.90 und 3.91 zeigen die auf Ferrocen (0.0 V) normierten Cyclovoltammogramme von **112a** und **113**. Die Molybdänverbindung **112a** besitzt ein Halbstufenpotential von 0.50 V, die Wolframverbindung **113** eines von 0.33 V. Die Oxidationen von **112a** und **113** verlaufen quasi-reversibel. Da das Verhältnis des Kathoden- und des Anodenstrom kleiner als eins ist und mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ansteigt, handelt es sich um einen EC-Mechanismus. Die Reaktionsordnung der auf die elektrochemische Oxidation folgenden Reaktion konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Es gibt zahlreiche Beispiele für reversible und quasi-reversible Mo^{II/III} und W^{II/III}-ein-Elektronen-Oxidationsstufen strukturell verwandter Komplexe,^[226c-g] aber auch Beispiele für irreversible Mo^{II/III}-Stufen.^[226d]

3.12.4 Thermogravimetrische Untersuchungen der CO-freisetzenden Eigenschaften

Die Abbildungen 3.93 bzw. 3.94 zeigen die TG-, DTA- und DTG-Thermogramme der Verbindungen **112a** bzw. **114**. In den Abbildungen 3.95 bzw. 3.96 sind die temperaturabhängigen TG- und Massenthermogramme des Gasstroms der Verbindungen **112a** bzw. **114** eingetragen. Die Abbildungen 3.97 bzw. 3.98 zeigen temperaturaufgelöste IR-Spektren des Gasstroms der Verbindungen **112a** bzw. **114**. Wie durch *Fowelin* bereits vorgestellt, lassen sich die CO-freisetzenden Eigenschaften von Carbonylkomplexen mithilfe thermogravimetrischer Methoden untersuchen.^{[28],[170],[171],[172]}

Mit der Thermogravimetrie (TG) wird der Massenverlust der Probe mit steigender Temperatur gemessen. Dessen erste Ableitung, die Differentialthermogravimetrie (DTG), macht die einzelnen Stufen der TG deutlicher sichtbar. Die Differenzthermoanalyse (DTA) misst den Temperaturunterschied der Probe zu einer Referenz während des Aufheizens und ermöglicht so die Detektion thermischer Ereignisse (wie zum Beispiel Schmelzen und andere Phasenumwandlungen sowie ablaufende Reaktionen wie die Abgabe von CO-Liganden und thermischen Zerfall).^{[172b],[227a]} Dieser Temperaturunterschied wird zwischen Probesubstanz und einer Referenzsubstanz gemessen, die während des Aufheizens chemisch nicht verändert wird. Innerhalb der Probe- und Inertsubstanz befindet sich je ein Thermoelement. Diese Thermoelemente sind so gegeneinander geschaltet, dass die Differenz ihrer Spannungen gemessen wird. Auf diese Weise wird die Temperaturdifferenz ΔT der Probeund Inertsubstanz in Form einer Spannungsdifferenz erhalten (Abbildung 3.92). Der Temperaturanstieg im Ofen verläuft dabei möglichst linear.^[227b]





203

Etwa bei 75 °C setzt eine schwache Abgabe von Kohlenstoffdioxid ein, wie die IR-Spektren (2400-2300 Wellenzahlen) zeigen. Ab 145 °C bei Verbindung 112a und 185 °C bei 114 wird auch Kohlenstoffmonoxid im IR detektiert (2250-2000 Wellenzahlen).^[228] Die Detektion von Kohlenstoffmonoxid (28 m/z) erfolgt in den Massenspektren jedoch erst ab etwa 200 °C, genauso wie die Detektion von Kohlenstoffdioxid (44 m/z) und des Cyclopentadiens (66 m/z). Die wesentliche Abgabe an Kohlenmonooxid beginnt bei Verbindung **112a** bei etwa 205 °C und verläuft exotherm und langsam mit einem Maximum bei 270 °C. Die Maxima der CO₂- und Cp-Abgabe liegen bei 278 °C. Wasser (18 m/z) wird beim Zerfall von **112a** erst ab 270 °C detektiert und erreicht ein Maximum bei 290 °C. Bei Verbindung 114 beginnt die wesentliche CO-Abgabe bei etwa 235 °C und verläuft zügiger; das Maximum liegt wie bei 112a bei 270 °C. Hier ist die CO-Abgabe nur schwer von der übrigen Zersetzung des Komplexes zu unterscheiden, da die Maxima der Abgabe von Wasser, CO₂ und Cp auch bei 270 °C liegen. Die wesentliche Zersetzung findet dem DTA-Spektrum zufolge bei beiden Verbindungen in nur einer Stufe statt und erfolgt exotherm. Bei Verbindung 112a sind eine exotherme Stufe bei 223 °C und eine kleine endotherme Stufe bei 274.5 °C vorgelagert. Die stärkste Zersetzung findet bei Verbindung 112a bei 274 °C und bei 114 bei 266 °C statt. Der Massenverlust beider Verbindungen bis 220 °C entspricht in etwa dem Verlust eines CO-Liganden. Im Vergleich zu den Verbindungen XVII (Schema 1.3, Abbildung 1.9) werden die CO-Liganden bei 112a und 114 bei höheren Temperaturen und nur in einem Temperaturbereich abgegeben (siehe Tabelle 3.27).^[172b] Bei den Wolframverbindungen erfolgt die Abgabe in beiden Fällen bei erhöhten Temperaturen und in einem engeren Bereich. Daher ist 112a zur thermischen CO-Abgabe wenig und 114 kaum geeignet; auch wegen der gleichzeitigen thermischen Zersetzung.

Verbindung	Metallzentrum	CO-Abgabe T ₁ [°C]	CO-Abgabe T ₂ [°C]
112a	Mo(II)	205-300 (2 CO)	-
114	W(II)	235-315 (2 CO)	-
XVIIa	Cr(0)	150-202 (1 CO)	202-287 (3 CO)
XVIIb	Mo(0)	145-213 (1 CO)	213-287 (3 CO)
XVIIc	W(0)	227-258 (1 CO)	258-292 (3 CO)

Tabelle 3.27: Temperaturbereiche der CO-Abgabe bei **112a**, **114** und den Verbindungen **XVII**.^[172b]



Temperatur [°C]

Abbildung 3.93: TG-, DTA- und DTG-Kurven von 112a.







Abbildung 3.95: TG-Kurve und Massenthermogramm des Gasstroms von 112a.







Abbildung 3.97: temperaturaufgelöste IR-Spektren des Gasstroms von **112a**.



Abbildung 3.98: temperaturaufgelöste IR-Spektren des Gasstroms von 114.

3.13 Darstellung und Eigenschaften von [*OC*-6-42]-*fac*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)rhenium(I)
 (115)

Die Verbindung [*OC*-6-42]-*fac*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)rhenium(I) (**115**) wurde durch Erhitzen einer Lösung von **10** und **56** in Toluol zum Rückfluss dargestellt (Schema 3.17).^[174a] Die IR-Daten deuten auf eine faciale Anordnung der Carbonylliganden hin (Abbildung 3.105).^[229]



Schema 3.17: Darstellung der Verbindung 115.

Abbildung 3.100 und 3.101 zeigen das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **115**. Aus dem Spektrum geht hervor, dass es sich bei **115** um ein Isomerengemisch im Verhältnis 2/1 handelt. Die Verschiebungen der Signale aller Protonen liegen in den erwarteten Bereichen. Die Unterschiede in den Verschiebungen gleicher Protonen der beiden Isomere sind bis auf die von H-2 und H-3 gering. Die Verschiebungen der Aminprotonen und deren Aufspaltung sind bei beiden Isomeren unterschiedlich. Die Verschiebungsdifferenz benachbarter Protonen variiert von 0.4 bis 2.2 ppm. Die Signalsätze können den Isomeren nicht zugeordnet werden.

In Abbildung 3.102 ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **115** dargestellt. Die Verschiebungsmuster der Kohlenstoffatome beider Isomere sind bis auf die von C2 und C3 gleich; die Verschiebungsdifferenzen anderer gleicher Kohlenstoffatome gering. Abbildung 3.99 gibt einen Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **115** wieder, in dem die Verschiebungen der Signale der Carbonylkohlenstoffatome liegen. Es sind wie erwartet sechs verschiedene Signale erkennbar.

In Abbildung 3.103 sind bei 173 und 328 K gemessene ¹H-NMR-Spektren von **115** dargestellt. Lediglich die Verschiebung der Signale der Aminprotonen ist deutlich temperaturabhängig. Das Verhältnis der Integrale der Signale bleibt stabil. Die Stereoisomere von **114** befinden sich demzufolge nicht in einer Gleichgewichtsreaktion. Das Verhältnis ist temperaturstabil.



199.0 198.5 198.0 197.5 197.0 196.5 196.0 195.5 195.0 194.5 194.0 193.5 193.0 192.5 192.0 191.5 191.0

Abbildung 3.99: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von **115** (THF-d8, 100 MHz).



Abbildung 3.100: ¹H-NMR-Spektrum von **115** (THF-d8, 400 MHz).



^{5.6 5.5 5.4 5.3 5.2 5.1 5.0 4.9 4.8 4.7 4.6 4.5 4.4 4.3 4.2 4.1 4.0 3.9 3.8 3.7 3.6 3.5 3.4 3.3 3.2 3.1 3.0 2.9 2.8 2.7 2.6}

Abbildung 3.101: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **115** (THF-d8, 400 MHz).





Abbildung 3.104 zeigt das auf Ferrocen (0.0 V) normierte Cyclovoltammogramm von **115**. Das Halbwellenpotential der Verbindung beträgt 0.89 V (CH₂Cl₂, 200 mV/s). Die Oxidation ist quasi-reversibel. Da das Verhältnis des Kathoden- und des Anodenstrom kleiner als eins ist und mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ansteigt, handelt es sich um einen EC-Mechanismus Die Reaktionsordnung der auf die elektrochemische Oxidation folgenden Reaktion konnte nicht eindeutig bestimmt werden. Solche quasi-reversiblen^[230a,b] oder irreversiblen^[230c,d] Re^{1/II}-ein-Elektron-Oxidationsstufen sind bekannt und werden entweder durch den Verlust von CO-Liganden nach der Oxidation^[230e,f] oder mit anderen irreversiblen, chemischen Prozessen erklärt.^[230g]



Abbildung 3.104: Cyclovoltammogramm von **115** (CH₂Cl₂, 0.2 M *n*Bu₄NPF₆, 200 mV/s).



Abbildung 3.105: IR- und F-IR-Spektren von 115.

Die Valenzschwingungen der Carbonylliganden liegen bei 2034, 1915 und 1866 cm⁻¹, die Rhenium-Bromido-Valenzschwingung liegt bei 183 cm⁻¹ (Abbildung 3.105). Das Vorliegen lediglich einer Rhenium-Bromido-Bande macht ein *fac/mer*-Isomerengemisch unwahrscheinlich, insbesondere da kein Gleichgewicht zwischen den Isomeren vorliegt (¹H-NMR-Spektrum 3.103). Das Vorhandensein dreier starker Carbonylbanden deutet auf zwei faciale Stereoisomere hin; im Fall meridionaler Verbindungen wären zwei starke und eine schwache Carbonylbande zu erwarten gewesen.^[229] Zusätzlich wurden bei 536 und 520 Wellenzahlen Signale der Rhenium-C-Schwingungen und bei 486 und 476 Wellenzahlen Signale der Rhenium-N-Schwingungen identifiziert.^[229]

In Abbildung 3.106 sind die den erhaltenen, facialen Rhenium(I)-Komplexen analogen mit DFT-Methoden berechneten Molekülstrukturen von [*OC*-6-42]-*fac*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-

glucopyranosid)technetium(I) ([OC-6-42]-115a_{Tc} und [OC-6-42]-115b_{Tc}) sowie die



Abbildung 3.106: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der erhaltenen, facialen Stereoisomere [*OC*-6-42]-**115a**_{Tc} und [*OC*-6-42]-**115b**_{Tc} sowie der nicht erhaltenen, meridionalen Stereoisomere [*OC*-6-24]-**115c**_{Tc} und [*OC*-6-34]-**115d**_{Tc} (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df));^[198] zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome weggelassen.

meridionalen Stereoisomere [*OC*-6-24]-*mer*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)technetium(I) ([*OC*-6-24]-**115c**_{Tc}) und [*OC*-6-34]-*mer*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-

glucopyranosid)technetium(I) ([*OC*-6-34]-**115d**_{Tc}) dargestellt (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198] Den DFT-Rechnungen zufolge ist **115a**_{Tc} in der Gasphase energetisch um 8 kJ/mol ungünstiger als **115b**_{Tc}, während **115c**_{Tc} bzw. **115d**_{Tc} um 100 kJ/mol bzw. 97 kJ/mol ungünstiger sind als **115b**_{Tc}. Auch dieses Ergebnis deutet bei den erhaltenen Isomeren auf ein faciales Gemisch hin. Die Strukturen **115a**_{Tc} und **115b**_{Tc} können leider nicht den Protonensignalsätzen im ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet werden, so dass nicht sichergestellt werden kann, welches Isomer im Überschuss vorliegt.

Bei der Betrachtung der Strukturdaten der berechneten Molekülstrukturen der Isomere **115a-d**_{Tc} (Tabelle 3.28) zunächst fällt auf, dass alle Diederwinkel, die durch die Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* eingeschlossen werden, und die *N*-*N*-Abstände sehr ähnlich sind. Bei **115a**_{Tc} und **115b**_{Tc} sind auch die Tc-*N*-Abstände fast gleich. Im Fall von **115c**_{Tc} und **115d**_{Tc} sind diejenigen Tc-*N*-Abstände kürzer, die *trans* zum Bromidoliganden angeordnet sind. Sind die Bromidoliganden *trans*-ständig zu einem Carbonylliganden (**115a**_{Tc} und **115b**_{Tc}), ist der Tc-Br-Abstand länger als bei **115c**_{Tc} und **115d**_{Tc}, bei denen die Bromidoliganden *trans* zu Aminliganden angeordnet sind.

Verbindung	Diederwinkel [°] (Ebenen <i>N</i> -C2-C3 und C2-C3- <i>N</i>)	<i>N-N-</i> Abstand [pm]	Tc-N-2-Abstand [pm]	Tc- <i>N</i> -3-Abstand [pm]	Tc-Br-Abstand [pm]
115а _{тс}	57.2(DFT)	283(DFT)	226(DFT)	227(DFT)	265(DFT)
115b _{тс}	57.6(DFT)	283(DFT)	227(DFT)	226(DFT)	266(DFT)
115c _{тс}	57.7(DFT)	283(DFT)	224(DFT)	227(DFT)	262(DFT)
$115d_{Tc}$	57.5(DFT)	283(DFT)	228(DFT)	223(DFT)	263(DFT)

Tabelle 3.28:	Strukturdaten der	Isomere 115a-d _{TC} (DFT)
---------------	-------------------	--------------------------------	------

Das Ziel dieser Arbeit war, die Koordinationseigenschaften von 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-α-Dhexopyranosiden zu untersuchen. Der Fokus lag dabei auf Organometall- und Koordinationsverbindungen der mittleren und späten Übergangsmetalle.

Es wurden verschiedene Methyl-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-hexopyranoside, Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**), Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid (20), Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid (28) und Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (31), sowie Methyl-2-amino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy-3toluolsulfonyl-amido- α -D-glucopyranosid (12) synthetisiert. Die Methyl-2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-hexopyranoside **28** und **31** wurden bisher nur als Diacetylamide, die Verbindung 12 bisher gar nicht beschrieben. Zusätzlich wurden die bisher unbekannten Derivate Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-idopyranosid (33), Methyl-4,6-Obenzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-gulopyranosid (34) und Methyl-4,6-Obenzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-talopyranosid (35) hergestellt (Abbildung 4.1). Die Molekülstrukturen der in Abbildung 4.1 zusammengefaßten Verbindungen wurden durch Einkristallstrukturanalyse oder auf DFT-Methoden basierende Rechnungen ermittelt.



Abbildung 4.1: Synthetisierte Liganden (**10**, **12**, **20**, **28**, **31**, **33**, **34** und **35**) und Zwischenverbindungen (**11**, **19a**, **27a**, **30**).

Die Verbindungen **10**, **12**, **20**, **28** und **31** sowie 2,2'-Diamino-1,1'-binaphthaline (**58**, **59**) als Vergleichssubstanzen wurden als Liganden in zahlreichen neuen Komplexen eingesetzt: In Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylchloridoiridium(III)-, -rhodium(III)- und η^6 -Arenchloridoruthenium(II)-Komplexen (**65-87**), in *trans*-Bisphosphandichloridoruthenium(II)-Komplexen (**88-96**), in *Cisplatin*-analogen Dihalogenidopalladium(II)- und -platin(II)-Komplexen (**97-104**), in η^3 -Allylpalladium(II)- und -platin(II)-Komplexen (**105-109**), in η^2 -*cis*-Cyclooctenchloridoplatin(II)-Komplexen (**110**, **111**), in [*SPY*-5-14]-Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienylmolybdän(II)- und wolfram(II)-Komplexen (**112a-114**) und in [*OC*-6-42]-*fac*-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)rhenium(I) (**115**). Auf diese Weise wurden 50 neue Komplexverbindungen synthetisiert, 39 davon Kohlenhydratkomplexe (Abbildung 5.2). Alle Verbindungen wurden spektroskopisch (NMR, z. T. UV/Vis, IR, F-IR) und größtenteils elementaranalytisch untersucht.



[7-4-S] 71: Glu, M = Ir, ArH = Cp* 72: Glu, M = Rh, ArH = Cp* 76: Glu, M = Ru, ArH = Benzol 77: Glu, M = Ru, ArH = *p*Cymol 81: Glu, M = Ru, ArH = Tetralin

[*T***-4-***R***] + [***T***-4-***S***] 73:** Man, M = Rh, ArH = Cp* **78:** Man, M = Ru, ArH = *p*Cymol **82:** Man, M = Ru, ArH = Tetralin

[T-4-R]

 74a,b:
 Gul, M = Rh, ArH = Cp*

 79a:
 Gul, M = Ru, ArH = pCymol

 83:
 Gul, M = Ru, ArH = Tetralin

[**7-4-S**] **75:** Tal = Rh, ArH = Cp* **80a:** Tal, M = Ru, ArH = *p*Cymol **84:** Tal, M = Ru, ArH = Tetralin



NH₂ NH₂ N H₂ Cl

65: [*R*], M = Ir, ArH = Cp* **66**: [*S*], M = Rh, ArH = Cp* **67**: [*R*], M = Ru, ArH = *p*Cymol **68**: [*S*], M = Ru, ArH = *p*Cymol **69**: [*S*], M = Ru, ArH = Tetralin **70**: [*S*], M = Ru, ArH = *p*Cymol



85-87 M = Rh, Ru

85: Glu, M = Ru, ArH = Tetralin **86:** Glu, M = Ru, ArH = *p*Cymol **87:** Glu, M = Rh, ArH = Cp*





88: Glu, dppf
89: Glu, *R*-T-BINAP
90: Glu, *S*-T-BINAP
91: Man, *R*-T-BINAP
92: Man, *S*-T-BINAP
93: Gul, *R*-T-BINAP
94: Gul, *S*-T-BINAP
95: Tal, *R*-T-BINAP
96: Tal, *S*-T-BINAP

OMe

NH₂

H₂N

110: Gul

111: Tal

Cl



97: [*S*], Hal = Br **98:** [*R*], Hal = Br **99:** [*S*], Hal = Cl **100:** [*R*], Hal = Cl



101: Gul, M = Pt(II), Hal = Cl 102: Gul, M = Pt(IV), Hal = Br 103: Glu, M = Pd(II), Hal = Br 104: Glu, M = Pt(II), Hal =I



112a: Glu, M = Mo **113:** Glu, M = W **114:** Gul, M = W

Abbildung 4.2: Synthetisierte Diaminkomplexe.

Die Verbindungen **65-87** wurden als Katalysatorvorläuferkomplexe in der enantioselektiven Transferhydrierung von Acetophenon eingesetzt. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass die Verbindungen **77** und **81** (Ligand **10**), **78** und **82** (Ligand **20**) zusammen mit **CCIXCII** als *Noyori*-Typ-Komplexe mit primären Diaminliganden nach bestem Wissen die größten Enantiomerenüberschüsse in der Transferhydrierung von Acetophenon überhaupt erzielt haben (Tabelle 5.1).

	riopanoi				
Vorläufer- komplex, [mol%]	Base, [mol%]	Temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]	Ausbeute [%]	Enantiomer, Überschuss [%ee]
CCIXCII, 1	КОН, 1	50	6	30	?, 60 ^[215c]
77 , 1	KO <i>t</i> Bu, 5	40	1	38	S, 60
81 , 1	KO <i>t</i> Bu, 5	40	1	51	<i>S,</i> 58
78 , 1	KOtBu, 5	40	1	40	R, 61
82 , 1	KO <i>t</i> Bu, 5	40	2	62	R, 64

Tabelle 4.1:Zusammenfassung der Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon in 2-
Propanol

Die Verbindungen **88-96** wurden als Katalysatorvorläuferkomplexe in der enantioselektiven Hydrierung von Acetophenon eingesetzt. Die Ergebnisse können sich vor allem für die Verbindungen **90** (Liganden **10** und **64** {*S*}) und **91** (Liganden **10** und **63** {*R*}) (Tabelle 5.2) durchaus mit denen messen, die durch den Einsatz der ersten Vorläuferverbindungen dieses Typs durch *Noyori* und Mitarbeiter wie *trans*-Dichlorido{(1*S*,2*S*)-1,2diphenylethylendiamin}{(*S*)-bis-2,2'-(di-*p*-tosylphosphanyl)-1,1'-bi-naphthalin}ruthenium(II) ((*R*)-1-Phenylethanol mit 80 %*ee*; Schema 1.43) in der Hydrierung von Acetophenon erhaltenen wurden.^[135a]

Vorläufer- komplex, [mol‰]	Base, [mol%]	Temperatur [°C]	Reaktions- dauer [h]	Ausbeute [%]	Enantiomer, Überschuss [%ee]
88 , 2	KOtBu, 2	30	1	38	R, 57
90 , 1	KOtBu, 2	30	26	90	S, 77
91 , 1	KOtBu, 2	30	25	97	S, 78

 Tabelle 4.2:
 Zusammenfassung der Ergebnisse der Hydrierung von Acetophenon in 2-Propanol

Die übrigen Verbindungen wurden strukturell charakterisiert und auf ihre Fähigkeiten zum Einsatz als Katalysatorvorläuferkomplexe in asymmetrisch katalysierten Reaktionen untersucht. Die Dihalogenidopalladium(II)- und -platin(II)-Komplexe (Verbindungen **97-104**) konnten durch den Einsatz von Silbersalzen und Allyltri*n*butylzinn in die entsprechenden Allylkomplexe umgewandelt werden. Das Oxidationsverhalten der Verbindungen **112a** (Mo^{II/III}), **113** (W^{II/III}) und **115** (Re^{I/II}) wurde mittels cyclovoltammetrischer Messungen analysiert.

Die Verbindungen **112a** und **114** wurden mit thermogravimetrischen Methoden auf ihre Fähigkeit untersucht, Kohlenstoffmonoxid abzugeben. Die Abgabe setzte erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C (**112a**: 205-300 °C; **114**: 235-315 °C) ein, wobei oberhalb von 250 °C die allgemeine Zersetzung der Verbindungen beobachtet wurde. Daher sind die Verbindungen **112a-114** im Vergleich zu den bereits bekannten Verbindungen **XVIIa-c** (Schema 1.3, Abbildung 1.9, Tabelle 3.27) weniger gut als thermische *CO releasing molecules* (CORM) geeignet, da diese die CO-Liganden bei niedrigeren Temperaturen und mit größerer Differenz zum Zersetzungspunkt der Komplexe abgeben.^[172b]

218
The aim of this thesis was to investigate the coordination abilities of 2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-hexopyranosides on organometallic und coordination compounds of middle and late transition metals.

First, a series of 2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-hexopyranosides, methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranoside (**10**), methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranoside (20), methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranoside (28) and methyl 4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dmethyl 2-amino-4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-3talopyranoside (31), as well as toluolsulfonylamido- α -p-glucopyranoside (12) were synthesized. The 2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-hexopyranosides **28** and **31** have yet only been published as their diacetylamides, compound 12 is completely new. Additionly the formerly unknown 2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-hexopyranoside derivatives methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-idopyranoside (33), methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-gulopyranoside (**34**) and methyl 4,6-O-benzylidene-2,3-dideoxy-2,3bis(1,2,3-triazolyl)- α -D-talopyranoside (35) were prepared (figure 5.1). The molecular structures of these compounds were determined either by single-crystal x-ray crystallography or by dft calculations.



Figure 5.1: Prepared ligands (10, 12, 20, 28, 31, 33, 34 und 35) and intermediates (11, 19a, 27a, 30).

Compounds 10, 12, 20, 28 and 31 as well as 2,2'-diamino-1,1'-binaphthalines (58, 59) as control compounds were utilized as ligands in numerous complexes: In pentamethyl- η^{5} cvclopentadienvlchloridoiridium(III)-. -rhodium(III)- und n^{6} -arenechloridoruthenium(II)complexes (65-87), in trans-bisphosphanedichloridoruthenium(II)-complexes (88-96), in *cisplatin* analogue dihalogenidopalladium(II)- and -platinum(II)-complexes (97-104), in η^3 n²-cisallylpalladium(II)and -platinum(II)-complexes (105-109),in [SPY-5-14]-dicarbonvl-n⁵cyclooctenechloridoplatinum(II)-complexes (110. 111). in cyclopentadienylmolybdenum(II)- und tungsten(II)-complexes (112a-114) and in [OC-6-42]fac-bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzylidene-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -Dglucopyranoside)rhenium(I) (115). This way 50 new coordination compounds were

synthesized, of which 39 contained carbonhydrate ligands (figure 5.2). All compounds were characterized spectroscopically (NMR, partly UV/Vis, IR, far IR).



97: [*S*], Hal = Br 98: [*R*], Hal = Br

Hal

Pd

99: [*S*], Hal = Cl **100:** [*R*], Hal = Cl



101: Gul, M = Pt(II), Hal = Cl **102**: Gul, M = Pt(IV), Hal = Br **103**: Glu, M = Pd(II), Hal = Br **104**: Glu, M = Pt(II), Hal =I



112a: Glu, M = Mo **113:** Glu, M = W **114:** Gul, M = W

Figure 5.2: Synthesized diamine complexes.

Compounds **65-87** were used as catalyst precursors in enantioselective transfer hydrogenation of acetophenone. It was discovered that complexes **77** and **81** (Ligand **10**), **78** and **82** (Ligand **20**) as for being *Noyori*-type-complexes with primary amino ligands provide the best results of enantiomeric excesses in transfer hydrogenation of acetophenone together with **CCIXCII** to the best knowledge (table 5.1). In case of **CCIXCII** the favorably produced enantiomer was not determined.

precursor, [mol%]	base, [mol%]	temperature [°C]	reaction time [h]	conversion [%]	enantiomer, excess [% <i>ee</i>]
CCIXCII, 1	KOH, 1	50	6	30	?, 60 ^[215c]
77 , 1	KOtBu, 5	40	1	38	<i>S</i> , 60
81 , 1	KO <i>t</i> Bu, 5	40	1	51	<i>S,</i> 58
78 , 1	KOtBu, 5	40	1	40	<i>R</i> , 61
82 , 1	KOtBu, 5	40	2	62	R, 64

table 5.1: results of transfer hydrogenation of acetophenone in 2-propanol

Compounds **88-96** were applied as catalyst precursors in enantioselective hydrogenation of acetophenone. The results of enantiomeric excesses in hydrogenation by complexes **90** (ligands **10** and **64** {*S*}) and **91** (ligands **10** and **63** {*R*}) (table 5.2) can compete with those obtained in hydrogenation of acetophenone by early precursor complexes of this type like *trans*-dichlorido{(1*S*,2*S*)-1,2-diphenylethylenediamine}{(*S*)-bis-2,2'-(di-*p*-tosylphosphanyl)-1,1'-bi-naphthalene}ruthenium(II) ((*R*)-1-phenylethanol with 80 %*ee*; scheme 1.43) by *Noyori* and coworkers.^[135a]

precursor, [mol‰] base, [mol%]	temperature	reaction time	conversion	enantiomer,	
	Dase, [mor%]	[°C]	[h]	[%]	excess [% <i>ee</i>]
88 , 2	KOtBu, 2	30	1	38	R, 57
90 , 1	KOtBu, 2	30	26	90	S, 77
91 , 1	KOtBu, 2	30	25	97	S, 78

Table 5.2:results of hydrogenation of acetophenone in 2-propanol

The remaining compounds were structurally characterized and their ability was studied to serve as catalyst precursors in asymmetric catalysis. The dihalogenidopalladium(II)- und - platin(II)-complexes (compounds **97-104**) were transferred to the corresponding allyl complexes by means of silver salts and allyltri*n*butyltin. The oxidation of compounds **112a** (Mo^{II/III}), **113** (W^{II/III}) and **115** (Re^{I/II}) was examined by cyclic voltammetry.

The properties of compounds **112a** and **114** releasing carbon monoxide were investigated by thermogravimetric methods. The release starts above 200 °C (**112a**: 205-300 °C; **114**: 235-315 °C), while above 250 °C decomposition was observed. Therefore complexes **112a-114** are less suitable for thermal CO release than formerly known compounds **XVIIa-c** (scheme 1.3, figure 1.9, table 3.27), for those release carbon monoxide at lower and decompose at higher temperatures.^[172b]

6 Ausblick

Die Pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylchloridoiridium(III)-, -rhodium(III)- und η^6 -Arenchloridoruthenium(II)-Verbindungen **65-87** und die *Cisplatin*-analogen Dihalogenidopalladium(II)- und -platin(II)-Verbindungen **97-104** stellen potentielle Antitumor-Reagenzien dar, ^{[60e],[73],[89-96],[150-154]} so dass eine Untersuchung auf ihre zytostatischen Eigenschaften nahe liegt. Die Eignung der Rheniumverbindung **115** zum Einsatz in der medizinischen Diagnostik sollte getestet werden auch in Hinblick auf den Ersatz von Re¹ gegen Technetium(I).^{[60f,g],[177-179]}

Die η^3 -Allylpalladium(II)- und -platin(II)-Verbindungen **108** und **109** wären auf ihre Eignung als Katalysatorvorläuferkomplexe in der palladiumkatalysierten, asymmetrischen allylischen Alkylierung zu testen. Dies gilt auch für die Verbindungen **CCCIX**, **33**, **34** und **35**, deren Einsatz als Ligand in der palladiumkatalysierten allylischen Alkylierung untersucht werden sollte.

Durch Modifikation der Liganden oder Variation des Halogenids könnte versucht werden, statt wie im Fall der η^2 -*cis*-Cyclooctenchloridoplatin(II)-Verbindungen **110** und **111** isomerenreine Verbindungen dieses Typs zu erhalten, um daraus Katalysatorvorläuferkomplexe mit eindeutig definierter Koordinationsstelle für potentielle Substrate zu gewinnen.

Es sollte versucht werden aus den Verbindungen **112-114** die entsprechenden Di(oxido)- oder Oxido*side-on*-peroxido-molybdän(VI)- oder wolfram(VI)-Komplexe durch den Einsatz eines geeigneten Oxidationsmittels wie TBHP darzustellen und nachzuweisen. Außerdem sollte die Eignung dieser Verbindungen als Katalysatorvorläuferkomplexe in der asymmetrischen Epoxidierung von Olefinen getestet werden.

Außerdem bietet sich die Synthese der [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 -cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)molybdän(II)-Komplexe (**116**) und [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 -cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-

dideoxy-α-D-talopyranosid)molybdän(II)-Komplexe (**117**) an. DFT-Rechnungen der isomeren Molekülstrukturen von **116** (**116a** und **116b**) und **117** (**117a** und **117b**) (Abbildung 6.1) haben gezeigt, dass **116b** in der Gasphase lediglich um 3 kJ/mol energetisch günstiger ist als **116a** und dass **117b** in der Gasphase um 22 kJ/mol energetisch günstiger ist als **117a** (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198] Da im Fall der Komplexe **112** und **114** die relativen, freien Energien aus den DFT-Rechnungen aussagekräftig waren, ist anzunehmen, dass im Fall einer Synthese der Verbindungen **116** als Isomerengemisch **116a** und **116b** mit einem Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten der Produktbildung des Faktors 3 und **117** als **117b** vorliegen wird. Die Verbindungen **112-115** und **XVIIa-c** sind mittels UV-Bestrahlung oder *in-vitro*-Tests auf ihre Eignung als *CO-RM*s zu untersuchen, um eine bessere Vergleichbarkeit mit anderen bekannten *CO-RM*s herzustellen.^[172a,c]

223

6 Ausblick



Abbildung 6.1: mit DFT-Methoden berechnete Molekülstrukturen der [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵-cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid)molybdän(II)-Kationen **116a** und **116b** sowie der [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid)molybdän(II)-Kationen **117a** und **117b** (berechnet mit Orca 2.9 und Funktional BP86, DefBas-4; Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df).^[198]

Im Folgenden aufgeführte Synthesen, in denen absolutierte Lösungsmittel verwendet wurden, sind unter Stickstoff als Inertgas und unter der Anwendung der "Standard-Schlenktechnik"^[231a] durchgeführt worden. Die eingesetzten Apparaturen wurden vor den Reaktionen im Ölpumpenvakuum mehrfach mit trockenem Stickstoff gespült und bei Bedarf mit einem Heizgebläse ausgeheizt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen zum Rückfluss über einem entsprechenden Trockenmittel^{[231b],[232]} getrocknet und dabei mit Stickstoff gesättigt: Natrium (Toluol, Pyridin, Xylol, Isopropanol), Kalium (Benzol, Tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran-d8), Natrium-Kalium-Legierung (*n*-Hexan, *n*-Pentan, Et₂O), Calciumhydrid (DCM, DCM-d2, Chloroform, Chloroform-d1, 1,2-Dichlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2, *N*,*N*-Dimethylformamid), Magnesium (Methanol, Ethanol). Im Fall von Alkalimetallen als Trockenmittel wurde die Wasserfreiheit durch Zugabe von Benzophenon überprüft. 2-Methoxyethanol wurde durch Vakuumdestillation von Sauerstoff befreit. Wasser wurde durch Durchleiten von Stickstoffgas von Sauerstoff befreit.

NMR-Spektroskopie: Die ¹H-, ³¹P- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den *Varian Gemini 2000* (¹H: 200 MHz, ¹³C: 50 MHz), den *Bruker Fourier 300* (¹H: 300 MHz, ¹³C: 75 MHz), und den *Bruker Avance 400* (¹H: 400 MHz, ³¹P: 160 MHz, ¹³C: 100 MHz) Spektrometern bei Raumtemperatur gemessen. Alle Werte wurden in der Regel gegen das Lösungsmittel referenziert. Zur Zuordnung der Signale wurden bei Bedarf 2D-Methoden (¹H-¹H-COSY, HSQC, HMBC, TOCSY, NOESY, ¹⁵N-HSQC) angewendet. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden mit der DEPTQ- oder der APT-Methode aufgenommen. Die Zuordnung der Lösungsmittelsignale erfolgte gemäß Veröffentlichungen von *Gottlieb, Kotlyar* und *Nudelman* (Acetonitril-d3, CDCl₃),^[231c] *Budavari, O'Neil, Smith* und *Heckelman* (THF-d8, Dichlormethan-d2)^[231d] und *Hoffmann* (1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2).^[231e]

Infrarotspektroskopie: Die Infrarotspektren wurden in KBr-, die F-IR-Spektren in PE-Presslingen gemessen. Für die IR- und F-IR-Messungen wurde ein *Vertex 70* der Firma *Bruker* verwendet.

Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden mit dem *VG Analytical 70-250 S* mit Xenon als Reaktandgas (FAB-MS), dem *6224 TOF LC-MS* der Firma *Agilent Technologies* (ESI-MS) sowie dem *Finnigan MAT 311 A* bei 70 eV (EI-MS) im Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen.

UV/Vis-Spektroskopie: Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem *Cary 5E* UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma *Varian* aufgenommen. Die Messungen an Pulvern wurden mit einer *Praying Mantis* von *Harrick* durchgeführt. Der molare Absorptionskoeffizient wurde nach folgender Formel berechnet (A: Absorption, c: Konzentration [mol/L], d: Schichtdicke [cm]):

XV:
$$\varepsilon = \frac{A}{cd} \left[M^{-1} cm^{-1} \right]$$

Drehwerte: Die Drehwerte wurden mit dem Polarimeter *P8000T* der A. *Krüss Optronic GmbH* gemessen. Aus den Messdaten wurde nach folgender Formel die spezifischen Drehwerte [α] berechnet (α : gemessener Drehwert; d: Schichtdicke [dm]; c: Konzentration [g/mL]):^[214g]

XVI:
$$[\alpha] \frac{25 \ ^{\circ}C}{589 \ nm} = \frac{\alpha}{d \ \alpha}$$

Circulardichroismus: Zunächst wurde von **109** ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen, um die Lage und Intensität vorhandener Banden zu ermitteln. Anschließend wurden die CD-

Spektren mit angepasster Konzentration der Meßlösung oder angepasster Empfindlichkeit des Spektrometers vermessen. Es wurde das CD-Spektrometer *J-500C* der Firma *Jasco* in Kombination mit dem Analog-Digital-Wandler *IF-500 II* von *Jasco* verwendet. Das Gerät liefert das CD-Spektrum in Form von xy-Tabellen, in denen die Abzisse die Wellenlänge [nm] und die Ordinate die Elliptizität ψ [mdeg] wiedergibt. Letztere setzt sich aus der am Gerät eingestellten Sensitivität *S* [mdeg cm⁻¹] und der aufgezeichneten Extinktion *d* [cm⁻¹] zusammen. Gemäß der Betriebsanleitung wurde aus den Meßdaten die molare Elliptizität Θ [deg cm² dmol⁻¹] berechnet (c: Konzentration [g/mL]; d: Schichtdicke [dm]; M: Molmasse):^[233]

XVII:
$$[\theta] = \frac{\psi M}{c d \ 10^5}$$

Elementanalytik: Die Elementanalysen wurden von der zentralen Elementanalytik des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg durchgeführt. Die luftempfindlichen Proben wurden mit dem *Vario EL III* der Firma *Elementar*, die luftunempfindlichen Proben wurden mit dem *EA 1108 CHNS-O* der Firma *Carlo Erba* gemessen.

Schmelzpunkte: Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde mit einem Schmelzpunktbestimmungsapparat *MEL-TEMP* der Firma *Electrothermal* nach *Linström* durchgeführt. Die Werte wurden nicht korrigiert.

Gaschromatographie: Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem *6890N*-Gaschromatographen der Firma *Agilent* mit FI-Detektor durchgeführt. Es wurde eine Kapillarsäule (25 m, 0.32 mm) der Firma *Varian* mit einer Packung aus *CHIRASIL-DEX CB* (DF = 0.25) eingesetzt. Zur Identifikation der Peaks wurde (*R*)-1-Phenylethanol von Merck (840131, 95 %) eingesetzt.

Säulenchromatographie: Die säulenchromatographische Reinigung der Verbindungen erfolgte mit Kieselgel 60 (70-230 mesh) der Firmen *Merck* und *Macherey & Nagel* mit den angegebenen Lösungsmittelmischungen.

Die den DFT-Rechnungen zugrunde liegenden Molekülmodelle DFT-Rechnungen: wurden durch den Einsatz der Programme *Spartan*^[198a] und *Avogadro*^[198b] konstruiert und durch dieselben Programme mittels standardmäßig vorhandener Kraftfeldoptimierer voroptimiert. Die Molekülmodelle wurde im pdb-Format (RSCB Protein Data Bank) gespeichert und durch das Programm Open Babel^[198c] in kartesische Koordinaten (xyz) umgewandelt. Die DFT-Berechnungen wurden unter Verwendung dieser Startkoordinaten mit dem Programm Orca^[198d] durchgeführt. Es wurden die Funktionale BP86 und B3LYP mit dem programminternen DefBas-3-Basissatz (Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p))^[198e,f] für organische Verbindungen und das Funktional BP86 mit dem dem programminternen DefBas-4-Basissatz (Basissätze: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df))^[198e-g] Nebengruppenelemente: für TZV(2d2p), metallorganische Verbindungen verwendet.

Die Koordinaten wurden z. T. mit dem kleinsten verfügbaren Standard-Basissatz (DefBas-1) vor und mit den DefBas-3- und ggf. DefBas-4-Basissätzen weiter optimiert. Gewöhnlich wurden die Standard-Konvergenzkriterien der Optimierung herabgesetzt bzw. Sonderkriterien verwendet (TightOpt, SlowConv, Grid4, Grid6, Grid7, NoFinalGrid, TightSCF, VerytightSCF, ExtremeSCF, Decontract). Danach wurden die Strukturen durch Berechnung des IR-Spektrums auf lokale Minima bzw. Sattelpunkte überprüft. Dabei wurden die für die Strukturoptimierung verwendeten Sonderkriterien weiterhin eingehalten. Zum Teil wurde eine programminterne van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) eingesetzt.^[198h]

Für die Verbindungen **10**, **20** und **31** wurden zusätzlich zur Molekülmodellierung Strukturoptimierungen bei festgelegten Diederwinkeln (constraint torsion angle) der Ebenen *N*-C2-C3 und C2-C3-*N* durchgeführt, um den Verlauf energetischer Potentialkurven zu ermitteln.

228

In der aktuellen englischsprachigen Bedienungsanleitung von *Orca* (*OrcaManual* 2.9) kann die Bedeutung und Funktion der aufgezählten Befehle nachgeschlagen werden.^[198i]

Einkristallröntgenstrukturanalyse: Die bei Tieftemperatur (T = 153 K und T = 100 K) vermessenen Kristalle wurden direkt aus der Mutterlauge in Nujol-Öl überführt und an einer dünn ausgezogenen Kapillare haftend im Stickstoffstrom bei den angegebenen Temperaturen eingefroren. Die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Diffraktometer mit einem Flächenzähler der Firma *Bruker SMART CCD*, betrieben mit Mo-*K* α -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) nach der $\omega/2\Theta$ -Scan-Technik. Die Ermittlung der Reflexe aus den gemessenen Frames erfolgte mit dem Programm *SAINT*,^[231f] die anschließende Absorptionskorrektur mit dem Programm *SADABS*.^[231g] Die 149 Raumgruppen und Gitterparameter wurden anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm *XPREP* bestimmt.^[231h] Das Phasenproblem wurde mit dem Programm *SHELXS-97* gelöst.^[231i] Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm *SHELXL-97* herangezogen.^[231j] Alle Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Programm *Diamond 3.1* angefertigt.

Die Berechnung der Parameter R1, wR2 und GooF erfolgte nach den Gleichungen:

XVIII:
$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}$$

XIX:

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}$$

XX:
$$\mathbf{GooF} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_0^2 - F_c^2)^2}{n-p}}$$

Die Prüfung von Datensätzen aus der Einkristallröntgenkristallstrukturanalyse auf Zwillingskristalle sowie die Entfernung der Elektronendichte in spezifischen Lücken cokristallisierter (Lösungsmittel-)Moleküle aus Datensätzen erfolgte mithilfe des Programms *Platon*.^[231k]

Zum Teil wurde auf dem Diffraktometer SuperNova der Firma Agilent Technologies betrieben mit Mo-K α -Strahlung (λ = 71.073 pm) nach der $\omega/2\Theta$ -Scan-Technik gemessen. Die Ermittlung der Reflexe aus den gemessenen Frames, die anschließende Absorptionskorrektur und die Bestimmung der 149 Raumgruppen und Gitterparameter systematischen Auslöschungsbedingungen erfolgte dann anhand der mit dem dazugehörigen Programm CrySalis^{Pro} (Version 1.171.36.32).^[231]

7.1 Darstellung der 2,3-Diaminohexopyranoside

Folgende Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich: Glucosamin-Hydrochlorid (49130), Tetrafluoridoborsäure (54 %ig in Diethylether) (15590), Palladium auf Aktivkohle (5 %) (75992), Triphenylphosphan (93032), Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (86900) und Methyl- α -D-galactopyranosid (66916) wurden von Fluka bezogen. Benzaldehyddimethylacetal (226076), Methansulfonsäurechlorid (527955),para-Methylbenzolsulfonsäurechlorid (T3, 595-5) und Methyl-4,6-O-benzyliden-α-Dglucopyranosid (292682) wurden von Aldrich erhalten. Trifluormethansulfonsäureanhydrid (17506),DMAP (14827), Lithiumazid (20 %ig in Wasser) (33536),4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (48515) und Kronenether [18]Krone-6 (18156) wurden bei Acros erworben. Trimethylsilylazid (818026) und Palladium auf Aktivkohle (10 %) (807104) wurden von Merck bezogen. Natriumazid (30175) wurde von Serva, Lithiumaluminiumhydrid (A18116) von Alfa Aesar und Platin auf Aktivkohle (10 %) (64154) von Riedel-de Haen erhalten.

- 7.1.1 Darstellung des 2,3-Diaminoglucopyranosids
- 7.1.1.1 Darstellung von Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-α-D-glucopyranosid (4a) und Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-β-D-glucopyranosid (4b)^{[172b],[199],[200],[201]}



Es wurde unter Eiskühlung Glucosamin-Hydrochlorid (**1**, 33.0 g, 153 mmol) in abs. Methanol (300 mL) suspendiert und Natriummethanolat (25-%ig in Methanol, 50 g Lsg., 230 mmol) unter Rühren zugetropft. Hatte sich das gesamte Glucosamin-Hydrochlorid gelöst, wurde Essigsäureanhydrid (16.0 mL, 17.3 g, 169 mmol) zugetropft und über Nacht gerührt. Jetzt wurde die Lösung auf die Hälfte eingeengt, über Nacht im Kühlschrank zur Kristallisation belassen, filtriert und im Vakuum getrocknet. Es wurde 2-Acetylamido-2-deoxy-D-glucose (**2**) (24.0 g, 108 mmol, 71 % Ausbeute bezogen auf **1**) erhalten.

Es wurde **2** (24.0 g, 108 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Methanol (600 mL) gelöst, Amberlite IR120 H (24 g) zugegeben und für 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch filtriert und die erhaltene Lösung eingeengt. Der erhaltene

sirupöse Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und bei Raumtemperatur in DMF (290 mL) gelöst. Es wurden Benzaldehyddimethylacetal (17 mL, 17.3 g, 114 mol) und Tetrafluoridoborsäure (54 %ig in Diethylether, 16.4 mL Lsg., 10.5 g, 120 mmol) zugegeben und über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mit Triethylamin (18.0 mL, 13.2 g, 130 mmol) vorsichtig neutralisiert und im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (100/1) als Laufmittel gereinigt.

Gesamtausbeute: 28.5 g (89 mmol), 57 % bezogen auf **1** (Literatur^{[199],[200],[234]}: 74 %).

 4a: Ausbeute:
 21.5 g (67 mmol), 43 % bezogen auf 1 (Literatur^[172b]: 34 %)

 Molmasse:
 323.34 g/mol

 Summenformel:
 C₁₆H₂₁NO₆.

¹**H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.48-7.43 (m, 2 H, H-12), 7.36-7.30 (m, 3 H, H-13, H-14), 6.44 (d, ${}^{3}J$ = 8.9 Hz, 1 H, N-H), 5.52 (s, 1 H, H-10), 4.68 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.7 Hz, 1 H, H-1), 4.30-4.06 (m, 3 H, H-6a, H-2, H-3), 3.84-3.69 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.57-3.50 (m, 1 H, H-4), 3.35 (s, 3 H, H-7), 2.00 (s, 3 H, H-9) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[172b]

 4b: Ausbeute:
 7.0 g (22 mmol), 14 % bezogen auf 1 (Literatur^[172b]: 19 %)

 Molmasse:
 323.34 g/mol

 Summenformel:
 C₁₆H₂₁NO₆.

¹**H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-12), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-13, H-14), 5.72 (d, *J* = 5.0 Hz, 1 H, N-H), 5.56 (s, 1 H, H-10), 4.63 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 8.3 Hz, 1 H, H-1), 4.36 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.8 Hz, 1 H, H-6a), 4.33-4.11 (m, 2 H, H-3, H-4), 3.80 (dd, *J* = 10.1 Hz, 1 H, H-6b), 3.54 (s, 3 H, H-7), 3.61-3.40 (m, 2 H, H-5, H-2), 2.07 (s, 3 H, H-9) ppm.

7.1.1.2 Darstellung von Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-α-Dallopyranosid (**6**)^{[57a],[202]}



Es wurde **4a** (21.5 g, 67 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Pyridin (328 mL) gelöst und bei 0 °C Methansulfonsäurechlorid (10.3 mL, 15.4 g, 134 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden bei ca. 4 °C (Kühlschrank) gelassen und dann langsam in Eiswasser (2 L) gegeben. Der Niederschlag wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der erhaltene Niederschlag von Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (**5**) wurde in einer Mischung aus 2-Methoxyethanol und Wasser (20/1, v/v, 157.5 mL) gelöst, Natriumacetat-Trihydrat (19.7 g, 145 mmol) zugegeben und für 84 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Chloroform (200 mL) versetzt und dreimal mit demin. Wasser (je 200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde getrocknet und im Vakuum eingeengt.

Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (5):

¹**H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ =7.46-7.41 (m, 2 H, H-13), 7.39-7.34 (m, 3 H, H-14, H-15), 5.89 (d, ${}^{3}J$ = 9.2 Hz, 1 H, N-H), 5.57 (s, 1 H, H-11), 4.81 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1 H, H-1), 4.78 (dd, ${}^{3}J$ = 9.4 Hz, 1 H, H-3), 4.43 (ddd, ${}^{3}J$ = 10.4, 9.2 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 3.6 Hz, 1 H, H-2), 4.32 (dd, 1 H, H6a), 3.91-3.75 (m, 3 H, H-4, H-5, H-6b), 3.41 (s, 3 H, H-7), 2.94 (s, 3 H, H-10), 2.05 (s, 3 H, H-9).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[172b]

 6: Ausbeute:
 7.4 g (23 mmol), 34 % bezogen auf 4a (Literatur^[172b]: 83 %)

 Molmasse:
 323.34 g/mol

 Summenformel:
 C₁₆H₂₁NO₆.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.46 (m, 2 H, H-12), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-13, H-14), 6.29 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 1 H, N-H), 5.61 (s, 1 H, H-10), 4.74 (d, ³*J*_{1,2} = 4.0 Hz, 1 H, H-1), 4.37 (dd, ³*J*_{6a,5} = 5.1 Hz, ²*J*_{6a,6b} = 10.3 Hz, 1 H, H-6a), 4.33-4.17 (m, 2 H, H-2, H-3), 4.13 (ddd, ³*J*_{5,6a} = 5.1 Hz, ³*J*_{5,6b} = ³*J*_{5,4} = 10.0 Hz, 1 H, H-5), 3.79 (dd, ²*J*_{6b,6a} = ³*J*_{6b,5} = 10.3 Hz, 1 H, H-6b), 3.65 (dd, ³*J*_{4,3} = 2.8 Hz, ³*J*_{4,5} = 9.7 Hz, 1 H, H-4), 3.43 (s, 3 H, H-7), 3.39 (d, ³*J* = 2.4 Hz, 1 H, O-H), 2.04 (s, 3 H, H-9) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[172b]

7.1.1.3 Darstellung von Methyl-2-acetylamido-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**8**)^{[57a],[202]}



Es wurde **6** (7.4 g, 23 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Pyridin (95 mL) gelöst und bei 0 °C Methansulfonylchlorid (2.7 mL, 4.0 g, 35 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei ca. 4 °C im Kühlschrank gelassen. Danach wurde der Ansatz in

Eiswasser (600 mL) gegeben und die Suspension mit Chloroform (3x 200 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde zweimal mit einer wässrigen Citronensäurelösung (2x 5.0 g/200mL) und einmal mit demin. Wasser (200 mL) gewaschen, im Vakuum eingeengt und ein gelbes Öl (8.2 g, 20 mmol, 57 % Ausbeute bezogen auf **6**) erhalten. Das Öl von Methyl-2-acetylamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-methansulfonal- α -D-allopyranosid (**7**) wurde in einer Mischung aus DMF und 1,4-Dioxan (4/1, v/v, 100 mL) gelöst, Natriumazid (5.3 g, 82 mmol) zugegeben und unter Rückfluss für 2 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (50/1) als Laufmittel gereinigt.

Methyl-2-acetylamido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-methansulfonal- α -D-allopyranosid (7):

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.45-7.39 (m, 2 H, H-13), 7.39-7.33 (m, 3 H, H-14, H-15), 6.10 (d, ${}^{3}J$ = 9.2 Hz, 1 H, N-H), 5.59 (s, 1 H, H-11), 5.15 (dd, 1 H, H-3), 4.66 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 4.4 Hz, 1 H, H-1), 4.46 (ddd, 1 H, H-2), 4.37 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 5.2 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.4 Hz, 1 H, H6a), 4.31-4.11 (m, 1 H, H-4), 3.81-3.71 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.43 (s, 3 H, H-7), 2.92 (s, 3 H, H-10), 2.05 (s, 3 H, H-9) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[172b]

 8: Ausbeute:
 3.1 g (9.6 mmol), 42 % bezogen auf 6 (Literatur^[172b]: 70 %)

 Molmasse:
 323.34 g/mol

 Summenformel:
 C₁₆H₂₀N₄O₅.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.54-7.47 (m, 2 H, H-12), 7.41-7.34 (m, 3 H, H-13, H-14), 5.72 (d, 1 H, N-H), 5.60 (s, 1 H, H-10), 4.65 (d, 1 H, H-1), 4.36-4.20 (m, 2 H, H-2, H-6a), 3.88-3.71 (m, 3 H, H-3, H-5, H-6b), 3.64 (dd, 1 H, H-4), 3.40 (s, 3 H, H-7), 2.06 (s, 3 H, H-9) ppm.

7.1.1.4 Darstellung von Methyl-2-acetylamido-3-amino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid mittels Hydrierung (**9**, AAV1)^[209]



Azidozucker:	8 (3.1 g, 9.6 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (500 mL)
Katalysator:	Palladium auf Aktivkohle (5 %ig, 500 mg)
Reaktionszeit:	18 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform und Methanol (50/1 v/v)
Ausbeute:	9 (1.5 g, 4.7 mmol), 48 % bezogen auf 8 (Literatur ^[172b] : 97 %)
Molmasse:	322.36 g/mol
Summenformel:	$C_{16}H_{22}N_2O_5.$

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.51-7.46 (m, 2 H, H-12), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-13, H-14), 5.76 (d, ${}^{3}J = 9.4$ Hz, 1 H, N-H), 5.55 (s, 1 H, H-11), 4.67 (d, ${}^{3}J_{1,2} = 3.6$ Hz, 1 H, H-1), 4.27 (dd, 1 H, H-6a), 4.13 (ddd, ${}^{3}J_{2,1} = 3.7$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 10.8$ Hz, ${}^{3}J_{2,\text{NH}} = 9.4$ Hz, 1 H, H-2), 3.84-3.69 (m, 2 H, H-5, H6b), 3.40 (s, 3 H, H-7), 3.37 (dd, 1 H, H-4), 3.11 (dd, ${}^{3}J_{3,2} = 10.8$ Hz, ${}^{3}J_{3,4} = 9.6$ Hz, 1 H, H-3), 2.06 (s, 3 H, H-9) ppm.

7.1.1.5 Darstellung von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dglucopyranosid (**10**)^[209]



Es wurde **9** (1.0 g, 3.1 mmol) in unvergälltem, frisch destilliertem und heißem Ethanol (30 mL) gelöst, das Kaliumhydroxid (9.0 g, 160 mmol) enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt, danach vorsichtig in heißes, demin. Wasser gegeben und nach dem Abkühlen mit DCM extrahiert. Dann wurde die organische Phase im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1) als Laufmittel gereinigt.

 Ausbeute:
 10 (250 mg, 0.87 mmol), 29 % bezogen auf 9 (Literatur^[172b]: 88 %)

 Molmasse:
 280.32 g/mol

 Summenformel:
 C₁₄H₂₀N₂O₄.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.33 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.53 (s, 1 H, H-8), 4.57 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.1 Hz, 1 H, H-1), 4.25 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 3.5 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 8.9 Hz, 1 H, H-6a), 3.83-3.66 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.46-3.37 (m, 1 H, H-4), 3.39 (s, 3 H, H-7), 3.04 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = ${}^{3}J_{3,4}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-3), 2.81 (dd, ${}^{3}J_{2,3}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 3.2 Hz, 1 H, H-2), 2.51 (s, 4 H, N-H) ppm.

- 7.1.2 Darstellung des 2,3-Diaminomannosids
- 7.1.2.1 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-*O*-dimethansulfonyl-α-Dglucopyranosid (**14**)^[235]



Es wurde Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosid (**13**, 10 g, 35 mmol) in abs. Pyridin (175 mL) gelöst und bei 0 °C Methansulfonsäurechlorid (11 mL, 16 g, 0.14 mol) zugegeben. Die Lösung wurde 14 Stunden bei ca. 4 °C (Kühlschrank) gelassen und dann langsam in Eiswasser (1.6 L) gegeben. Der Niederschlag wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

 Ausbeute:
 14 (15.0 g, 34.2 mmol), 97 % bezogen auf 13 (Literatur^[204]: 82 %)

 Molmasse:
 438.47 g/mol

 Summenformel:
 C₁₆H₂₂O₁₀S_{2.}

MS (EI): m/z = 438 (100%, M).

¹**H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ = 7.46-7.42 (m, 2 H, H-12), 7.40-7.36 (m, 3 H, H-13, H-14), 5.56 (s, 1 H, H-10), 5.09 (dd, 1 H, ${}^{3}J_{4,3} = {}^{3}J_{3,2} = 9.6$ Hz, H-3), 5.03 (d, 1 H, ${}^{3}J_{1,2} = 3.7$ Hz, H-1), 4.63 (dd, 1 H, ${}^{3}J_{2,3} = 9.6$ Hz, ${}^{3}J_{2,1} = 3.8$ Hz, H-2), 4.35 (dd, 1 H, ${}^{3}J_{6,5} = 10.4$ Hz, ${}^{3}J_{6,5} = 4.8$ Hz, H-6a), 3.95 (ddd, 1 H, ${}^{3}J_{5,6a} = {}^{3}J_{5,6b} = 9.9$ Hz, ${}^{3}J_{5,4} = 4.8$ Hz, H-5), 3.82-3.70 (m, 2 H, H-6b, H-4), 3.50 (s, 3 H, H-7), 3.18, 2.97 (s, 6 H, H-8, H-9) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 136.4 (C11), 129.7 (C14), 128.6 (C13), 126.2 (C12), 102.1 (C10), 98.9 (C1), 79.2 (C4), 77.3 (C3), 75.9 (C2), 68.8 (C6), 62.4 (C5), 56.2 (C7), 39.1, 38.9 (C8, C9) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[235]

7.1.2.2 Darstellung von Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden-α-D-allopyranosid
 (15)^{[235],[236],[207]}



Es wurde **14** (15.0 g, 34.2 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Methanol (250 mL) gegeben und Natriummethanolat (30% in Methanol, 23.1 mL, 6.73 g, 0.125 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde für 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann auf ca. -20 °C (Eisschrank) gekühlt. Der über Nacht ausgefallene watteähnliche farblose Niederschlag wurde filtriert und mit wenig kaltem Methanol und Wasser gewaschen. Die verbleibende Lösung wurde mit Chloroform versetzt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Wasser pH-neutral war. Dann wurde die organische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und in Ethylacetat umkristallisiert. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Ethylacetat und wenig kaltem Methanol gewaschen und schließlich mit dem übrigen Niederschlag vereinigt. Das farblose kristalline Produktgemisch wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	15 (8.2 g, 31 mmol), 91 % bezogen auf 14 (Literatur ^[207] : 61 %)
Molmasse:	264.28 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}O_5$.

MS (EI): m/z = 264 (100%, M).

¹**H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ = 7.54-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.42-7.33 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.57 (s, 1 H, H-8), 4.90 (d, 1 H, ${}^{3}J_{1,2}$ = 2.7 Hz, H-1), 4.24 (dd, 1 H, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.1 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 5.0 Hz, H-6a), 4.09 (ddd, 1-H, H-5), 3.96 (dd, 1 H, ${}^{3}J$ = 1.2, 9.1 Hz, H-4), 3.69 (dd, 1 H, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = ${}^{3}J_{6b,5}$ = 10.4 Hz, H-6b), 3.54-3.44 (m, 2 H, H-2, H-3), 3.47 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 137.2 (C9), 129.4 (C12), 128.5 (C11), 126.4 (C10), 102.9 (C8), 95.4 (C1), 80.0 (C4), 69.0 (C6), 60.2 (C5), 56.0 (C7), 53.3, 50.9 (C2, C3) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[235]

7.1.2.3 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-α-D-altropyranosid
 (16a)^{[235],[237]}



Es wurde **15** (8.2 g, 31 mmol) in ein Gemisch aus 2-Methoxyethanol und Wasser (4/1, v/v, 110 mL) gegeben und Natriumazid (8.67 g, 124 mmol) sowie Ammoniumchlorid (3.32 g, 62 mmol) zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 8.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der verbliebene Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (5/1, v/v) gereinigt, das Laufmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im

Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde dabei auch das Nebenprodukt Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-3-deoxy- α -D-glucopyranosid (**16b**) isoliert.

16a: Ausbeute:	6.0 g (20 mmol), 63 % bezogen auf 15 (Literatur ^[235] : 93 %)
Molmasse:	307.30 g/mol
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₇ N ₃ O ₅ .

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.64 (s, 1 H, H-8), 4.71 (d, 1 H, H-1), 4.33 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 5.1$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 10.3$ Hz, 1 H, H-6a), 4.21 (ddd, ${}^{3}J_{5,6a} = 5.1$ Hz, ${}^{3}J_{5,6b} = 10.0$ Hz, 1 H, H-5), 4.14 (m, 1 H, H-3), 3.89 (dd, ${}^{3}J_{2,1} = 1.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 3.0, 1$ H, H-2), 3.86 (dd, ${}^{3}J_{4,3} = 3.1$ Hz, ${}^{3}J_{4,5} = 9.8$ Hz, 1H, H-4), 3.81 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b} = 10.3$ Hz, ${}^{3}J_{6a,5} = 10.3$ Hz, 1 H, H-6b), 3.45 (s, 3 H, H-7), 2.99 (d, ${}^{3}J = 6.3$ Hz, 1 H, O-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.1 (C9), 129.3 (C12), 128.4 (C10), 126.3 (C11), 102.4 (C8), 99.9 (C1), 76.0 (C4), 69.1 (C6), 67.7 (C3), 61.9 (C2), 58.3 (C5), 56.0 (C7) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[235]

16b: Ausbeute:	0.45 g (20 mmol), 5 % Ausbeute bezogen auf 15
Molmasse:	307.30 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{17}N_3O_5.$

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.56 (s, 1 H, H-8), 4.77 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.8 Hz, 1 H, H-1), 4.31 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.1 Hz, 1 H, H-6a), 3.87-3.70 (m, 3 H, H-3, H-5, H-6b), 3.59 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 3.9 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 9.7 Hz, 1 H, H-2), 3.52-3.42 (m, 1 H, H-4), 3.47 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.9 (C9), 129.2 (C12), 128.4 (C11), 126.1 (C10), 101.6 (C8), 99.3 (C1), 79.7 (C4), 71.9 (C2), 69.0 (C6), 63.7, 62.9 (C3, C5), 55.7 (C7) ppm.

7.1.2.4 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-paramethylbenzolsulfonyl-α-D-altropyranosid (**17**, AAV2)^[238]



Zuckermonoalkohol:	16a (6.0 g, 20 mmol, codestilliert mit je 15 mL abs. Pyridin)	
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 V/V, 156 mL)	
Sulfonsäurereagenz:	para-Methylbenzolsulfonsäurechlorid (5.6 g, 29 mmol, in 20 mL	
	abs. Dichlormethan)	
Hilfsreagenz:	DMAP (3.6 g, 29 mmol)	
Reaktionsbedingungen:	11 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)	
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (3/1 v/v)	
Ausbeute:	17 (6.88 g, 14.9 mmol), 77 % bezogen auf 16a (Literatur ^[238] : 99	
%).		
Molmasse:	461.13 g/mol	
Summenformel:	$C_{21}H_{23}N_3O_7S.$	

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.74-7.68, 7.05-7.00 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.40-7.22 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.42 (s, 1 H, H-13), 4.68 (d, 1 H, H-1), 4.62 (dd, ${}^{3}J_{3,2} = {}^{3}J_{3,4} = 2.8$ Hz, 1 H, H-3), 4.29-4.17 (m, 2 H, H-6a, H-5), 4.14 (dd, ${}^{3}J_{2,3} = 2.9$ Hz, ${}^{3}J_{2,1} = 0.5$ Hz, 1 H, H-2), 3.80 (dd, ${}^{3}J_{4,3} = 3.1$ Hz, ${}^{3}J_{4,5} = 9.4$ Hz, H-4), 3.67 (dd, ${}^{2}J_{6b,6a} = {}^{3}J_{6b,5} = 9.8$ Hz, 1 H, H-6b), 3.41 (s, 3 H, H-7), 2.30 (s, 3 H, H-12) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 144.8 (C8), 137.0 (C14), 132.7 (C11), 129.6, 128.4, 128.2 (C9, C10, C16), 129.2 (C17), 126.3 (C15), 102.0 (C13), 98.1 (C1), 74.1 (C3), 73.1 (C4), 69.0 (C6), 61.3 (C2), 58.3 (C5), 55.9 (C7), 21.7 (C12) ppm.

7.1.2.5 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**19a**, AAV3) aus **17**^[57g]



Sulfonsäureester:	17 (6.81 g, 15 mmol)	
Lösungsmittelgemisch:	DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 118 mL)	
Azidreagenz:	Natriumazid (6.72 g, 103 mmol)	
Reaktionsbedingungen:	40 Stunden unter Rückfluss	
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)	
Ausbeute:	19a (1.85 g, 5.5 mmol), 38 % bezogen auf 17 (Literatur ^[57g] : 49	
%)		
Molmasse:	332.32 g/mol	
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$	

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.65 (s, 1 H, H-8), 4.71 (d, *J*_{1,2} = 1.5 Hz, 1 H, H-1), 4.29 (dd, *J* = 10.7, 16.2 Hz, 1 H, H-6a), 4.14 (dd, ³*J* = 3.6, 10.2 Hz, 1 H, H-3), 4.05 (m, 1 H, H-4), 3.90 (dd, ³*J*_{2,1} = 1.5 Hz, ³*J*₂₋₃ = 3.6 Hz, 1 H, H-2), 3.88-3.80 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.40 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.9 (C9), 129.2 (C12), 128.4 (C11), 126.0 (C10), 101.8 (C8), 99.5 (C1), 77.7 (C4), 68.8 (C6), 64.0 (C5), 62.8 (C2), 59.4 (C3), 55.3 (C7) ppm.

7.1.2.6DarstellungvonMethyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-
trifluormethansulfonyl-α-D-altropyranosid (**18**, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	16a (13.6 g, 44.1 mmol, codestilliert mit je 25 mL abs. Pyridin)	
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 V/V, 100 mL)	
Sulfonsäurereagenz:	Trifluormethansulfonsäureanhydrid (11.0 mL, 18.8 g, 66.	
	mmol)	
Hilfsreagenz:	DMAP (8.09 g, 66.3 mmol)	
Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei 4 °C (b)	
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)	
Ausbeute:	18 (15.1 g, 34 mmol), 78 % bezogen auf 16a (Literatur ^[239] : 72 %)	
Molmasse:	439.36 g/mol	
Summenformel:	$C_{15}H_{16}F_3N_3O_7S.$	

¹**H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ = 7.54-7.48 (m, 2 H, H-10), 7.43-7.38 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.65 (s, 1-H, H-9), 5.13 (dd, 1 H, H-3), 4.78 (d, 1 H, H-1), 4.36 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 5.1 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.3 Hz, 1 H, H-6a), 4.28 (ddd, ${}^{3}J_{5,6a}$ = 5.2 Hz, ${}^{2}J_{5,6}$ = 10.0, 9.9 Hz, H-5), 4.09 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 0.6 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 3.0 Hz, 1 H, H-2), 4.03 (dd, ${}^{3}J_{4,3}$ = 2.9 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 9.6 Hz, 1 H, H-2), 3.82 (dd, ${}^{2}J_{6b,5}$ = ${}^{3}J_{6b,6a}$ = 10.2 Hz, H-6b), 3.46 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 136.7 (C10), 129.4 (C13), 128.4 (C11), 126.2 (C12), 102.5 (C9), 98.5 (C1), 79.8 (C3), 72.6 (C4), 68.9 (C6), 60.9 (C2), 58.5 (C5), 55.9 (C7) ppm.

7.1.2.7DarstellungvonMethyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-
mannopyranosid (19a) aus 18



Durchführung nach AAV3:

Sulfonsäureester:	18 (175 mg, 0.4 mmol)
Lösungsmittelgemisch:	DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 5 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (155 mg, 2.4 mmol)
Reaktionsbedingungen:	16 Stunden bei 80 °C
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)
Ausbeute:	19a (30 mg, 0.09 mmol), 23 % bezogen auf 18; 18 % bezogen
	auf 16a (Literatur ^[235] : 85 %)
Molmasse:	332.32 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

Durchführung nach AAV4:

Sulfonsäureester:	18 (15.9 g, 36.2 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (100 mL)
Azidreagenz:	Trimethylsilylazid (6,3 mL, g, 47 mmol)
Hilfsreagenz:	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid (1 M in THF, 47.2 mL)

Reaktionsbedingungen:	17 Stunden zum Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v).

Der Rückstand der Durchführung von AAV4 (5.5 g) enthielt ein binäres Produktgemisch. Er wurde daher zur Trennung in wenig warmem Methanol aufgenommen und das gewünschte Produkt 19a bei ca. 4 °C (Kühlschrank) kristallisiert. Das kristalline Produkt wurde durch Filtration vom hauptsächlich auftretenden, bekannten Nebenprodukt (4S,5R)-Methyl-2azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**19b**)^[209] getrennt und mit Methanol gewaschen. Das Nebenprodukt wenig kaltem 19b wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (10/1 v/v) als Laufmittel gereinigt. Das Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukt betrug im Rohprodukt laut ¹H-NMR-Spektrum ca. 1/2.

19a: Ausbeute:	1.05 g (3.16 mmol), 9 % bezogen auf 18 ; 7 % bezogen auf 16a
	(Literatur ^[235] : 85 %)
Molmasse:	332.32 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.65 (s, 1 H, H-8), 4.71 (d, *J*_{1,2} = 1.5 Hz, 1 H, H-1), 4.29 (dd, *J* = 10.7, 16.2 Hz, 1 H, H-6a), 4.14 (dd, ³*J* = 3.6, 10.2 Hz, 1 H, H-3), 4.05 (m, 1 H, H-4), 3.90 (dd, ³*J*_{2,1} = 1.5 Hz, ³*J*₂₋₃ = 3.6 Hz, 1 H, H-2), 3.88-3.80 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.40 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.9 (C9), 129.2 (C12), 128.4 (C11), 126.0 (C10), 101.8 (C8), 99.5 (C1), 77.7 (C4), 68.8 (C6), 64.0 (C5), 62.8 (C2), 59.4 (C3), 55.3 (C7) ppm.

19b: Ausbeute:	1.2 g (4.1 mmol), 11 % bezogen auf 18
Molmasse:	289.29 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{15}N_3O_4.$

 $12 \underbrace{ \underbrace{ \begin{array}{c} 0 \\ 9 \end{array}}_{11 10}^{0} \underbrace{ \begin{array}{c} 0 \\ 8 \\ 5 \end{array}}_{0 + \left(\begin{array}{c} 4 \\ 9 \end{array}\right)}^{0} \underbrace{ \begin{array}{c} 7 \\ 7 \\ 2 \end{array}}_{0 + \left(\begin{array}{c} 4 \\ 2 \end{array}\right)}}_{11 + 0 \text{Me}}$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.56-7.50 (m, 2 H, H-10), 7.44-7.36 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.60 (s, 1 H, H-8), 5.36 (d, ${}^{3}J_{3,4}$ = 5.6 Hz, 1 H, H-3), 4.84 (s, 1 H, H-1), 4.47 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 9.7 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 6.3 Hz, 1 H, H-6a), 4.39 (m, 1 H, H-5), 3.80 (dd, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 10.1 Hz, 1 H, H-6b), 3.60 (dd, 1 H, H-4), 3.50 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³**C-NMR (100 MHz, CDCl₃):** δ = 156.5 (C2), 136.3 (C12), 128.6 (C11), 126.4 (C10), 104.3 (C8), 100.2 (C1), 97.9 (C3), 70.3 (C6), 60.8 (C5), 56.7 (C4), 56.3 (C7) ppm.

MS (FAB): m/z = 247.2 (100%), 290.2 (16%, M+H⁺). **HRMS (FAB):** m/z = 290.1127 (M+H⁺; berechnet: 290.1141).

7.1.2.8 Versuch zur Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-mannopyranosid durch Hydrierung (**20**, AAV1)^[210]



Azidozucker:	19a (254 mg, 0.764 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (50 mL)
Katalysator:	Platin auf Aktivkohle (10 %ig, 120 mg)
Reaktionszeit:	2 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v).

Das gewünschte Produkt **20** konnte nicht erhalten werden.

7.1.2.9 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**20**, AAV5)^{[57g],[214]}



Azidozucker:	19a (1.8 g, 5.4 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (40 mL)
Reagenz:	Lithiumaluminiumhydrid (410 mg, 11 mmol)
Reaktionszeit:	2 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v)
Ausbeute:	20 (0.9 g, 3.2 mmol), 59 % bezogen auf 19a (Literaturausbeute nicht
	bekannt)
Molmasse:	280.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}N_2O_4.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 39°.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.50-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.33-7.27 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.48 (S, 1 H, H-8), 4.53 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 1.0 Hz, 1 H, H-1), 4.17 (m, 1 H, H-6a), 3.78-3.66 (m, 2 H, H-6b, H-5), 3.50 (dd, 1 H, H-4), 3.31 (s, 3 H, H-7), 3.23 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 4.1 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 10.3 Hz, 1 H, H-3), 3.07 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 1.2 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 4.1 Hz, 1 H, H-2), 1.75 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.6 (C9), 129.2 (C12), 128.4 (C11), 126.3 (C10), 103.3 (C1), 102.3 (C8), 79.8 (C4), 69.1 (C6), 63.8 (C5), 55.1 (C7), 54.6 (C2), 50.1 (C3) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51-7.43 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.32 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.54 (S, 1 H, H-8), 4.58 (d, 1 H, H-1), 4.21 (m, 1 H, H-6a), 3.80-3.68 (m, 2 H, H-6b, H-5), 3.54 (dd, 1 H, H-4), 3.38 (s, 3 H, H-7), 3.21 (dd, 1 H, H-3), 3.09 (dd, 1 H, H-2), 2.07 (s, 4 H, N-H) ppm. ¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.0 (C12), 128.2 (C11), 126.2 (C10), 103.3 (C1), 102.1 (C8), 79.6 (C4), 68.9 (C6), 63.8 (C5), 54.7 (C7), 54.5 (C2), 50.0 (C3) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 59.64 (59.99), H: 7.36 (7.19), N: 9.77 (9.99).

7.1.3 Darstellung des 2,3-Diaminogulo- und talopyranosids

7.1.3.1 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-galactopyranosid (**22**)^[201]



Es wurde Methyl- α -D-galactopyranosid (**21**, 10 g, 51 mmol) in DMF (200 mL) gelöst und Benzaldehyddimethylacetal (8.5 mL, 8.6 g, 57 mmol) sowie Tetrafluoridoborsäure (54 %ig in Diethylether, 6.5 mL Lsg., 57 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde langsam mit Triethylamin (9.0 mL, 6.6 g, 65 mmol) neutralisiert. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform und Methanol (9/1 v/v) als Laufmittel gereinigt. Das Laufmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	22 (13.9 g, 49 mmol), 96 % bezogen auf 21 (Literatur ^[201] : 96 %)
Molmasse:	282.29 g/mol
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₈ O ₆ .

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.51-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.39-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.54 (s, 1 H, H-8), 4.92 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 2.9 Hz, 1 H, H-1), 4.28 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.7 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.5 Hz, 1 H, H-6a), 4.25 (dd, ${}^{3}J$ = 1.0, 2.8 Hz, 1 H, H-4), 4.07 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 1.8 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.6 Hz, 1 H, H-6b), 3.90 (m, 2 H, H-2, H-3), 3.69 (ddd, 1 H, H-5), 3.45 (s, 3 H, H-7), 2.57 (s, 1 H, O-H), 2.35 (s, 1 H, O-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 138.7 (C9), 129.5 (C12), 128.7 (C11), 126.8 (C10), 101.4 (C8), 101.0 (C1), 76.7 (C4), 69.9 (C2, C3), 69.8 (C6), 63.3 (C5), 55.9 (C7) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[201]

7.1.3.2 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dimethansulfonyl-α-Dgalactopyranosid (**23**)^{[204],[207]}



Es wurde **22** (15 g, 53 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Pyridin (265 mL) gelöst und bei 0 °C Methansulfonsäurechlorid (8.2 mL, 12.2 g, 107 mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 16 Stunden bei ca. 4 °C (Kühlschrank) gelassen und dann langsam in Eiswasser (2 L) gegeben. Der Niederschlag wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute:	23 (21.3 g, 49 mmol), 92 % bezogen auf 22 (Literatur ^[207] : 77 %)
Molmasse:	438.47 g/mol
Summenformel:	$C_{16}H_{22}O_{10}S_2$.

¹**H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 7.54-7.49$ (m, 2 H, H-12), 7.45-7.39 (m, 3 H, H-13, H-14), 5.60 (s, 1 H, H-10), 5.14 (d, ${}^{3}J_{1,2} = 3.5$ Hz, 1 H, H-1), 5.10 (dd, ${}^{3}J_{3,4} = 3.7$ Hz, ${}^{3}J_{3,2} = 10.4$ Hz, 1 H, H-), 4.97 (dd, ${}^{3}J_{2,1} = 3.5$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 10.3$ Hz, 1 H, H-), 4.57 (dd, ${}^{3}J_{4,3} = 3.5$ Hz, ${}^{3}J_{4-5} = 0.7$ Hz, 1 H, H-4), 4.25 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 1.5$ Hz, ${}^{3}J_{6a,6b} = 12.7$ Hz, 1 H, H-6a), 4.09 (dd, ${}^{3}J_{6b,5} = 1.7$ Hz, ${}^{3}J_{6b,6a} = 12.7$ Hz, 1 H, H-6b), 3.76 (ddd, 1 H, H-5), 3.49 (s, 3 H, H-7), 3.11, 3.08 (s, 6 H, H-8, H-9) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 137.9 (C-11), 129.7 (C14), 128.8 (C13), 126.7 (C12), 101.4 (C10), 98.9 (C1), 75.7 (C4), 74.9 (C3), 74.3 (C2), 69.1 (C6), 62.6 (C5), 56.3 (C7), 39.4, 39.1 (C8, C9) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[207]

7.1.3.3 Darstellung von Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden-α-D-gulopyranosid
 (24a) und Methyl-2,3-anhydro-4,6-*O*-benzyliden-α-D-talopyranosid (24b)^[57m]



Es wurde **23** (123.2 g, 281 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in abs. Methanol (983 mL) gegeben und Natriummethanolat (15 %ig in abs. Methanol, 400 mL, 0.99 mol) zugegeben. Die Lösung wurde 14 Stunden unter Rückfluss erhitzt und dann auf ca. -20 °C (Eisschrank) gekühlt. Der über Nacht ausgefallene watteähnliche farblose Niederschlag wurde filtriert und mit wenig kaltem Methanol und Wasser gewaschen. Die verbliebene Lösung wurde mit

Chloroform versetzt und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Wasser pH-neutral war. wurde die organische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und Dann das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und in Ethylacetat umkristallisiert. Der nach dem Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Ethylacetat und wenig kaltem Methanol gewaschen und schließlich mit dem übrigen Niederschlag vereinigt. Das farblose kristalline Produktgemisch wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-Methyl-2,3-anhydro-4,6-O-benzyliden-α-Dbenzyliden- α -D-gulopyranosid (24a) und talopyranosid (24b) entstehen etwa im Verhältnis 3/1.

 Ausbeute:
 50.5 g (191 mmol, Gemisch), 68 % bezogen auf 23 (Literatur^[57m]: 76

 %)
 Molmasse:
 264.27 g/mol

 Summenformel:
 C₁₄H₁₆O₅.

24a: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55-7.49 (m, 2 H, H-10), 7.39-7.31 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.58 (s, 1 H, H-8), 5.10 (d, ³J_{1,2} = 3.0 Hz, 1 H, H-1), 4.32-4.26 (m, ³J_{6a,5} = 0.9 Hz, ²J_{6b,6a} = 12.6 Hz, 2 H, H6a, H-4), 4.07 (dd, ³J_{6b,5} = 1.9 Hz, ²J_{6b,6a} = 12.8 Hz, 1 H, H-6b), 3.64 (ddd, 1 H, H-5), 3.48 (s, 3 H, H-7), 3.46-3.40 (m, 2 H, H-2, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.4 (C9), 129.2 (C12), 128.3 (C11), 126.2 (C10), 101.1 (C8), 95.0 (C1), 70.6 (C4), 69.9 (C6), 59.7 (C5), 55.8 (C7), 51.3, 51.1 (C2, C3) ppm.

24b: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.55-7.49 (m, 2 H, H-10), 7.39-7.31 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.06 (d, 1 H, H-1), 4.32-4.26 (m, 1 H, H-4), 4.24 (dd, 1 H, H-6a), 4.12 (dd, ³J_{6b,5} = 2.6 Hz, ²J_{6b,6a} = 12.9 Hz, 1 H, H-6b), 3.58 (ddd, 1 H, H-5), 3.52 (dd, ³J_{3,4} = 5.4 Hz, ³J_{3,2} = 3.4 Hz, 1 H, H-3), 3.45 (s, 3 H, H-7), 3.10 (dd, ³J_{2,3} = 3.5 Hz, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.7 (C9), 129.0 (C12), 128.2 (C11), 126.4 (C10), 100.9 (C8), 96.7 (C1), 69.2 (C6), 68.6 (C4), 59.8 (C5), 55.9 (C7), 49.6 (C3), 49.0 (C2) ppm.

7.1.3.4 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-α-D-idopyranosid
 (25a) und Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-3-deoxy-α-D-idopyranosid
 (25b)^[57m]



Ein Gemisch aus **24a** und **24b** (ca. 3/1, 7.2 g, 27 mmol) wurde in ein Gemisch aus 2-Methoxyethanol und Wasser (4/1, v/v, 95 mL) gegeben. Es wurde Natriumazid (7.1 g, 109 mmol) und Ammoniumchlorid (2.9 g, 55 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 8.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum entfernt Der verbliebene Rückstand wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Toluol und Ethylacetat (2/1, v/v) gereinigt und die isomeren Idoside getrennt. Das Laufmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute (Gemisch): 5.5 g (18 mmol), 67 % bezogen auf das Gemisch aus 24a und 24b.

25a: Ausbeute:	3.58 g (12 mmol), 43 % bezogen auf 24a und 24b (Literatur ^[57m] : 57 %)
Molmasse:	307.30 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{17}N_3O_5.$

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.57-7.52 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.32 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.55 (s, 1 H, H-8), 4.90 (d, 1 H, H-1), 4.37 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.8 Hz, 1 H, H-6a), 4.16 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 1.9 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.8 Hz, 1 H, H-6b), 4.08 (dd, 1 H, H-4), 4.00 (ddd, 1 H, H-3), 3.87 (ddd, 1 H, H-5), 3.56 (dd, 1 H, H-2), 3.49 (s, 3 H, H-7), 3.30 (d, ${}^{3}J$ = 9.1 Hz, 1 H, O-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.7 (C9), 129.2 (C12), 128.3 (C11), 126.5 (C10), 101.4 (C8), 100.5 (C1), 75.0 (C4), 69.7 (C6), 68.8 (C3), 59.7 (C5), 57.9 (C2), 56.0 (C7) ppm.

25b: Ausbeute:	1.1 g (3.6 mmol), 13 % bezogen auf 24a und 24b (Literatur ^[570] : 17 %)
Molmasse:	307.30 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{17}N_3O_5.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.45 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.53 (s, 1 H, H-8), 4.86 (d, 1 H, H-1), 4.33 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.5 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.6 Hz, 1 H, H-6a), 4.09 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 1.6 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.6 Hz, 1 H, H-6b), 3.98-3.93 (m, 2 H, H-3, H-4), 3.86 (ddd, 1 H, H-5), 3.72 (m, 1 H, H-2), 3.46 (s, 3 H, H-7), 3.40 (d, ${}^{3}J$ = 11.8 Hz, 1 H, O-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.1 (C9), 129.4 (C12), 128.5 (C11), 126.0 (C10), 101.9 (C1), 101.7 (C8), 73.9 (C4), 69.9 (C6), 65.7 (C2), 59.2 (C5), 58.6 (C3), 56.1 (C7) ppm.

7.1.3.5DarstellungvonMethyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-3-deoxy-2-O-
trifluormethansulfonyl-α-D-idopyranosid (**26**, AAV2)^[241]



Zuckermonoalkohol:	25b (1.06 g, 3.45 mmol, codestilliert mit je 4 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 30 mL)
Sulfonsäurereagenz:	Trifluormethansulfonsäureanhydrid (700 μL, 1.17 g, 4.24 mmol,
	in 5 mL abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (506 mg, 4.24 mmol)
-----------------------	--
Reaktionsbedingungen:	8 Stunden bei ca. 4 °C (b)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (3/1 v/v)
Ausbeute:	26 (1.146 g, 26 mmol), 76 % bezogen auf 25b (Literatur ^[241] : 75
%)	
Molmasse:	439.36 g/mol
Summenformel:	$C_{15}H_{16}F_3N_3O_7S.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.46 (m, 2 H, H-11), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-12, H-13), 5.57 (s, 1 H, H-9), 4.99 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 2.4 Hz, 1 H, H-1), 4.73 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 2.6 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 4.7 Hz, 1 H, H-2), 4.34 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.3 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.9 Hz, 1 H, H-6a), 4.17 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.0 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.9 Hz, 1 H, H-6b), 4.10-4.04 (m, 2 H, H-3, H-4), 3.81 (ddd, ${}^{3}J$ = 1.5 Hz, 1 H, H-5), 3.49 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.2 (C10), 129.4 (C13), 128.4 (C12), 126.3 (C11), 123.3, 120.1, 116.9, 113.7 (q, C8), 101.1 (C9), 98.8 (C1), 78.8 (C2), 73.2 (C4), 69.1 (C6), 60.1 (C5), 59.8 (C3), 56.2 (C7) ppm.

MS (EI): m/z = 438 (17%, [M]⁺). **MS (FAB, MNBA):** m/z = 440.2 (100%, [M+H]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 40.80 (41.00), H: 3.84 (3.67), N: 9.34 (9.56).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[241]

7.1.3.6 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid (**27a**)^[57c]



Durchführung nach AAV3:

Sulfonsäureester:	26 (0.50 g, 1.6 mmol)
Lösungsmittel:	DMF (100 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (0.42 g, 6.4 mmol)
Hilfsreagenz:	Kronenether [18]Krone-6 (1 Spatelspitze)
Reaktionsbedingungen:	16 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)
Ausbeute:	27a (0.20 g, 0.87 mmol), 55 % bezogen auf 26 (Literatur ^[57c] : 87
%)	
Molmasse:	332.32 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_{6}O_{4}$.

Durchführung nach AAV4:

Sulfonsäureester:	26 (6.74 g, 15.4 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (60 mL)
Azidreagenz:	Trimethylsilylazid (3.08 mL, 2.65 g, 23 mmol)
Hilfsreagenz:	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid (1 M in THF, 23 mL, 23 mmol)

Reaktionsbedingungen:	12 Stunden zum Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v).

Bei der Durchführung nach AAV4 wurde als Nebenprodukt das bisher unbekannte (4R,5R)Methyl-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (27b)
erhalten; aufgrund erheblicher Verunreinigungen wurde die Struktur der Verbindung durch
Einkristallröntgenstrukturanalyse aufgeklärt (Abbildung 3.5).

27a: Ausbeute:	4.8 g (14 mmol), 93 % bezogen auf 26 (Literatur ^[57c] : 87 %)
Molmasse:	332.32 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.50-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.41-7.36 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.59 (s, 1 H, H-8), 4.98 (d, ³J_{1,2} = 3.8 Hz, 1 H, H-1), 4.31 (dd, ³J_{6a,5} = 1.5 Hz, ²J_{6a,6b} = 12.6 Hz, 1 H, H-6a), 4.14-4.09 (m, ³J_{6b,5} = 1.6 Hz, ²J_{6b,6a} = 12.5 Hz, 2 H, H-6b, H-4), 4.01 (dd, ³J_{3,2} = ³J_{3,4} = 3.6 Hz, 1 H, H-3), 3.88 (ddd, 1 H, H-5), 3.82 (dd, ³J_{2,1} = ³J_{2,3} = 4.0 Hz, 1 H, H-2), 3.53 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.3 (C9), 129.5 (C12), 128.5 (C11), 126.2 (C10), 101.4 (C8), 98.8 (C1), 74.9 (C4), 69.5 (C6), 60.1 (C3), 59.0 (C5), 56.4 (C7), 55.7 (C2) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 50.99 (50.60), H: 4.94 (4.85), N: 22.66 (25.29).

 27b: Ausbeute:
 215 mg.

 Molmasse:
 289.29 g/mol

 Summenformel:
 C₁₄H₁₅N₃O₄.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.37-7.27 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.53 (d, ³J_{2,1} = 3.5 Hz, 1 H, H-2), 5.18 (d, ³J_{1,2} = 3.5 Hz, 1 H, H-1), 4.39 (dd, ³J_{6a,5} = 1.1 Hz, ²J_{6a,6b} = 12.9 Hz, 1 H, H-6a), (dd, ³J_{6b,5} = 1.1 Hz, ²J_{6b,6a} = 12.9 Hz, 1 H, H-6b), 4.04 (d, J₄₋₅ = 1.9 Hz, 1 H, H-4), 3.78 (ddd, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.3, 137.3 (C3, C9), 129.1 (C12), 128.3 (C11), 126.2 (C10), 112.7 (C2), 100.7 (C8), 96.2 (C1), 69.6 (C6), 69.0 (C4), 61.9 (C5), 55.9 (C7) ppm.

7.1.3.7 Versuche zur Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy-α-D-gulopyranosid (28)



Reduktion nach Staudinger:^[212]

Es wurde **27a** (39 mg, 0.12 mmol) bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF (20 mL) gelöst und mit Triphenylphosphan (123 mg, 0.47 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter sichtbarer Gasentwicklung für 8 Stunden gerührt und dann die Reaktion durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Lösung wurde mit Chloroform versetzt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1) als Laufmittel gereinigt. Das gewünschte Produkt **28** konnte nicht erhalten werden.

Durchführung nach AAV1:^[211]

Azidozucker:	27a (254 mg, 0.764 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (50 mL)
Katalysator:	Platin auf Aktivkohle (10 %ig, 115 mg)
Reaktionszeit:	2 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v).

Das gewünschte Produkt 28 konnte nicht erhalten werden.

7.1.3.8 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid (**28**)^[57c]



Durchführung nach AAV1 (a):^[209]

Azidozucker:	27a (280 mg, 0.83 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (42 mL)
Katalysator:	Palladium auf Aktivkohle (10 %ig, 130 mg)
Reaktionszeit:	7 Stunden

Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v)	
Ausbeute:	28 (232 mg, 0.30 mmol), 36 % bezogen auf 27a (Literaturausbeute	
	nicht bekannt)	
Molmasse:	280.23 g/mol	
Summenformel:	$C_{14}H_{20}N_2O_4.$	
Molmasse: Summenformel:	nicht bekannt) 280.23 g/mol C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄ .	

Durchführung nach AAV1 (b):^[57g]

Azidozucker:	27a (200 mg, 0.71 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (50 mL)
Katalysator:	Platindioxid (30 mg, 0.13 mmol)
Reaktionszeit:	4 Stunden.

Das Reaktionsgemisch wurde zunächst unter Stickstoffatmosphäre über Kieselgur mit abs. Methanol als Laufmittel filtriert und danach 2 Tage unter Stickstoffatmosphäre über Quecksilber gerührt, um Reste kolloidalen Platins zu entfernen. Dann wurde vom Quecksilber dekantiert, das Lösungsmittel entfernt und wie beschrieben säulenchromatographisch gereinigt.

Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v)
Ausbeute:	28 (184 mg, 0.66 mmol), 92 % bezogen auf 27a
Molmasse:	280.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}N_2O_4.$

Durchführung nach AAV5:^[214]

 Azidozucker:
 27a (5.0 g, 15 mmol)

 Lösungsmittel:
 abs. THF (150 mL)

Reagenz:	Lithiumaluminiumhydrid (1.15 g, 30 mmol)
Reaktionszeit:	2 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v)
Ausbeute:	28 (2.5 g, 8.9 mmol), 59 % bezogen auf 27a
Molmasse:	280.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}N_2O_4.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 85°.

¹**H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.51-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.36-7.28 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.53 (s, 1 H, H-8), 4.73 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.4 Hz, 1 H, H-1), 4.27 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.5 Hz, 1 H, H-6a), 4.06 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 1.7 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.4 Hz, 1 H, H-6b), 3.96 (dd, 1 H, H-4), 3.75 (ddd, 1 H, H-5), 3.39 (s, 3 H, H-7), 3.24 (dd, 1 H, H-2), 3.02 (dd, 1 H, H-3), 1.67 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.0 (C9), 129.0 (C12), 128.2 (C11), 126.2 (C10), 103.2 (C1), 101.0 (C8), 79.2 (C4), 69.9 (C6), 58.2 (C5), 56.0 (C7), 53.8 (C3), 47.4 (C2) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.52-7.43 (m, 2 H, H-11), 7.40-7.33 (m, 3 H, H-10, H-12), 5.54 (s, 1 H, H-8), 4.68 (d, 1 H, H-1), 4.22 (dd, 1 H, H-6a), 4.06 (dd, 1 H, H-6b), 3.95 (dd, 1 H, H-4), 3.74 (ddd, 1 H, H-5), 3.40 (s, 3 H, H-7), 3.16 (dd, 1 H, H-2), 2.97(dd, 1 H, H-3), 2.01 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 128.8 (C12), 128.1 (C11), 126.1 (C10), 103.1 (C1), 100.7 (C8), 79.1 (C4), 69.8 (C6), 58.1 (C5), 55.7 (C7), 53.6 (C3), 47.5 (C2) ppm.

MS (EI): m/z = 280 (2%, [M]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 59.56 (59.99), H: 7.27 (7.19), N: 9.90 (9.99).

7.1.3.9 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-paranitrobenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_{NO2}, AAV2)^[57g]



Zuckermonoalkohol:	25a (1.151 g, 3.745 mmol, codestilliert mit je 4 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 20 mL)
Sulfonsäurereagenz:	4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid (1.247 g, 5.627 mmol, in 10 mL
	abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (0.929 g, 7.604 mmol)
Reaktionsbedingungen:	2 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	29_{NO2} (1.178 g, 2.392 mmol), 64 % bezogen auf 25a
Molmasse:	492.46 g/mol
Summenformel:	C20H20N4O9S.

Dünnschichtchromatographie: Rf (Kieselgel, Ethylacetat/Toluol 1/2)= 0.59.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.14-8.09, 8.06-8.01 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.42-7.32 (m, 5 H, H-14, H-15, H-16), 5.26 (s, 1 H, H-12), 4.77 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 4.7 Hz, 1 H, H-1), 4.70 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 3.7 Hz, 1 H, H-3), 4.29 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 13.1 Hz, 1 H, H6a), 4.14 (dd, ${}^{3}J_{4,3}$ = 3.8 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 2.4 Hz, 1 H, H-4), 4.10 (dd, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.6 Hz, 1 H, H-6b), 3.82 (ddd, 1 H, H-5), 3.53 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 4.6 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 1 H, H-2), 3.45 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 150.7, 142.0 (C8, C11), 136.8 (C13), 129.7 (C16), 129.5, 124.3 (C9, C10), 128.4 (C15), 126.3 (C14), 101.0, 100.9 (C1, C12), 80.9 (C3), 75.6 (C4), 68.9 (C6), 61.4 (C5), 59.8 (C2), 56.0 (C7) ppm.

MS (EI): m/z = 492 (8%, [M]⁺). **MS (ESI):** m/z = 516.15 (100%, [M+Na]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 48.87 (48.78), H: 4.44 (4.09), N: 11.39 (11.38), S: 6.76 (6.51).

7.1.3.10 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-parafluorbenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_F, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	25a (70 mg, 0.23 mmol, codestilliert mit je 1 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 5 mL)
Sulfonsäurereagenz:	39 (44 mg, 0.23 mmol, in 3 mL abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (56 mg, 0.50 mmol)
Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (3/1 v/v)
Ausbeute:	29 _F (65 mg, 0.14 mmol), 61 % bezogen auf 25a
Molmasse:	465.45 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{20}FN_{3}O_{7}S.$

¹**H NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.94-7.89, 7.11-7.05 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.46-7.41 (m, 2 H, H-14), 7.39-7.34 (m, 3 H, H-15, H-16), 5.38 (s, 1 H, H-12), 4.78 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.9 Hz, 1 H, H-1), 4.60 (dd, ${}^{3}J$ = 3.1, 7.0 Hz, 1 H, H-3), 4.30 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 13.0 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.5 Hz, 1 H, H6a), 4.15-4.07 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.84 (ddd, 1 H, H-5), 3.44-3.40 (m, 1 H, H-2), 3.43 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.3, 164.7 (C8, C11), 137.1 (C13), 131.1, 131.0, 116.8, 116.6 (C9, C10), 129.4 (C16), 128.3 (C15), 126.4 (C14), 101.1 (C12), 100.4 (C1), 78.8 (C3), 74.8 (C4), 69.1 (C6), 60.9 (C5), 58.9 (C2), 55.9 (C7) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 53.07 (51.61), H: 4.71 (4.33), N: 8.15 (9.03), S: 6.40 (6.89).

7.1.3.11DarstellungvonMethyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-para-
cyanobenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_{CN}, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	25a (1.098 g, 36 mmol, codestilliert mit je 3 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 15 mL)
Sulfonsäurereagenz:	40 (827 mg, 4.1 mmol, in 4 mL abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (524 mg, 4.7 mmol)
Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)
Ausbeute:	29_{CN} (1.23 g, 26 mmol), 73 % bezogen auf 25a

Molmasse:	472.47 g/mol
Summenformel:	$C_{21}H_{20}N_4O_7S.$

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.96, 7.56 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.44-7.37 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.28 (s, 1 H, H-13), 4.77 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 4.6 Hz, 1 H, H-1), 4.68 (dd, J_{3-4} = 3.6 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 8.5 Hz, 1 H, H-3), 4.29 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.0 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 13.1 Hz, 1 H, H-6a), 4.13-4.06 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.81 (ddd, ${}^{3}J_{5,6a}$ = 1.1 Hz, 1 H, H-5), 3.51 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 4.6 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.5 Hz, 1 H, H-2), 3.44 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 140.5, 136.9, 132.8, 129.6, 128.7, 128.4, 126.3, 117.6, 117.0
(C8, C9, C10, C11, C12, C14, C15, C16, C17), 100.9, 100.9 (C1, C13), 80.6 (C3), 75.5 (C4), 68.9
(C6), 61.3 (C5), 59.7 (C2), 56.0 (C7) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 53.72 (53.38), H: 4.41 (4.27), N: 11.25 (11.86), S: 6.47 (6.79).

7.1.3.12 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-(pyridin-3-sulfonyl)-α-D-idopyranosid (29_{Py}, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	25a (342 mg, 1.11 mmol, codestilliert mit je 2 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (1/1 v/v, 6 mL)
Sulfonsäurereagenz:	41 (198 mg, 1.1 mmol, in 2 mL abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (177 mg, 1.4 mmol)

Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)
Ausbeute:	29 _P (478 mg, 1.06 mmol), 96 % bezogen auf 25a
Molmasse:	448.45 g/mol
Summenformel:	$C_{19}H_{20}N_4O_7S.$

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 9.13 (s, 1 H, H-9), 8.74 (m, 1 H, H-10), 8.14 (m, 1 H, H-12), 7.46-7.35 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 7.28-7.22 (m, 1 H, H-11), 5.36 (s, 1 H, H-13), 4.78 (d, ³J₁-2 = 4.2 Hz, 1 H, H-1), 4.69 (dd, ³J₃₋₂ = 7.6 Hz, ³J₃₋₄ = 3.3 Hz, 1 H, H-3), 4.30 (dd, ²J_{6a-6b} = 13.0 Hz, ³J_{6a-5} = 1.3 Hz, 1 H, H6a), 4.16 (dd, ³J₄₋₃ = 3.3 Hz, ³J₄₋₅ = 2.1 Hz, 1 H, H-4), 4.09 (dd, ²J_{6b-6a} = 13.0 Hz, ³J_{6b-5} = 2.3 Hz, 1 H, H-6b), 3.83 (ddd, 1 H, H-5), 3.50 (dd, J₂₋₁ = 4.3 Hz, J₂₋₃ = 7.6 Hz, 1 H, H-2), 3.43 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ = 154.4 (C12), 148.7 (C9), 137.0 (C14), 135.8 (C10), 133.4 (C8), 129.4 (C17), 128.3 (C16), 126.4 (C15), 123.7 (C11), 100.9, 100.6 (C1, C13), 79.6 (C3), 75.1 (C4), 69.0 (C6), 61.1 (C5), 59.2 (C2), 55.9 (C7) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 52.36 (50.89), H: 4.72 (4.50), N: 12.09 (12.49), S: 6.90 (7.15).

 7.1.3.13 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-paratrifluormethylbenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (29_{CF3}, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	25a (14.0 g, 45.6 mmol, codestilliert mit je 25 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 363 mL)
Sulfonsäurereagenz:	38 (14.5 g, 59 mmol, in 25 mL abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (7.21 g, 59 mmol)
Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	29_{CF³} (19.1 g, 37 mmol), 81 % bezogen auf 25a
Molmasse:	515.46 g/mol
Summenformel:	$C_{21}H_{20}F_3N_3O_7S.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.04-8.00, 7.66-7.62 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.46-7.36 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.34 (s, 1 H, H-13), 4.79 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 4.3 Hz, 1 H, H-1), 4.71 (dd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 3.3 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.7 Hz, 1 H, H-3), 4.30 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.4 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 13.1 Hz, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, ${}^{3}J_{4,3}$ = 3.4 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 2.1 Hz, 1 H, H-4), 4.10 (dd, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 13.1 Hz, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.4 Hz, 1 H, H-6b), 3.83 (ddd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 1.9 Hz, 1 H, H-5), 3.49 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 4.2 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 7.6 Hz, 1 H, H-2), 3.44 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ = 140.0 (C8), 137.0 (C14), 136.1, 135.8, 135.5, 135.1 (q, C11), 129.5 (C17), 128.7, 128.4, 126.4 (C9, C10, C15, C16), 127.1, 124.4, 121.7, 119.0 (q, C12), 100.9 (C13), 100.6 (C1), 79.8 (C3), 75.0 (C4), 69.0 (C6), 61.1 (C5), 59.2 (C2), 55.9 (C7) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 41.41 (48.93), H: 3.71 (3.91), N: 9.39 (8.15), S: 7.02 (6.22).

7.1.3.14 Darstellung von Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-benzolsulfonyl- α -D-idopyranosid (**29**_{Ph}, AAV2)



Zuckermonoalkohol:	25a (313 mg, 1.0 mmol, codestilliert mit je 3 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 10 mL)
Sulfonsäurereagenz:	Benzolsulfonsäurechlorid (169 $\mu\text{L},233$ mg, 1.3 mmol, in 3 mL
	abs. Dichlormethan)
Hilfsreagenz:	DMAP (162 mg, 1.4 mmol)
Reaktionsbedingungen:	14 Tage bei Raumtemperatur Rühren (a)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	29 _{Ph} (375 mg, 0.84 mmol), 84 % bezogen auf 25a
Molmasse:	447.46 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{21}N_3O_7S.$

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.96-7.90, 7.63-7.33 (m, 10 H, H-9, H-10, H-11, H-14, H-15, H-16), 5.40 (s, 1 H, H-12), 4.79 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.6 Hz, 1 H, H-1), 4.62 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 6.3 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 3.0 Hz, 1 H, H-3), 4.29 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.2 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.9 Hz, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, ${}^{3}J_{4,5}$ = 2.2 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 2.6 Hz, 1 H, H-4), 4.09 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.2 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.9 Hz, 1 H, H-6b), 3.85 (ddd, ${}^{3}J$ = 1.6 Hz, 1 H, H-5), 3.42 (s, 3 H, H-7), 3.40 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 3.7 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 6.2 Hz, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.1, 136.2 (C8, C13), 134.3 (C11), 129.4 (C9), 129.3 (C16), 128.3, 128.1 (C10, C15), 126.4 (C14), 101.0 (C12), 100.2 (C1), 78.1 (C3), 74.4 (C4), 69.2 (C6), 60.6 (C5), 58.5 (C2), 55.8 (C7) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 54.63 (53.68), H: 4.99 (4.73), N: 8.50 (9.39), S: 6.64 (7.17).

7.1.3.15Versuch zur Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy-
 α -D-talopyranosid (**30**, AAV4) über Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-
3-O-trifluormethansulfonyl- α -D-idopyranosid (**29**_{Tf}, AAV2)^[240]



Zuckermonoalkohol:	25a (4.6 g, 15 mmol, codestilliert mit je 10 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 317 mL)
Sulfonsäurereagenz:	Trifluormethansulfonsäureanhydrid (3.8 mL, 6.50 g, 23 mmol)
Hilfsreagenz:	DMAP (3.68 g, 33 mmol)
Reaktionsbedingungen:	ein Tag bei 4 °C (b)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	29 _{τf} (3.01 g, 6.9 mmol); 46 % bezogen auf 25a
Molmasse:	439.36 g/mol
Summenformel:	$C_{15}H_{16}F_3N_3O_7S.$

Aufgrund seiner Instabilität (Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure) konnte $29_{\tau f}$ nicht vollständig charakterisiert werden. Es wurden lediglich NMR-Spektren aufgenommen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.53-7.48 (m, 2 H, H-11), 7.41-7.34 (m, 3 H, H-12, H-13), 5.60 (s, 1 H, H-9), 4.94 (dd, ${}^{3}J_{3,2} = 6.8$ Hz, ${}^{3}J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, H-3), 4.91 (d, ${}^{3}J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1 H, H-1), 4.38 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 1.1$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 13.0$ Hz, 1 H, H-6a), 4.31 (dd, 1 H, H-4), 4.20 (dd, ${}^{3}J_{6b,5} = 2.2$ Hz, ${}^{2}J_{6b,6a} = 13.0$ Hz, 1 H, H-6b), 3.93 (ddd, ${}^{3}J = 1.5$ Hz, 1 H, H-5), 3.64 (dd, ${}^{3}J_{2,1} = 3.7$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 6.8$ Hz, 1 H, H-2), 3.48 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.8 (C10), 129.4 (C13), 128.4 (C12), 126.2 (C11), 101.0 (C9), 100.3 (C1), 83.4 (C3), 74.3 (C4), 69.0 (C6), 60.7 (C5), 58.7 (C2), 56.1 (C7) ppm.



Sulfonsäureester:	29 _π (0.63 g, 2.1 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (80 mL)
Azidreagenz:	Trimethylsilylazid (0.35 mL, g, 2.7 mmol)
Hilfsreagenz:	Tetra-n-butylammoniumfluorid (1 M in THF, 2.6 mL)
Reaktionsbedingungen:	16 Stunden zum Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v).

Das gewünschte Produkt **30** konnte nicht erhalten werden.

7.1.3.16 Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid (**30**, AAV3) über Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-trifluormethansulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_{Tf}, AAV2)^[240]



Zuckermonoalkohol:	25a (12.2 g, 39.7 mmol, codestilliert mit je 20 mL abs. Pyridin)
Lösungsmittelgemisch:	abs. Dichlormethan und abs. Pyridin (4/1 v/v, 317 mL)
Sulfonsäurereagenz:	Trifluormethansulfonsäureanhydrid (9.8 mL, 16.0 g, 34.7 mmol)
Hilfsreagenz:	DMAP (7.21 g, 59 mmol)
Reaktionsbedingungen:	ein Tag bei 4 °C (b)
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (3/1 v/v)
Ausbeute:	29_{7f} (12.8 g, 29.1 mmol); 73 % bezogen auf 25a
Molmasse:	439.36 g/mol
Summenformel:	C ₁₅ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₇ S.

Aufgrund seiner Instabilität (Eliminierung von Trifluormethansulfonsäure) konnte $29_{\tau f}$ nicht vollständig charakterisiert werden. Es wurden lediglich NMR-Spektren aufgenommen.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.53-7.48 (m, 2 H, H-11), 7.41-7.34 (m, 3 H, H-12, H-13), 5.60 (s, 1 H, H-9), 4.94 (dd, ${}^{3}J_{3,2} = 6.8$ Hz, ${}^{3}J_{3,4} = 3.1$ Hz, 1 H, H-3), 4.91 (d, ${}^{3}J_{1,2} = 3.7$ Hz, 1 H, H-1), 4.38 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 1.1$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 13.0$ Hz, 1 H, H-6a), 4.31 (dd, 1 H, H-4), 4.20 (dd, ${}^{3}J_{6b,5} = 2.2$ Hz, ${}^{2}J_{6b,6a} = 13.0$ Hz, 1 H, H-6b), 3.93 (ddd, ${}^{3}J = 1.5$ Hz, 1 H, H-5), 3.64 (dd, ${}^{3}J_{2,1} = 3.7$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 6.8$ Hz, 1 H, H-2), 3.48 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.8 (C10), 129.4 (C13), 128.4 (C12), 126.2 (C11), 101.0 (C9), 100.3 (C1), 83.4 (C3), 74.3 (C4), 69.0 (C6), 60.7 (C5), 58.7 (C2), 56.1 (C7) ppm.



Sulfonsäureester:	29 _π (12.8 g, 29.1 mmol)
Lösungsmittelgemisch:	DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 233 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (13.3 g, 205 mmol)
Reaktionsbedingungen:	12 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v)
Ausbeute:	30 (2.5 g, 7.5 mmol), 25 % bezogen auf 29 _{Tf} , 19 % bezogen auf
25a	
Molmasse:	332.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.60-7.56 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.31 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.60 (s, 1 H, H-8), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.39-4.33 (m, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.4 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.8 Hz, 2 H, H-6a, H-4), 4.14 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.0 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.7 Hz, 1 H, H-6b), 3.69-3.61 (m, 3 H, H-2, H-3, H-5), 3.41 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.3 (C9), 129.0 (C12), 128.2 (C11), 126.3 (C10), 101.5 (C8), 99.8 (C1), 73.2 (C4), 69.8 (C6), 62.6, 58.6, 56.0 (C2, C3, C5), 55.6 (C7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{v} = 2114$ (s, $v_s[N_3]$) cm⁻¹.

MS (EI): m/z = 332 (7%, [M]*).

MS (FAB): m/z = 331.1 (5%, [M]⁺).

HRMS (ESI): m/z = 333.1304 (7 %, [M+H]⁺, berechnet: 333.1311), 355.1107 (15 %, [M+Na]⁺, berechnet: 355.1131).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 51.32 (50.60), H: 5.07 (5.09), N: 22.79 (25.29).

7.1.3.17 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**30**) aus Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-para-trifluormethylbenzolsulfonyl- α -D-idopyranosid (**29**_{CF3})



Durchführung nach AAV3:

Sulfonsäureester:	29_{CF₃} (19.1 g, 37 mmol)
Lösungsmittelgemisch:	DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 295 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (18 g, 0.28 mol)
Reaktionsbedingungen:	12 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	30 (4.2 g, 13 mmol), 34 % bezogen auf 29 _{CF3}
Molmasse:	332.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

Durchführung nach AAV4:

Sulfonsäureester:	29_{CF³} (113 mg, 0.22 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (5 mL)

Azidreagenz:	Trimethylsilylazid (44 μL, 38 mg, 0.33 mmol)
Hilfsreagenz:	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid (1 M in THF, 329 μL)
Reaktionsbedingungen:	16 Stunden zum Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v)
Ausbeute:	30 (60 mg, 0.18 mmol), 83 % bezogen auf 29_{CF3}
Molmasse:	332.23 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{16}N_6O_4.$

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.60-7.56 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.31 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.60 (s, 1 H, H-8), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.39-4.33 (m, ${}^{3}J_{6a,5} = 1.4$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 12.8$ Hz, 2 H, H-6a, H-4), 4.14 (dd, ${}^{3}J_{6b,5} = 2.0$ Hz, ${}^{2}J_{6b,6a} = 12.7$ Hz, 1 H, H-6b), 3.69-3.61 (m, 3 H, H-2, H-3, H-5), 3.41 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.3 (C9), 129.0 (C12), 128.2 (C11), 126.3 (C10), 101.5 (C8), 99.8 (C1), 73.2 (C4), 69.8 (C6), 62.6, 58.6, 56.0 (C2, C3, C5), 55.6 (C7) ppm. IR (KBr): \tilde{v} = 2114 (s, v_s[N₃]) cm⁻¹.

MS (EI): m/z = 332 (7 %, [M]*).
MS (FAB): m/z = 331.1 (5 %, [M]⁺).
HRMS (ESI): m/z = 333.1304 (7 %, [M+H]⁺, berechnet: 333.1311), 355.1107 (15 %, [M+Na]⁺, berechnet: 355.1131).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 51.32 (50.60), H: 5.07 (5.09), N: 22.79 (25.29).

7.1.3.18 Versuche zur Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3dideoxy- α -D-talopyranosid (**30**, AAV3) aus **29**_{Ph}, **29**_{CN} und **29**_{Py}



Sulfonsäureester	Azidreagenz: Natriumazid	Reaktionsbedingungen
29 _{Ph} (104 mg, 0.23 mmol)	76 mg, 1.2 mmol	67 h zum Rückfluss
29_{CN} (122 mg, 0.26 mmol)	84 mg, 1.3 mmol	9.5 h zum Rückfluss
29 _{Py} (114 mg, 0.25 mmol)	83 mg, 1.3 mmol	41 h zum Rückfluss

Lösungsmittelgemisch:	jeweils DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 5 mL)
Laufmittelgemisch:	jeweils Toluol und Ethylacetat (6/1 v/v).

Das gewünschte Produkt **30** konnte in keinem Fall erhalten werden.

 7.1.3.19 Versuche zur Darstellung von Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid (**30**) aus Methyl-2-azido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-para-nitrobenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_{NO2})



Durchführung nach AAV4:

Sulfonsäureester:	29_{NO2} (189 mg, 0.384 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (20 mL)
Azidreagenz:	Trimethylsilylazid (0.07 mL, 62 mg, 0.5 mmol)
Hilfsreagenz:	Tetra-n-butylammoniumfluorid (1 M in THF, 0.5 mmol)
Reaktionsbedingungen:	3 Stunden zum Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v).

Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurden drei Fraktionen erhalten, die vierte Fraktion konnte durch Veränderung des Laufmittels auf Ethylacetat gewonnen werden. Von den Fraktionen wurde im Vakuum das Lösungsmittel abgetrennt und die Rückstände im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt **30** konnte nicht gewonnen werden. Stattdessen wurde das Produkt der aromatischen nukleophilen Substitution der Nitrogruppe mit Azid, Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-para-azidobenzolsulfonyl- α -Didopyranosid (**29**_{N3}), welches durch Einkristallröntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde, und die Folgeprodukte **25a** und 4-Azidobenzolsulfonsäure sowie das Edukt **29**_{NO2} erhalten.

nach ¹H-NMR 38 mg (0.078 mmol), 20 % bezogen auf 29_{N³}: Ausbeute: 29_{NO2}. $16 \xrightarrow{12} 5 \xrightarrow{0} 7$ $15 14 \xrightarrow{12} 5 \xrightarrow{0} 7$ $0 \xrightarrow{4} 1 \xrightarrow{1} 0 \xrightarrow{0} 0$ $0_2 \xrightarrow{5} 3 \xrightarrow{2} N_3$ $8 \xrightarrow{8} 9$ Molmasse: 488.47 g/mol Summenformel: C₂₀H₂₀N₇O₇S Ethylacetat/Toluol Dünnschichtchromatographie: (Kieselgel, Rf 1/3) = 0.74.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82-7.76 (m, 2 H, H-9), 7.39-7.34 (m, 2 H, H-14), 7.34-7.28 (m, 3 H, H-15, H-16), 6.94-6.89 (m, 2 H, H-10), 5.30 (s, 1 H, H-12), 4.71 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 4.0 Hz, 1 H, H-1), 4.52 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.1 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 3.1 Hz,1 H, H-3), 4.23 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 12.9 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 1.2 Hz, 1 H, H-6a), 4.08-4.00 (m, 2 H, H-6b, H-4), 3.37 (s, 3 H, H-7), 3.36 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.6 Hz, ${}^{3}J_{HH}$ = 4.7 Hz, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 146.3 (C8), 137.0 (C13), 131.9 (C11), 130.1 (C9), 129.4 (C16), 128.3 (C15), 126.3 (C14), 119.5 (C10), 101.0 (C12), 100.4 (C1), 78.7 (C3),74.9 (C4), 69.0 (C6), 60.8 (C5), 58.9 (C2), 55.9 (C12) ppm.

MS (ESI): $m/z = 511.17 ([M+Na]^+; berechnet: 511.10).$

4-Azidobenzolsulfonsäure:

Ausbeute: nach ¹H-NMR ca. 15 mg (0.075 mmol), 20 % bezogen auf **29**_{NO2}.

Molmasse: 199.19 g/mol

 $\label{eq:summerformel:c6H5N3O3S} \textbf{Summerformel:} \quad C_6H_5N_3O_3S$

Dünnschichtchromatographie: R_f (Kieselgel, Ethylacetat/Toluol 1/3)= 0.5.

 $HO_3S \xrightarrow{1}_{2} \xrightarrow{4} N_3$

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.02-7.98 (m, 2 H, H-3), 6.58-6.54 (m, 2 H, H-2) ppm.

25a: Ausbeute: nach ¹H-NMR 59 mg (0.19 mmol), 50 % bezogen auf 29_{NO^2} . Molmasse: 307.30 g/mol Summenformel: C₁₄H₁₇N₃O₅ Dünnschichtchromatographie: R_f (Kieselgel, Ethylacetat/Toluol 1/3)= 0.36.

Durchführung nach AAV3 (a):

Sulfonsäureester:	29_{NO2} (200 mg, 0.41 mmol)
Lösungsmittel:	DMF (10 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (130 mg, 2.00 mmol)
Reaktionsbedingungen:	2.5 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v) .

Die vier Fraktionen wurden im Vakuum vom Lösungsmittel getrennt und die Rückstände anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde neben 29_{Ns} auch 25a, 4-Azidobenzolsulfonsäure und 29_{No^2} erhalten.

29 _{Ns} : Ausbeute:	132 mg (0.268 mmol), 65 % bezogen auf 29_{NO2}
Molmasse:	492.46 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{20}N_4O_9S$
Dünnschichtchromatographie:	R _f (Kieselgel, Ethylacetat/Toluol 1/2)= 0.59.

4-Azidobenzolsulfonsäure: Ausbeute: 9 mg (0.05 mmol), 12 % bezogen auf bezogen auf29_{NO2}.

25a: Ausbeute: 43 mg (0.14 mmol), 34% bezogen auf **29**_{NO2}.

Durchführung nach AAV3 (b):

Sulfonsäureester:	29_{NO2} (194 mg, 0.039 mmol)
Lösungsmittel:	DMF (10 mL)
Azidreagenz:	Lithiumazid (20%ig in Wasser, 0.27 mL, 137 mg, 2.8 mmol)
Reaktionsbedingungen:	6 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (2/1 v/v) .

Die vier Fraktionen wurden im Vakuum vom Lösungsmittel getrennt und die Rückstände anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurde neben 29_{Ns} auch 25a, 4-Azidobenzolsulfonsäure und 29_{No^2} erhalten.

29_{N3}:Ausbeute: nach ¹H-NMR 98 mg (0.20 mmol), 52 % bezogen auf bezogen auf 29_{NO2} .

4-Azidobenzolsulfonsäure: Ausbeute: nach ¹H-NMR ca. 7 mg (0.04 mmol), 10 % bezogen auf **29**_{NO2}.

25a: Ausbeute: nach ¹H-NMR 38 mg (0.12 mmol), 31 % bezogen auf **29**_{NO2}.

7.1.3.20 Versuch zur Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diazido-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid (**30**, AAV3) aus Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-para-fluorbenzolsulfonyl- α -D-idopyranosid (**29**_F)



Sulfonsäureester:	29 _F (50 mg, 0.11 mmol)
Lösungsmittelgemisch:	DMF und 1,4-Dioxan (4/1 v/v, 10 mL)
Azidreagenz:	Natriumazid (35 mg, 0.54 mmol)
Reaktionsbedingungen:	4 Stunden unter Rückfluss
Laufmittelgemisch:	Toluol und Ethylacetat (5/1 v/v) .

Das gewünschte Produkt **30** konnte nicht erhalten werden.

7.1.3.21 Versuch zur Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy- α -D-talopyranosid (**31**) durch Hydrierung (AAV1)^[209]



Azidozucker:	30 (240 mg, 0.72 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (36 mL)
Katalysator:	Palladium auf Aktivkohle (10 %ig, 110 mg)
Reaktionszeit:	18 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v).

Das gewünschte Produkt **31** konnte nicht erhalten werden.

7.1.3.22 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid (**31**, AAV5)^[214]



Azidozucker:	30 (1.8 g, 5.4 mmol)
Lösungsmittel:	abs. THF (150 mL)
Reagenz:	Lithiumaluminiumhydrid (410 mg, 11 mmol)
Reaktionszeit:	2 Stunden
Laufmittelgemisch:	Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v)

 Ausbeute:
 31 (0.9 g, 3.2 mmol), 60 % bezogen auf 30

 Molmasse:
 280.23 g/mol

 Summenformel:
 C₁₄H₂₀N₂O₄.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 82^{\circ}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.42 (m, 2 H, H-10), 7.36-7.29 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.42 (s, 1 H, H-8), 4.73 (d, 1 H, H-1), 4.25 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 1.3$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 12.6$ Hz, 1 H, H-6a), 4.06-3.98 (m, ${}^{3}J_{6b,5} = 1.8$ Hz, ${}^{2}J_{6b,6a} = 12.6$ Hz, 2 H, H-4, H-6b), 3.58 (ddd, 1 H, H-5), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.15 (dd, ${}^{3}J_{3,2} = 3.9$ Hz, ${}^{3}J_{3,4} = 3.9$ Hz, 1 H, H-3), 2.75 (dd, ${}^{3}J_{2,3} = 4.1$ Hz, 1 H, H-2), 1.89 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.0 (C9), 129.0 (C12), 128.3 (C11), 126.1 (C10), 104.5 (C8), 101.4 (C1), 76.6 (C4), 69.9 (C6), 62.6 (C5), 55.1 (C7), 53.5 (C2), 47.5 (C3) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.53-7.29 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.44 (s, 1 H, H-8), 4.70 (d, 1 H, H-1), 4.20 (dd, 1 H, H-6a), 4.09-3.96 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.57 (ddd, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.17 (dd, 1 H, H-3), 2.76 (dd, 1 H, H-2), 2.65 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 128.9 (C12), 128.2 (C11), 126.1 (C10), 104.2 (C8), 101.2 (C1), 76.3 (C4), 69.9 (C6), 62.5 (C5), 54.9 (C7), 52.8 (C2), 47.3 (C3) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 281.1615 (100 %, [M+H]⁺, berechnet: 281.1501).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 58.20 (59.99), H: 7.08 (7.19), N: 9.57 (9.99).

7.1.4 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-idopyranosid (**32**)



Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-idopyranosid (**32**) wurde dargestellt wie bereits publiziert.^[57m]

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 7.51-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.32 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.50 (s, 1 H, H-8), 4.71 (d, 1 H, H-1), 4.35 (dd, 1 H, H-6a), 4.12 (dd, 1 H, H-6b), 3.90 (dd, 1 H, H-4), 3.86 (ddd, 1 H, H-5), 3.42 (s, 3 H, H-7), 3.11 (dd, 1 H, H-3), 2.85 (dd, 1 H, H-2), 1.81 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 137.8 (C9), 129.2 (C12), 128.4 (C11), 126.1 (C10), 103.9 (C1), 101.3 (C8), 77.4 (C4), 70.0 (C6), 58.8 (C5), 55.7 (C7), 52.3 (C3), 51.6 (C2) ppm.

7.2 Modifizierungen der Kohlenhydrate

Folgende Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich: Ethinylbenzol (77840) wurde von *Fluka*, Dicyclohexylcarbodiimid (42942) von *Merck* und Picolinsäure (P42800) von der Firma *Aldrich* erworben.

7.2.1 Darstellung von Methyl-2-acetylamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy 3-N-toluolsulfonylamido-α-D-glucopyranosid (11)



Es wurde 9 (405 mg, 1.3 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in einer Mischung aus abs. Pyridin (40 mL) und abs. Triethylamin (2 mL) gelöst und bei 0 °C Toluolsulfonylchlorid (359 mg, 1.9 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 26 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingeengt und die Reste an Pyridin dreimal mit Toluol codestilliert. Der feste Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und die organische Phase dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit demin. Wasser gewaschen. Nach dem Einengen wurde der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1 v/v/v) als Laufmittel gereinigt.

Ausbeute:	11 (400 mg, 0.84 mmol), 65 % Ausbeute bezogen auf 9
Molmasse:	476.54 g/mol
Summenformel:	$C_{23}H_{28}N_2O_7S.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 21^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.63, 6.87 (AA'BB', 4 H, H-11, H-12), 7.45-7.22 (m, 5 H, H-17, H-18, H-19), 6.29 (d, 1 H, H-N-2), 5.91 (d, 1 H, H-N-3), 5.33 (s, 1 H, H-15), 4.78 (d, 1 H, H-1), 4.25-4.16 (m, 2 H, H-2, H-6a), 3.85-3.64 (m, 3 H, H-3, H-6b, H-5), 3.48 (dd, 1 H, H-4), 3.40 (s, 3 H, H-7), 2.24 (s, 3 H, H-14), 2.06 (s, 3 H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ = 171.7 (C8), 142.7, 138.3, 137.0 (C10, C13, C16), 129.2, 127.1 (C11, C12), 128.9 (C19), 128.1 (C18), 126.4 (C17), 101.8 (C15), 98.9 (C1), 79.6 (C4), 68.9 (C6), 64.1 (C5), 55.4 (C7), 54.6 (C3), 53.2 (C2), 23.5 (C9), 21.6 (C14) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 477.1711 (95 %, [M+H]⁺, berechnet: 477.1695).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 56.21 (57.97), H: 6.26 (5.92), N: 5.39 (5.88), S: 6.00 (6.73).

7.2.2 Darstellung von Methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3toluolsulfonylamido-α-D-glucopyranosid (**12**)



Es wurde **11** (250 mg, 0.52 mmol) in unvergälltem, frisch destilliertem und heißem Ethanol (15 mL) gelöst, das Kaliumhydroxid (4.0 g, 71 mmol) enthielt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt, danach vorsichtig in heißes, demin. Wasser gegeben und nach dem Abkühlen mit DCM extrahiert. Dann wurde die organische Phase im Vakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Gemisch aus Chloroform, Methanol und Triethylamin (150/100/1) als Laufmittel gereinigt.

 Ausbeute:
 12 (150 mg, 0.35 mmol), 66 % bezogen auf 11

 Molmasse:
 434.51 g/mol

 Summenformel:
 C₂₁H₂₆N₂O₆S.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 59°.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.53, 6.76 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.31-7.15, 7.04-6.99 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.15 (s, 1 H, H-13), 4.70 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.3 Hz, 1 H, H-1), 4.10 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.65 (ddd, 1 H, H-5), 3.53 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 10.2 Hz, 1 H, H-

6b), 3.40 (dd, ${}^{3}J_{3,4} = {}^{3}J_{3,2} = 10.1$ Hz, 1 H, H-3), 3.33 (s, 3 H, H-7), 3.22 (dd, ${}^{3}J_{4,5} = 9.2$ Hz, ${}^{3}J_{4,3} = 10.0$ Hz, 1 H, H-4), 2.76 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 3.4$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 10.0$, 1 H, H-2), 2.16 (s, 3 H, H-12) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 129.2, 127.2 (C9, C10), 128.9 (C17), 128.0 (C16), 126.3 (C15), 101.8 (C13), 100.8 (C1), 79.3 (C4), 69.0 (C6), 63.7 (C5), 57.7 (C3), 56.5 (C2), 55.4 (C7), 21.6 (C12) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 58.57 (58.05), H: 6.14 (6.03), N: 6.48 (6.45), S: 6.85 (7.36).

 7.2.3 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3bis(picolinamido)-α-D-idopyranosid (**33**)



Picolinsäure (63 mg, 0.51 mmol), DMAP (62 mg, 0.51 mmol) und DCC (105 mg, 0.51 mmol) wurde in abs. DCM (5 mL) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von **32** (57 mg, 2.0 mmol) in abs. DCM (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 72 Stunden unter Stickstoff bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das braunrote Filtrat wurde mit Aktivkohle versetzt. Nach 48 Stunden wurde filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Toluol/Ethylacetat 10/1 v/v).

Ausbeute: 33 (6 mg, 0.01 mmol), 6 % bezogen auf 32

 Molmasse:
 490.51 g/mol

 Summenformel:
 C₂₆H₂₆N₄O₆.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 9.43 (m, 2 H, N-H), 8.61, 8.23-8.17, 8.14-8.07, 7.86, 7.80-7.79, 7.49-7.40, 7.32 (m, 13 H, H-10, H-11, H-12, H-13, H-16, H-17, H-18), 5.64 (s, 1 H, H-14), 4.98 (d, 1 H, H-1), 4.60 (dd, 1 H, H-3), 4.47 (dd, 1 H, H-2), 4.38 (dd, 1 H, H-6a), 4.22 (dd, 1 H, H-4), 4.13 (dd, 1 H, H-6b), 3.99 (ddd, 1 H, H-5), 3.61 (s, 3 H, H-7) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 441.1558 (35 %), 459.1668 (98 %), 491.1930 (89 %, [M+H]⁺, berechnet: 491.1931), 513.1749 (56 %, [M+Na]⁺, berechnet: 513.1750), 529.1607 (6 %, [M+K]⁺, berechnet: 529.1489).

7.2.4 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(4'phenyl-1',2',3'-triazolyl)-α-D-gulopyranosid (**34a**)^[61a]



Es wurden Kupfersulfat-Pentahydrat (234 mg, 0.94 mmol) und Natriumascorbat (0.5 M in Wasser, 3.8 mL Lsg., 1.9 mmol) in einer Mischung aus *tert*-Butanol und Wasser (3/2 v/v, 25 mL) gelöst und gerührt, bis sich die Farbe von blau zu grün veränderte. Dann wurden **27a** (780 mg, 2.3 mmol) und Ethinylbenzol (0.65 mL, 0.60 g, 5.9 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit DCM (3x 25 mL) extrahiert und die organische Phase mit wässriger NaEDTA-Lösung (0.1 M, 3x 40 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum

eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 70-230 mesh, Petrolether/Ethylacetat 10/1, 5/1, 2/1 v/v). Es wurde ein unlösliches gelb-oranges Nebenprodukt (**34b**) isoliert, das Kupfer enthält, aber nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.

 34a: Ausbeute:
 0.70 g (1.3 mmol), 57 % bezogen auf 27a

 Molmasse:
 536.58 g/mol

 Summenformel:
 C₃₀H₂₈N₆O₄.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 118^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.65-7.21 (m, 15 H, H-11, H-12, H-13, H-16, H-17, H-18), 7.46, 6.79 (s, 2 H, H-8), 5.70 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 5.5 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 3.5 Hz, 1 H, H-3), 5.73 (s, 1 H, H-14), 5.21 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.4 Hz, 1 H, H-1), 5.18 (dd, ${}^{3}J_{2,3}$ = 5.5 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 1.9 Hz, 1 H, H-2), 4.96 (dd, ${}^{3}J_{4,5}$ = 1.6 Hz, 1 H, H-4), 4.84 (ddd, ${}^{3}J$ = 1.6 Hz, 1 H, H-5), 4.43 (dd, 1 H, H-6a), 4.32 (dd, 1 H, H-6b), 3.44 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CDCl₃): δ = 148.0, 147.2 (C9), 137.2 (C12), 130.0, 129.8 (C10), 129.6, 128.9, 128.5, 128.5, 126.3, 126.0, 125.8 (C11, C12, C13, C16, C17, C18), 121.3, 121.2 (C8), 101.7 (C14), 97.0 (C1), 73.5 (C4), 69.2 (C6), 61.8 (C3), 60.1 (C2), 57.3 (C5), 55.5 (C7) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 537.2521 (100 %, $[M+H]^+$, berechnet: 537.2250), 559.2060 (60 %, $[M+Na]^+$, berechnet: 559.2070).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 66.87 (67.15), H: 5.57 (5.26), N: 14.69 (15.66).

34b: Elementaranalyse gemessen in % (berechnet für C₈H₅Cu in %): C: 56.42 (58.35); H: 3.20 (3.06), N: 0.96 (0.00), Cu: 36.92 (38.59).

7.2.5 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(4'phenyl-1',2',3'-triazolyl)-α-D-talopyranosid (**35**)^[61a]



Es wurden Kupfersulfat-Pentahydrat (301 mg, 1.2 mmol) und Natriumascorbat (0.5 M in Wasser, 4.8 mL Lsg., 2.4 mmol) in einer Mischung aus *tert*-Butanol und Wasser (3/2 v/v, 30 mL) gelöst und gerührt, bis sich die Farbe von blau zu grün veränderte. Dann wurden **30** (1.0 g, 3.0 mmol) und Ethinylbenzol (0.83 mL, 0.77 g, 7.6 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit DCM (3x 30 mL) extrahiert und die organische Phase mit wässriger NaEDTA-Lösung (0.1 M, 3x 50 mL) gewaschen . Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, 70-230 mesh, Petrolether/Ethylacetat 10/1, 5/1, 2/1 v/v).

 Ausbeute:
 35 (0.98 g, 1.8 mmol), 61 % bezogen auf 30

 Molmasse:
 536.58 g/mol

 Summenformel:
 C₃₀H₂₈N₆O₄.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -150^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.47, 7.31-7.10 (m, 15 H, H-11, H-12, H-13, H-16, H-17, H-18), 8.62, 6.76 (s, 2 H, H-8), 5.84 (dd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 5.0 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 3.5 Hz, 1 H, H-3), 5.51 (s, 1 H, H-14), 5.33 (dd, 1 H, H-2), 5.06 (d, 1 H, H-1), 4.51-4.44 (m, 2 H, H-4, H-6a), 4.23 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 1.5 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.8 Hz, 1 H, H-6b), 4.09 (ddd, 1 H, H-5), 3.49 (s, 3 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 129.2, 128.8, 128.6, 128.5, 128.1, 128.0, 125.8, 125.7, 125.4 (C11, C12, C13, C16, C17, C18), 122.5, 120.8 (C8), 100.5, (C14), 99.6 (C1), 72.2 (C4), 69.5 (C6), 62.4 (C5), 58.8 (C2), 56.2 (C3), 55.9 (C7) ppm.

HRMS (ESI): $m/z = 537.2536 (100 \%, [M+H]^+, berechnet: 537.2250), 559.2081 (60 \%, [M+Na]^+, berechnet: 559.2070).$

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 66.48 (67.15), H: 5.34 (5.26), N: 15.36 (15.66).
7.3 Darstellung der organischen Reagenzien

Folgende Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich: 3-Trifluormethylanilin wurde von *ABCR* (AB102930, 99 %) erhalten. *para*-Carboxysulfonsäureamid (39317, 95 %) und Pyridin-3-sulfonsäure (13192, 98 %) wurden bei *Acros* bezogen. Chlorsulfonsäure (26388) wurde von *Sigma-Aldrich* erworben. Hypophosphorige Säure (50 %ig in Wasser) (14142) und Fluorbenzol (A14384) wurden von *Alfa Aesar* erhalten.

7.3.1 Darstellung von 2-Amino-4-trifluormethylbenzolsulfonsäure (36)^[242]



Es wurde 3-Trifluormethylanilin (20.0 mL, 25.8 g, 160 mmol) in abs. 1,2-Dichlorbenzol (160 mL) gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren Chlorsulfonsäure (11.7 mL, 20.5 g, 176 mmol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für fünf Stunden zum Rückfluss auf 180 °C erhitzt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwickelt wurde. Danach wurde die Lösung abgekühlt, der entstandene Niederschlag filtriert und mit Diethylether gewaschen. Der Niederschlag wurde in warmer Natriumcarbonatlösung (2M, 100 mL) und demin. Wasser (200 mL) gelöst und die Lösung mit Diethylether gewaschen. Die wässrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, bis ein pH-Wert von ca. 4 erreicht wurde. Hierbei fiel das Produkt in Form farbloser Nadeln aus. Diese wurden filtriert und mit wenig Wasser gewaschen.

Ausbeute:36 (30.1 g, 125 mmol), 78 % bezogen auf 3-Trifluormethylanilin (keineAusbeuteAusbeute

Molmasse: 241.19 g/mol

 $\label{eq:summerformel:condition} \textbf{Summerformel:} \quad C_7H_6F_3NO_3S.$

¹**H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz):** δ = 7.83 (d, 1 H, H-6), 7.35 (s, 1 H, H-3), 6.95 (d, 1 H, H-5), 3.50 (s, 2 H, N-H)ppm.

7.3.2 Darstellung von Natrium-*para*-trifluormethylbenzolsulfonat (37)^{[243],[244]}



Es wurde **36** (2.55 g, 10.6 mmol) in demin. Wasser (34 mL) gelöst und Natriumhydroxid (423 mg, 10.6 mmol) sowie Natriumnitrit (732 mg, 10.6 mmol) zugegeben. Diese Lösung wurde langsam unter Rühren in ein Gemisch aus demin. Wasser (17 mL), Eis (25.4 g) und Salzsäure (37 %ig, 3.1 mL, 3.7 g). Die entstandene Lösung wurde 5 Minuten bei maximal 5 °C gerührt. Danach wurde langsam unter Rühren hypophosphorige Säure (50 %ig in Wasser, 5.1 mL, 7.0 g, 53 mmol) zugetropft. Die entstandene Lösung wurde 48 Stunden bei ca. 5 °C im Kühlschrank aufbewahrt. Danach wurde die Reaktionslösung filtriert und auf ein Viertel im Vakuum eingeengt und der entstandene Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wurde mit siedendem Methanol (204 mL) extrahiert und die organische Lösung mit Natronlauge (50 %ig) bis zur stark alkalischen Reaktion behandelt. Nach Einengen und Kühlen fiel das Produkt als farbloser Niederschlag aus.

Ausbeute:	37 (1.49 g, 6.57 mmol), 62 % bezogen auf 36 (Literatur ^[244] : 65 %)
Molmasse:	226.17 g/mol
Summenformel:	$C_7H_4F_3NaO_3S.$

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 7.84-7.78 (m, 1 H, H-6), 8.18-8.14 (m, 2 H, H-3, H-4), 7.73-7.68 (m, 1 H, H-5) ppm.

7.3.3 Darstellung von *para*-Trifluormethylbenzolsulfonsäurechlorid (**38**)^[232]



Es wurde **37** (5.0 g, 22 mmol) unter Stickstoffatmosphäre mit Phosphorpentachlorid (10 g, 48 mmol) versetzt und das Gemisch für eine Stunde auf 150 °C erhitzt. Das überschüssige Phosphorpentachlorid sowie das entstandene Phosphoroxytrichlorid wurden durch mehrmalige Codestillation mit abs. Xylol entfernt. Der Rückstand wurde mit abs. Toluol extrahiert. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt und getrocknet.

Ausbeute:38 (4.9 g, 20 mmol), 91 % bezogen auf 37 (keine
Ausbeute^[232] angegeben)Molmasse:244.62 g/molSummenformel:C7H4ClF3O2S.

Smp.: 31 °C (Lit.: 31-33 °C).^[5]

7.3.4 Darstellung von *para*-Fluorbenzolsulfonsäurechlorid (**39**)^{[232],[245]}



Es wurde zu Fluorbenzol (97 mL, 100 g, 1.04 mol) unter Rühren bei 0 °C Chlorsulfonsäure (208 mL, 364 g, 3.12 mol) getropft. Die Reaktionslösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt und am nächsten Tag für 3 Stunden auf 60 °C erhitzt. Danach wurde die Lösung langsam in Eiswasser gegeben, der entstandene Niederschlag filtriert und zunächst im Luftstrom und später im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

 Ausbeute:
 39 (186 g, 957 mmol), 92 % bezogen auf Fluorbenzol (Literatur^[243]: 73

 %)
 Molmasse:

 194.61 g/mol

 Summenformel:
 C₆H₄ClFO₂S.

¹**H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):** δ = 8.01, 7.23 (AA'BB', 4 H, H-2, H-3) ppm.

7.3.5 Darstellung von *para*-Cyanobenzolsulfonsäurechlorid (**40**)^[246]



Es wurde zu *para*-Carboxysulfonsäureamid (50 g, 249 mmol) unter Stickstoffatmosphäre Phosphorpentachlorid (103 g, 495 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren für drei Stunden auf 200 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand aus abs. Toluol umkristallisiert, der Niederschlag filtriert und mit kaltem abs. Toluol gewaschen. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute:40 (44.6 g, 221 mmol), 89 % bezogen auf para-
Carboxysulfonsäureamid (Literatur^[246]: 75 %)Molmasse:201.63 g/molSummenformel:C7H4CINO2S.

¹**H-NMR (CDCl₃, 300 MHz):** δ = 8.21-8.15, 7.98-7.92 (AA'BB', 4 H, H-2, H-3) ppm.

7.3.6 Darstellung von Pyridin-3-sulfonsäurechlorid (**41**)^[247]



Es wurde zu Pyridin-3-sulfonsäure (25 g, 157 mmol) unter Stickstoffatmosphäre Phosphorpentachlorid (98.0 g, 471 mmol) gegeben und das Reaktionsgemisch unter Rühren für drei Stunden auf 150 °C erhitzt. Das überschüssige Phosphorpentachlorid sowie das entstandene Phosphoroxytrichlorid wurden durch mehrmalige Codestillation mit abs. Xylol entfernt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeengt.

Ausbeute:41 (27.3 g, 153 mmol), 98 % bezogen auf Pyridin-3-sulfonsäure
(Literatur $^{[247]}$: 20 %)Molmasse:177.61 g/molSummenformel: $C_5H_4CINO_2S.$

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 9.16 (d, 1 H, H-2), 8.90 (d, 1 H,H-6), 8.26 (d, 1 H, H-4), 7.57 (dd, 1 H, H-5) ppm.

7.3.7 Darstellung von 1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalin (**42**)^[248]



Es wurde unter Stickstoffatmosphäre im Unterdruck bei ca. 228 K Ammoniak (500 mL) in einen Kolben einkondensiert. Dann wurde unter Beibehaltung der Kühlung in kleinen Stücken, langsam Natrium (25.3 g, 1.10 mol) dazugegeben. Nachdem sich das gesamte Natrium gelöst hatte, wurde die Temperatur auf ca. 240 K erhöht, abs. 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (100 mL, 97 g, 0.73 mol) zugegeben und ca. 30 min. gerührt. Jetzt wurde unter Beibehaltung der Kühlung abs. Ethanol (100 mL, 79 g, 1.7 mol) zugetropft. Nach dem Zutropfen ließ man die Reaktionsmischung auftauen. Das Ethanol wurde im Vakuum entfernt und die organische Phase mit Diethylether nach Zugabe von Wasser extrahiert. Der Ether wurde im Vakuum entfernt und die erhaltene Lösung als Mischung von Edukt, Produkt und Nebenprodukten ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Es wurden ca. 100 mL eines Gemisches erhalten, das dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge neben dem Edukt Tetrahydronaphthalin etwa 15 % des gewünschten Produktes **42** enthielt.

 Molmasse:
 134.22 g/mol

 Summenformel:
 C₁₀H₁₄.

¹**H-NMR (CDCl₃, 400 MHz):** δ = 5.77 (s, 2 H, H-6, H-7), 2.58 (s, 4 H, H-5, H-8), 1.93 (m, 4 H, H-1, H-4), 1.70 (m, 4 H, H-2, H-3) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[248a]

7.4 Darstellung der anorganischen Reagenzien

Folgende Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich: Bis[dichloridopentamethyl- η^5 -cyclopentadienyliridium(III)] (**43**) wurde erhalten von *Acros* (37795). Hexacarbonylmolybdän(0) (800396). und Hexacarbonylwolfram(0) (800888) wurden erhalten von *Merck*. Decacarbonyldirhenium(0) (**44**) wurde erhalten von *Strem* (75-1800). Kaliumtetrachloridoplatinat (**45**) wurde nach bekannten Verfahren hergestellt.^[249]

7.4.1 Darstellung von Bis[dichloridopentamethyl- η^{5} cyclopentadienylrhodium(III)] (**46**)^[76]



Rhodiumtrichloridtrihydrat (4.3 g, 16 mmol) wurde mit Hexamethyldewarbenzol (10.8 mL, 8.6 g, 53 mmol) in abs. Methanol (150 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Chloroform extrahiert. Die organische Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosphäre aus einer Mischung aus abs. Chloroform und abs. Benzol umkristallisiert.

Ausbeute:	46 (3.9 g, 6.3 mmol), 79 % bezogen auf Rhodiumtrichloridtrihydrat
	(Literatur ^[76] : 93 %)
Molmasse:	618.08 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{30}Cl_4Rh_2.$

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 1.62 (s, 30 H) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 1.62 (s, 30 H) ppm.

7.4.2 Darstellung von Bis[dichlorido-η⁶-cymolruthenium(II)] (**47**, AAV6)^[250a]



Rutheniumtrichloridtrihydrat:	9.3	g (36 m	nmol)					
Lösungsmittelgemisch:	abs.	Ethan	ol un	d sau	erstofffrei	es W	asser	[.] (9/1 v/v, 1	L)
Diolefin:	α-P	helland	lren	(50 m	L, 42.5 g, ().31 r	nol)		
Ausbeute:	47	(8.6	g,	14	mmol),	74	%	bezogen	auf
	Rutl	henium	ntrich	loridt	rihydrat (I	Litera	tur ^{[25}	^{50a]} : 64 %)	
Molmasse:	612	.39 g/n	nol						
Summenformel:	C ₂₀ F	I₂8CI₄Rι	J2.						

¹**H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz):** δ = 5.41, 5.28 (AA'BB', 8 H, H-1, H-2, H-4, H-5), 2.85 (m, 2 H, H-3'), 2.11 (s, 6 H, H-6'), 1.27, 1.24 (s, 12 H, H-3'') ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[250a]

7.4.3 Darstellung von Bis[dichlorido-η⁶-benzolruthenium(II)] (**48**, AAV6)^[93b]



Rutheniumtrichloridtrihydrat:	4.7 §	g (18 n	nmol)					
Diolefin:	1,4-0	Cycloh	exac	lien (1	13.4 mL, 11	L.5 g, O	.14 ı	mol)	
Lösungsmittelgemisch:	abs.	Ethan	ol ur	nd sau	ierstofffrei	es Wa	sser	(9/1 v/v, 0.	5 L)
Ausbeute:	48	(3.3	g,	6.6	mmol),	73	%	bezogen	auf
	Ruth	neniun	ntricl	hlorid	trihydrat (Literat	ur ^{[93}	^{b]} : 85 %)	
Molmasse:	500.	.18 g/r	nol						
Summenformel:	C ₁₂ H	$I_{12}CI_4R$	u ₂ .						

¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ = 5.97 (s, 12 H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[93b]

7.4.4 Darstellung von Bis[dichlorido-η⁶-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin) ruthenium(II)] (49, AAV6)^[250b]



Rutheniumtrichloridtrihydrat:	2.88 g (11 mmol)				
Lösungsmittelgemisch:	abs. Ethanol und sauerstofffreies Wasser (9/1 v/v, 0.3 L)				
Diolefin:	42 in 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (100 mL, 15 %ig)				
Ausbeute:	49 (2.4 g, 3.9 mmol), 72 % bezogen auf				
	Rutheniumtrichloridtrihydrat (keine Ausbeute ^[250b]				
	angegeben)				
Molmasse:	608.36 g/mol				
Summenformel:	$C_{20}H_{24}Cl_4Ru_2.$				

¹**H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz):** δ = 5.50-5.44, 5.34-5.28 (m, 8 H, H-5, H-6, H-7, H-8), 2.83, 2.26 (m, 8 H, H-1, H-4), 1.95, 1.64 (m, 8 H, H-2, H-3) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[250b]





Es wurde Palladiumbromid (2.4 g, 9.0 mmol) mit Benzonitril (2.0 mL, 2.0 g, 20 mmol) bei 80 °C unter Rühren erhitzt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Dann wurde die Lösung in

wenig Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit Diethylether überschichtet. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wurde fitriert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute:	50 (3.7 g, 7.8 mmol), 87 % bezogen auf Palladiumbromid (keine
	Ausbeute ^[217] angegeben)
Molmasse:	472.47 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{10}Br_2Pd.$

IR (KBr): ṽ = 2361 (w, v[CN]), 2341 (w, v[CN]), 2288 (s, v [CN]), 2229 (w, v [CN]) cm⁻¹.
 F-IR (PE): ṽ = 247, 241 (s, v[PdBr])cm⁻¹.

¹**H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz):** δ = 7.70-7.59 (m, 3 H), 7.53-7.45 (m, 2 H) ppm.





Kaliumtetrachloridoplatinat (1.3 g, 3.1 mmol) und Kaliumiodid (5.0 g, 30 mmol) wurden in demin. Wasser (30 mL) gelöst und Benzonitril (1.0 mL, 1.0 g, 9.8 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt und dann mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, bis

zum ersten Ausfallen eines Niederschlages eingeengt und mit Diethylether überschichtet. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute:51 (1.5 g, 2.3 mmol), 74 % bezogen auf KaliumtetrachloridoplatinatMolmasse:655.13 g/molSummenformel: $C_{14}H_{10}l_2Pt.$

IR (KBr): $\tilde{v} = 2361$ (w, v[CN]), 2341 (w, v[CN]), 2285 (s, v [CN]) cm⁻¹. F-IR (PE): $\tilde{v} = 198$ (s, v[Pt-I])cm⁻¹.

¹**H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz):** δ = 7.82-7.72 (m, 3 H), 7.63-7.55 (m, 2 H) ppm.

7.4.7 Darstellung von *trans*-Bis[cyclooctendichloridoplatin(II)] (**52**) und *trans*-Bis(cycloocten)dichloridoplatin(II) (**53**)^[224c]



Platin(II)chlorid (420 mg, 1.6 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. 1,2-Dichlorethan (10 mL) mit *cis*-Cycloocten (1 mL) über Nacht unter Rückfluss erhitzt, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Dann wurde die Lösung in wenig Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit Diethylether überschichtet. Der ausgefallene braune

Feststoff wurde fitriert und mit Diethylether gewaschen. Es wurde ein Gemisch aus **52** und **53** (6/1) erhalten. Das Verhältnis wurde durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

Ausbeute:	570 mg (1.5 mmol), 92 % bezogen auf Platin(II)chlorid (keine
	Ausbeute ^[224c] angegeben).
Molmasse:	387.97 g/mol (im Verhältnis 6/1), 376.18 g/mol (1/2 M[52]), 486.38
	g/mol (M[53]).
Summenformeln:	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₄ Pt ₂ (52), C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ Pt (53).

F-IR (PE): ν̃ = 383 (s, v[Pt-μ-Cl]), 319, 282 (s, v[PtCl])cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 5.61 (CH, 53), 5.48 (CH, 52), 2.40-1.22 (CH₂) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[224c]

7.4.8 Darstellung von Tricarbonylchlorido- η^5 -cyclopentadienylmolybdän(II) (54)

$$[Mo(CO)_{6}] \xrightarrow{\Delta T} [Mo(CO)_{3}(NCMe)_{3}] \xrightarrow{THF} [MoCpH(CO)_{3}] \xrightarrow{CCl_{4}} [MoCpCl(CO)_{3}]$$

$$\xrightarrow{HF} Rückfluss THF$$
54

Tricarbonylchloridocyclopentadienylmolybdän(II) (54) wurde dargestellt wie wie bereits veröffentlicht^[163] und in einer Mischung aus abs. Aceton und sauerstofffreiem Wasser umkristallisiert.

Molmasse: 280.52 g/mol Summenformel: C₈H₅ClMoO₃.

IR (KBr): $\tilde{v} = 2045$ (s, v[CO]), 1966 (s, v[CO]) cm⁻¹. **F-IR (PE):** $\tilde{v} = 284$ (s, v[Mo-Cl])cm⁻¹.

¹H-NMR (THF-d8, 300 MHz): δ = 5.79 (s, 5 H) ppm.

7.4.9 Darstellung von Tricarbonylchlorido-η⁵-cyclopentadienylwolfram(II)
 (55)

$$[W(CO)_{6}] \xrightarrow{\Delta T} [W(CO)_{3}(NCMe)_{3}] \xrightarrow{THF} [WCpH(CO)_{3}] \xrightarrow{CCl_{4}} [WCpCl(CO)_{3}]$$

$$\xrightarrow{THF} Rückfluss THF$$
55

Tricarbonylchloridocyclopentadienylwolfram(II) (55) wurde dargestellt wie bereits veröffentlicht^[163] und in einer Mischung aus abs. Aceton und sauerstofffreiem Wasser umkristallisiert.

Molmasse:368.42 g/molSummenformel: $C_8H_5ClO_3W.$

IR (KBr): $\tilde{v} = 2038$ (s, v[CO]), 1959 (s, v[CO]), 1914 (s, v[CO]) cm⁻¹. F-IR (PE): $\tilde{v} = 286$ (s, v[W-Cl])cm⁻¹.

¹**H-NMR (THF-d8, 300 MHz):** δ = 5.91 (s, 5 H) ppm.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den publizierten Daten überein.^[163]

7.4.10 Darstellung von Bromidopentacarbonylrhenium(I) (56)^[172]

$$[\operatorname{Re}_{2}(\operatorname{CO})_{10}] + \operatorname{Br}_{2} \xrightarrow{\operatorname{CCl}_{4}} 2 [\operatorname{ReBr}(\operatorname{CO})_{5}]$$
56

Es wurde unter Stickstoffatmosphäre Decacarbonyldirhenium(0) (1.0 g, 1.5 mmol) in abs. Tetrachlorkohlenstoff (10 mL) gelöst und unter Rühren Brom (80 μ L, 0.25 g, 1.6 mmol) zugetropft. Nach Entfärbung der Lösung wurde bis auf wenige Milliliter im Vakuum eingeengt, filtriert und mit abs. Hexan gewaschen.

 Ausbeute:
 56 (1.1 g, 2.7 mmol), 90 % bezogen auf Decacarbonyldirhenium (keine Ausbeute^[172] angegeben)

 Molmasse:
 406.16 g/mol

 Summenformel:
 C₅BrO₅Re.

IR (KBr): $\tilde{v} = 2153$ (w, $v_s[CO]$), 2060 (s, $v_s[CO]$), 2048 (s, $v_s[CO]$), 1987 (s, $v_s[CO]$), 1963 (s, $v_s[CO]$) cm⁻¹. {Lit.: IR (CCl₄): $\tilde{v} = 2153$ (w, $v_s[CO]$), 2048 (s, $v_s[CO]$), 2018 (w, $v_s[CO]$), 1987 (m, $v_s[CO]$) cm⁻¹.} F-IR (PE): $\tilde{v} = 202$ (m, $v\{Re-Br\}$) cm⁻¹.

7.4.11 Darstellung von Kaliumhexabromidoplatinat (57)

$$Pt \xrightarrow{Br_2} H_2[PtBr_6] \xrightarrow{KBr} K_2[PtBr_6]$$

$$HBr(aq) \xrightarrow{57}$$

Es wurde Platin (1.0 g, 5.1 mmol) in einem Gemisch aus Bromwasserstoffsäure (45 % in Wasser, 20 mL) und Brom (0.58 mL, 1.8 g, 11 mmol) unter Rückfluss gelöst. Nach dem vollständigen Lösen wurde Kaliumbromid (1.22 g, 10.3 mmol) zugegeben, in der Hitze eingeengt und mehrmals mit Wasser abgeraucht. Der rotbraune Niederschlag wurde im Exsikkator über Phosphorpentoxid getrocknet.

 Ausbeute:
 57 (3.6 g, 4.8 mmol), 94 % bezogen auf Platin

 Molmasse:
 752.70 g/mol

 Summenformel:
 Br₆K₂Pt.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 243$ (s, v{Pt-Br}) cm⁻¹ {Lit.: **F-IR (Nujol):** $\tilde{v} = 243$, 217 cm⁻¹}.^[253]

7.5 Darstellung der anorganischen Zielverbindungen

Folgende Ausgangsverbindungen waren kommerziell erhältlich: (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'binaphthalin (**58**) bzw. (*S*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin (**59**) wurde von *Fluka* (32787 bzw. 32788, 99 %) bezogen. Bis[allylchloridopalladium(II)] (**60**) wurde erhalten von *ABCR* (AB 111899, 98 %). Bis[dichloridopentamethyl- η^5 -cyclopentadienyliridium(III)] (**61**) wurde von *Acros* (37795, 99 %) bezogen. 1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen (**62**) wurde von *ABCR* (AB113536, 99 %) erhalten. (*R*)-2,2'-Bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin (**63**) und (*S*)-2,2'-Bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin (**64**) wurden von *ABCR* (AB113522 und AB113523, 98 %) erhalten. Kaliumtetrachloridoplatinat wurde bei *ChemPur* (006539) bezogen. Silbertetrafluoridoborat wurde von *Merck* (818881, 98 %) erhalten. Ammoniumhexafluoridophosphat wurde bei *Chempur* (FL3135, 98 %) bezogen.

7.5.1 Darstellung von Chlorido{(*R*)-2,2'-diamino-1,1' binaphthalin}pentamethyl-η⁵-cyclopentadienyliridium(III) hexafluoridophosphat (65, AAV7)



Komplexvorläufer:	61 (73 mg, 0.092 mmol)
Ligand:	58 (52 mg, 0.18 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (30 mg, 0.18 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL)

 Ausbeute:
 65 (125 mg, 0.158 mmol), 86 % bezogen auf 58

 Molmasse:
 792.21 g/mol

 Summenformel:
 C₃₀H₃₁ClF₆lrN₂P.

¹**H-NMR (400 MHz, Acetonitril-d3):** δ = 8.21-6.85 (m, 12 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9), 6.43, 6.20, 5.84, 5.33 (m, 4 H, H-N), 1.60 (s, 15 H, H-11) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, Acetonitril-d3): δ = 131.9, 129.3, 128.1, 127.5, 126.9, 119.9 (C3, C4, C6, C7, C8, C9), 9.3 (C11) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 45.81 (45.48), H: 4.08 (3.94), N: 3.63 (3.54).

7.5.2 Darstellung von Chlorido{(S)-2,2'-diamino-1,1' binaphthalin}pentamethyl-η⁵-cyclopentadienylrhodium(III) hexafluoridophosphat (66, AAV7)



Komplexvorläufer:	46 (62 mg, 0.10 mmol)
Ligand:	59 (57 mg, 0.20 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (33 mg, 0.20 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL)

 Ausbeute:
 66 (114 mg, 0.169 mmol), 84 % bezogen auf 59

 Molmasse:
 674.89 g/mol

 Summenformel:
 C₃₀H₃₁ClF₆RhN₂P.

¹**H-NMR (400 MHz, Acetonitril-d3):** δ = 8.20-6.78 (m, 12 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9), 5.83, 5.64, 5.42, 4.30 (m, 4 H, H-N), 1.60 (s, 15 H, H-11) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, Acetonitril-d3): δ = 131.6, 129.3, 128.0, 127.7, 126.5, 120.0 (C3, C4, C6, C7, C8, C9), 9.4 (C11) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 50.96 (51.26), H: 4.39 (4.45), N: 4.06 (3.99).

7.5.3 Darstellung von Chlorido- η^6 -cymol{(*R*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**67**, AAV7)



Komplexvorläufer:	47 (88 mg, 0.14 mmol)
Ligand:	58 (82 mg, 0.29 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (47 mg, 0.29 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL).

Da das Produkt eine sehr gute Löslichkeit in Methanol aufwies, wurde die Lösung im Gegensatz zur Standardprozedur eingeengt und der gelbe Niederschlag mit sauerstoffreiem Wasser und abs. Diethylether gewaschen. Das gewünschte Produkt **67** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Ausbeute:	67 (132 mg, 0.189 mmol), 65 % bezogen auf 58
Molmasse:	700.06 g/mol
Summenformel:	$C_{30}H_{30}CIF_6N_2PRu$.

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 8.20-6.79 (m, 12 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9), 6.43, 6.27, 4.95, 3.95 (m, 4 H, H-N), 5.72-5.49 (m, 4 H, H-13, H-14), 2.66 (m, 1 H, H-16), 1.87 (s, 3 H, H-11), 0.95 (dd, 6 H, H-17) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, CD₂Cl₂): δ = 132.2, 129.0, 128.3, 126.4, 124.3, 119.0 (C3, C4, C6, C7, C8, C9), 84.2, 82.4, 80.3, 78.2 (C13, C14), 31.4 (C16), 22.0 (C17), 18.1 (C11) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 52.26 (51.47), H: 4.55 (4.32), N: 4.09 (4.00).

7.5.4 Darstellung von Chlorido- η^6 -cymol{(S)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**68**, AAV7)



Komplexvorläufer:	47 (83 mg, 0.14 mmol)
Ligand:	59 (77 mg, 0.27 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (44 mg, 0.27 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL).

Da das Produkt eine sehr gute Löslichkeit in Methanol aufwies, wurde die Lösung im Gegensatz zur Standardprozedur eingeengt und der gelbe Niederschlag mit sauerstoffreiem Wasser und abs. Diethylether gewaschen. Das gewünschte Produkt **68** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Ausbeute:	68 (126 mg, 0.180 mmol), 67 % bezogen auf 59
Molmasse:	700.06 g/mol
Summenformel:	$C_{30}H_{30}CIF_6N_2PRu$.

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 8.19-6.78 (m, 12 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9), 6.44, 6.28, 4.96, 3.96 (m, 4 H, H-N), 5.73-5.48 (m, 4 H, H-13, H-14), 2.67 (m, 1 H, H-16), 1.87 (s, 3 H, H-11), 0.95 (dd, 6 H, H-17) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, CD₂Cl₂): δ = 132.2, 128.9, 128.2, 126.3, 124.3, 119.0 (C3, C4, C6, C7, C8, C9), 84.1, 82.3, 80.3, 78.0 (C13, C14), 31.3 (C16), 21.9 (C17), 18.0 (C11) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 49.72 (51.47), H: 4.27 (4.32), N: 4.02 (4.00).

7.5.5 Darstellung von Chlorido{(S)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthalin}-η⁶ (1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)-ruthenium(II)-hexafluoridophosphat
 (69, AAV7)



Komplexvorläufer:	49 (103 mg, 0.17 mmol)
Ligand:	59 (96 mg, 0.34 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (55 mg, 0.34 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL).

Da das Produkt eine sehr gute Löslichkeit in Methanol aufwies, wurde die Lösung im Gegensatz zur Standardprozedur eingeengt und der gelbe Niederschlag mit sauerstoffreiem Wasser und abs. Diethylether gewaschen. Das gewünschte Produkt **69** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

 Ausbeute:
 69 (149 mg, 0.213 mmol), 63 % bezogen auf 59

Molmasse: 698.04 g/mol

 $\label{eq:summerformel: C_30H_28CIF_6N_2PRu.} Summerformel: C_{30}H_{28}CIF_6N_2PRu.$

¹**H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2):** δ = 8.16-6.75 (m, 13 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9, H-N), 6.14, 5.75, 3.95 (m, 3 H, H-N), 5.69-5.42 (m, 4 H, H-11, H-12, H-13, H-14), 2.95-1.38 (m, 8 H, H-16, H-17, H-18, H-19) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 52.95 (51.62), H: 4.29 (4.04), N: 4.57 (4.01).

7.5.6 Darstellung von Chlorido- η^6 -cymol{(*S*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (**70**, AAV8)



Komplexvorläufer:	47 (88 mg, 0.14 mmol)
Ligand:	59 (82 mg, 0.29 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (56 mg, 0.29 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (10 mL).

Das gewünschte Produkt **70** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

 Ausbeute:
 70 (144 mg, 0.22 mmol), 78 % bezogen auf 59

 Molmasse:
 641.90 g/mol

 Summenformel:
 C₃₀H₃₀BClF₄N₂Ru.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.11-6.70 (m, 14 H, H-3, H-4, H-6, H-7, H-8, H-9, H-N), 4.83, 3.80 (m, 2 H, H-N), 5.82-5.50 (m, 4 H, H-13, H-14), 2.64 (m, 1 H, H-16), 1.80 (s, 3 H, H-11), 0.86 (dd, 6 H, H-17) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 54.68 (56.13), H: 4.81 (4.71), N: 3.91 (4.36).

7.5.7 Darstellung von von [T-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)pentamethyl- η^5 cyclopentadienyliridium(III)-tetrafluoridoborat (**71**, AAV8)



Komplexvorläufer:	61 (141 mg, 0.18 mmol)
Ligand:	10 (99 mg, 0.35 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (69 mg, 0.35 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	71 (229 mg, 0.31 mmol), 89 % bezogen auf 61
Molmasse:	730.02 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{35}BCIF_4IrN_2O_4.$

Die absolute Konfiguration wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Im ¹H-NMR-Spektrum und kristallographisch konnte pro Formeleinheit eine halbe Moleküleinheit Diethylether gefunden werden.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -51^{\circ}$.

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.52-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.63 (s, 1 H, H-8), 5.12 (d, ³*J*_{1,2} = 3.3 Hz, 1 H, H-1), 5.05 (m, 1 H, H-N-2a), 4.66 (m, 1 H, H-N-3a), 4.26 (dd, 1 H, H-6a), 3.95-3.84 (m, 2 H, H-4, H-N-3b), 3.81-3.69 (m, 2 H, H-6b, H-N-2b), 3.64 (ddd, 1 H, H-5), 3.48 (s, 3 H, H-7), 3.34 (m, 1 H, H-3), 2.93 (m, 1 H, H-2), 1.76 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, CD₂Cl₂): δ = 129.3 (C12), 128.5 (C11), 126.9 (C10), 102.3 (C8), 99.1 (C1), 80.1 (C4), 69.0 (C6), 64.2 (C5), 60.6 (C2), 56.0 (C3), 55.8 (C7), 9.3 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₅₂H₈₀B₂Cl₂F₈Ir₂N₄O₉ [2M+C₄H₁₀O]): C: 40.64 (40.71), H: 5.35 (5.26), N: 3.88 (3.65).

7.5.8 Darstellung von von [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)pentamethyl- η^5 cyclopentadienylrhodium(III)-tetrafluoridoborat (**72**, AAV8)



Komplexvorläufer:	46 (90 mg, 0.15 mmol)
Ligand:	10 (82 mg, 0.29 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (57 mg, 0.29 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (12 mL)
Ausbeute:	72 (157 mg, 0.25 mmol), 84 % bezogen auf 10
Molmasse:	640.71 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{35}BCIF_4N_2O_4Rh.$

Die absolute Konfiguration wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Im ¹H-NMR-Spektrum und kristallographisch konnte pro Formeleinheit eine halbe Moleküleinheit Diethylether gefunden werden.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -37^{\circ}$.

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.51-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.39-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.61 (s, 1 H, H-8), 5.04 (d, ³*J*_{1,2} = 3.0 Hz, 1 H, H-1), 4.38 (m, 1 H, H-N-2a), 4.25-4.13 (m, 2 H, H-6a, H-N-3a), 3.88 (dd, 1 H, H-4), 3.74 (dd, 1 H, H-6b), 3.61-3.47 (m, 2 H, H-5, H-N-3b), 3.45 (s, 3 H, H-7), 3.28 (m, 1 H, H-N-2b), 3.10 (m, 1 H, H-3), 2.97 (m, 1 H, H-2), 1.78 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, CD₂Cl₂): δ = 129.3 (C12), 128.5 (C11), 126.8 (C10), 102.4 (C8), 99.1 (C1), 81.0 (C4), 68.9 (C6), 63.8 (C5), 58.8 (C2), 55.9 (C7), 54.8 (C3), 9.1 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₅₂H₈₀B₂Cl₂F₈Rh₂N₄O₉ [2M+C₄H₁₀O]): C: 45.64 (46.07), H: 6.16 (5.95), N: 4.28 (4.37).

7.5.9 Darstellung von von [T-4-R]- und [T-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)pentamethyl- η^5 -cyclopentadienylrhodium(III)-tetrafluoridoborat (**73**, AAV8)



Komplexvorläufer:	46 (29 mg, 0.047 mmol)
Ligand:	20 (26 mg, 0.093 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (18 mg, 0.093 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (10 mL)

 Ausbeute:
 73 (52 mg, 0.081 mmol), 87 % bezogen auf 46

 Molmasse:
 640.71 g/mol

 Summenformel:
 C₂₄H₃₅BClF₄N₂O₄Rh.

Nach den NMR-Spektren liegt ein Gemisch aus dem [*T*-4-*R*]- und dem [*T*-4-*S*]-Isomer (ca. 1:1) vor. Die Stereoisomere wurden mittels NOESY-NMR-Spektren und DFT-Rechnungen identifiziert.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 43^{\circ}$.

[*T*-4-*R*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.55-7.29 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.50 (s, 1 H, H-8), 4.95 (d, 1 H, H-1), 4.69 (m, 1 H, H-N-2a), 4.26 (dd, 1 H, H-4), 4.15 (dd, 1 H, H-6a), 4.09 (m, 1 H, H-N-3a), 3.87 (m, 1 H, H-5), 3.81 (m, 1 H, H-N-3b), 3.69 (m, 1 H, H-6b), 3.63 (m, 1 H, H-3), 3.39 (s, 3 H, H-7), 3.27 (m, 1 H, H-2), 3.22 (m, 1 H, H-N-2b), 1.75 (m, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, HSQC, CD₂Cl₂): δ = 130.1 (C12), 129.0 (C10), 126.9 (C11), 102.7 (C8), 100.5 (C1), 74.2 (C4), 69.2 (C6), 63.0 (C5), 61.6 (C2), 56.0 (C7), 53.7 (C3), 9.2 (C13) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 14.2 (N-2), 10.7 (N-3) ppm.

[*T*-4-*S*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.55-7.29 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.63 (s, 1 H, H-8), 4.86 (d, 1 H, H-1), 4.50 (m, 1 H, H-N-3a), 4.33 (dd, 1 H, H-6a), 3.97 (dd, 1 H, H-6b), 3.71 (m, 1 H, H-N-2a), 3.70 (m, 1 H, H-5), 3.55 (m, 1 H, H-2b), 3.53 (m, 1 H, H-2), 3.43 (m, 1 H, H-N-3b), 3.40 (dd, 1 H, H-4), 3.38 (s, 3 H, H-7), 3.28 (m, 1 H, H-3), 1.80 (m, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, HSQC, CD₂Cl₂): δ = 129.8 (C12), 128.8 (C10), 126.7 (C11), 102.9 (C8), 99.9 (C1), 75.5 (C4), 69.1 (C6), 63.3 (C5), 56.8 (C3), 56.2 (C7), 55.2 (C2), 9.7 (C13) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 12.7 (N-2), 5.3 (N-3) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.71 (44.99), H: 5.60 (5.51), N: 4.09 (4.37).

7.5.10 Darstellung von von [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)pentamethyl- η^5 cyclopentadienylrhodium(III)-tetrafluoridoborat (**74a**, AAV8)



Komplexvorläufer:	46 (49 mg, 0.079 mmol)
Ligand:	28 (45 mg, 0.16 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (31 mg, 0.16 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (12 mL).

Aufgrund der geringen Löslichkeit von **74a** in Dichlormethan musste im Gegensatz zur Standardprozedur der Rückstand des Reaktionsgemisches mit abs. heißem 1,2-Dichlorethan extrahiert werden. Das Extrakt wurde eingeengt, der Rückstand in wenig abs. Dichlormethan aufgenommen und weiter nach der Vorschrift verfahren.

 Ausbeute:
 74a (59 mg, 0.092 mmol), 58 % bezogen auf 28.

 Molmasse:
 640.71 g/mol

 Summenformel:
 C₂₄H₃₅BClF₄N₂O₄Rh.

Drehwert (Aceton, 25 °C, 589 nm): [α] = 135°.

Aufgrund der geringen Löslichkeit konnte in Dichlormethan-d2 lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen und dieses nicht vollständig ausgewertet werden. Eine vollständige NMR-Charakterisierung wurde in Aceton-d6 durchgeführt. Die absolute Konfiguration wurde aufgrund des Drehwertes angenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte pro Formeleinheit eine Moleküleinheit 1,2-Dichlorethan gefunden werden.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.45-7.31 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.56 (s, 1 H, H-8), 4.95 (d, 1 H, H-1), 4.30-4.17 (m, 3 H, H-4, H-6a, H-6b), 4.02 (m, 1 H, H-5), 3.60-3.38 (m, 5 H, H-2, H-3, H-7 {3.55 [s, 3 H, H-7], 3.43 [m, 1 H, H-2]}), 1.75 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-d6):** δ = 7.45-7.30 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.63 (s, 1 H, H-8), 5.02 (d, 1 H, H-1), 4.90-4.52 (m, 3 H, H-N), 4.30 (dd, 1 H, H-4), 4.20 (m, 2 H, H-6), 4.10 (m, 1 H, H-5), 3.65-3.48 (m, 5 H, H-3, H-7, H-N {3.61 [s, 3 H, H-7]}), 3.43 (m, 1 H, H-2), 1.81 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, Aceton-d6): δ = 128.8 (C11), 127.0 (C10), 101.6 (C8), 99.2 (C1), 75.7 (C4), 71.0 (C3), 69.6 (C6), 55.6 (C7), 50.6 (C2), 9.2 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₂₄H₃₅BClF₄N₂O₄Rh · C₂H₄Cl₂)**:** C: 42.26 (42.22), H: 5.03 (5.31), N: 3.58 (3.79).

7.5.11 Darstellung von von [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)pentamethyl- η^{5} cyclopentadienylrhodium(III)-hexafluoridophosphat (**74b**, AAV7)



Komplexvorläufer:	46 (47 mg, 0.076 mmol)
Ligand:	28 (43 mg, 0.15 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (25 mg, 0.15 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (15 mL)
Ausbeute:	74b (58 mg, 0.083 mmol), 54 % bezogen auf 28
Molmasse:	698.87 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{35}CIF_6N_2O_4PRh.$

Die absolute Konfiguration wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts konnten lediglich ¹H-NMR-Spektren aufgenommen werden.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 135^{\circ}$. Drehwert (Aceton, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 75^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.45-7.31 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.54 (s, 1 H, H-8), 4.93 (d, 1 H, H-1), 4.30-4.07 (m, 4 H, H-4, H-6a, H-6b, H-N), 3.95 (m, 1 H, H-5), 3.64-3.50 (m, 5 H, H-3, H-7, H-N {3.51 [s, 3 H, H-7]}), 3.47-3.38 (m, 2 H, H-2, H-N), 3.18 (m, 1 H, H-N), 1.71 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-d6):** δ = 7.45-7.31 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.63 (s, 1 H, H-8), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.72 (m, 2 H, H-N-3), 4.60 (m, 1 H, H-N-2a), 4.34-4.15 (m, 4-H, H-3, H-4, H-6), 4.11 (m, 1 H, H-5), 3.63-3.51 (m, 1 H, H-2b), 3.56 (s, 3 H, H-7), 3.42 (m, 1 H, H-2), 1.80 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, Aceton-d6): δ = 129.4 (C12), 128.6 (C11), 126.7 (C10), 101.2 (C8), 98.9 (C1), 75.5 (C4), 69.3 (C6), 58.9 (C5), 55.6, 55.3, 50.1 (C2, C3, C7), 9.0 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 40.56 (41.25), H: 5.09 (5.05), N: 3.91 (4.01).

7.5.12 Darstellung von von [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)pentamethyl-η⁵cyclopentadienylrhodium(III)-tetrafluoridoborat (**75**, AAV8)



Komplexvorläufer:	46 (53 mg, 0.086 mmol)
Ligand:	31 (48 mg, 0.17 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (33 mg, 0.17 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (12 mL)
Ausbeute:	75 (88 mg, 0.14 mmol), 80 % bezogen auf 31
Molmasse:	640.71 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{35}BCIF_4N_2O_4Rh.$

Die absolute Konfiguration wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 56°.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.68-7.60 (m, 2 H, H-10), 7.48-7.40 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.68 (s, 1 H, H-8), 4.89 (d, 1 H, H-1), 4.57-4.48 (m, 2 H, H-4, H-N-2a), 4.23 (dd, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, H-6b), 3.80 (m, 1 H, H-N-3a), 3.63 (m, 1 H, H-5), 3.62-3.50 (m, 2 H, H-3, H-N-2b), 3.44-3.36 (m, 1 H, H-2), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.24 (m, 1 H, H-N-3b), 1.37 (s, 15 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 130.0 (C12), 128.7 (C11), 127.8 (C10), 103.3 (C8), 100.6 (C1), 73.4 (C4), 69.4 (C6), 62.4 (C5), 55.2 (C7), 53.8 (C3), 49.2 (C2), 8.5 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.76 (44.99), H: 5.65 (5.51), N: 4.68 (4.37).

 7.5.13 Darstellung von [*T*-4-*S*]-η⁶-Benzolchlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)ruthenium(II)tetrafluoridoborat (**76**, AAV8)



0
(

Die absolute Konfiguration wurde röntgenstrukturanalytisch ermittelt.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -43^{\circ}$.

¹H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2): δ = 7.51-7.33 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.98 (m, 1 H, H-N-2a), 5.80 (s, 6 H, H-13), 5.55 (s, 1 H, H-8), 5.35 (m, 1 H, H-N-3a), 4.97 (d, 1 H, H-1), 4.55 (m, 1 H, H-N-3a), 4.22 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.4 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 9.9 Hz, 1 H, H-6a), 3.76-3.63 (m, 3 H, H-4, H-6b, H-N-3b), 3.52 (ddd, ${}^{3}J_{5,6a}$ = 4.8 Hz, ${}^{3}J$ = 14.5 Hz, 1 H, H-5), 3.40 (s, 3 H, H-7), 3.02-2.84 (m, 2 H, H-2, H-N-2b), 2.74 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.49-7.41 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.33 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.02 (m, 1 H, H-N-2a), 5.81 (s, 6 H, H-13), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.37 (m, 1 H, H-N-3a), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.47 (m, 1 H, H-N-3a), 4.19 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.4 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.79-3.45 (m, 4 H, H-4, H-5, H-6b, H-N-3b), 3.41 (s, 3 H, H-7), 3.03-2.89 (m, 2 H, H-2, H-N-2b), 2.77 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹**H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 7.48-7.43$ (m, 2 H, H-10), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.90 (m, 1 H, H-N-2a), 5.79 (s, 6 H, H-13), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.31 (m, 1 H, H-N-3a), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.47 (m, 1 H, H-N-3a), 4.20 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 4.8$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 10.2$ Hz, 1 H, H-6a), 3.76-3.64 (m, 3 H, H-4, H-6b, H-N-3b), 3.52 (ddd, ${}^{3}J_{5,6a} = 4.8$ Hz, ${}^{3}J = 14.5$ Hz, 1 H, H-5), 3.41 (s, 3 H, H-7), 3.02-2.89 (m, 2 H, H-2, H-N-2b), 2.73 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.2 (C12), 128.2 (C11), 126.3 (C10), 101.7 (C8), 98.3 (C1), 83.4 (C13), 80.3 (C4), 68.5 (C6), 63.2 (C5), 59.9 (C2), 55.4 (C7), 53.6 (C3) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 41.65 (41.29), H: 4.83 (4.50), N: 4.94 (4.82).

7.5.14 Darstellung von von [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (**77**, AAV8)



Komplexvorläufer:	47 (70 mg, 0.11 mmol)
Ligand:	10 (64 mg, 0.23 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (44.4 mg, 0.23 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	77 (124 mg, 0.19 mmol), 85 % bezogen auf 10
Molmasse:	637.87 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{34}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Der Drehwert deutet auf die Konfiguration T-4-S hin.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -48^{\circ}$.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.50-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.73, 5.67, 5.55, 5.51 (m, 4 H, H-15, H-16), 5.59 (s, 1 H, H-8), 5.31 (m, 1 H, H-N-2a), 5.04 (d, 1 H, H-1), 4.83 (m, 1 H, H-N-3a), 4.22 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.8 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.2 Hz, 1 H, H-6a), 3.80-3.69 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.59-3.51 (m, 2 H, H-5, H-N-3b), 3.43 (s, 3 H, H-7), 3.02 (m, 1 H, H-N-2b), 2.97-2.85 (m, 2 H, H-2, H-18), 2.79 (m, 1 H, H-3), 2.30 (s, 3 H, H-13), 1.31, 1.29 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2):** δ = 7.59-7.35 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.74-5.36 (m, 6 H, H-8, H-15, H-16, H-N-2a), 5.02 (d, 1 H, H-1), 4.92 (m, 1 H, H-N-3a), 4.24 (dd, 1 H, H-6a), 3.83-3.65 (m, 3 H, H-4, H-6b, H-N-3b), 3.59-3.41 (m, 1 H, H-5), 3.43 (s, 3 H, H-7), 3.04-2.62 (m, 4 H, H-2, H-3, H-18, H-N-2b), 2.30, 2.23 (s, 3 H, H-13), 1.31, 1.29 (s, 6 H, H-19) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.42-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.79-5.47 (m, 6 H, H-8, H-15, H-16, H-N-2a), 5.12-4.89 (m, 2 H, H-1, H-N-3a), 4.20 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.89-3.64 (m, 3 H, H-4, H-6b, H-N-3b), 3.59-3.46 (m, 1 H, H-5), 3.42 (s, 3 H, H-7), 3.04-2.70 (m, 4 H, H-2, H-3, H-18, H-N-2b), 2.34, 2.24 (s, 3 H, H-13), 1.32, 1.30 (m, 6 H, H-19) ppm.
¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.7 (C12), 128.7 (C11), 126.9 (C10), 102.4 (C8), 98.8 (C1), 83.8, 83.3, 80.9, 80.7 (C15, C16), 80.8 (C4), 69.0 (C6), 63.7 (C5), 60.2 (C2), 55.9 (C7), 54.1 (C3), 31.3 (C18), 23.2, 22.5 (C19), 18.4 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 45.55 (45.19), H: 5.42 (5.37), N: 4.65 (4.39).

7.5.15 Darstellung von [*T*-4-*S*] und [*T*-4-*R*]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid)ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (**78**, AAV8)



Komplexvorläufer:	47 (86.4 mg, 0.14 mmol)
Ligand:	20 (79.1 mg, 0.28 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (54.9 mg, 0.28 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	78 (148 mg, 0.23 mmol), 82 % bezogen auf 20
Molmasse:	637.87 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{34}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Nach den NMR-Spektren liegt ein Gemisch aus dem [*T*-4-*S*]- und dem [*T*-4-*R*]-Isomer (ca. 3:1) vor. Die Stereoisomere wurden mittels NOESY-NMR-Spektren und DFT-Rechnungen identifiziert.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 17°.

[*T*-4-*S*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.52-7.32 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 6.04-5.41 (m, 5 H, H-15, H-16, H-N-3a), 5.71 (s, 1 H, H-8), 4.82 (d, 1 H, H-1), 4.71 (m, 1 H, H-N-2a), 4.26 (dd, 1 H, H-6a), 4.10 (dd, 1 H, H-6b), 3.83 (m, 1 H, H-5), 3.64 (dd, 1 H, H-4), 3.60-3.48 (m, 2 H, H-N-2b, H-N-3b), 3.40-3.27 (m, 1 H, H-2), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.06-2.86 (m, 2 H, H-3, H-18), 2.21 (s, 3 H, H-13), 1.36-1.24 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 137.4 (C9), 130.0 (C12), 129.0 (C11), 126.7 (C10), 102.5 (C8), 99.3 (C1), 104.8 (C17), 97.7 (C14), 87.6, 81.8, 80.5, 80.2 (C15, C16), 74.4 (C4), 68.5 (C6), 63.2 (C5), 56.4 (C3), 56.0 (C7), 55.0 (C2), 31.6 (C18), 23.9, 21.7 (C19), 18.9 (C13) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 4.2 (N-2), -1.3 (N-3) ppm.

[*T*-4-*R*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.52-7.32 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 6.04-5.41 (m, 6 H, H-8, H-15, H-16, H-N-2a, H-N-3a), 5.42 (s, 1 H, H-8), 4.94 (d, 1 H, H-1), 4.17 (dd, 1 H, H-6a), 3.99 (m, 1 H, H-4), 3.73 (m, 1 H, H-5), 3.63 (m, 1 H, H-6b), 3.60-3.48 (m, 1 H, H-3), 3.40-3.27 (m, 2 H, H-2, H-N-3b), 3.33 (s, 3 H, H-7), 3.06-2.86 (m, 2 H, H-N-2b, H-18), 2.26 (s, 3 H, H-13), 1.36-1.24 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.8 (C12), 128.7 (C11), 126.8 (C10), 102.5 (C8), 100.3 (C1), 84.8, 83.8, 83.0, 80.1 (C15, C16), 74.2 (C4), 69.1 (C6), 63.3 (C5), 62.7 (C2), 55.9 (C7), 53.1 (C3), 31.1 (C18), 23.2, 22.4 (C19), 18.2 (C13) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 5.7 (N-2), -4.8 (N-3) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.99 (45.19), H: 5.38 (5.37), N: 4.17 (4.39).

 7.5.16 Darstellung von [T-4-R]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)ruthenium(II)tetrafluoridoborat (**79a**, AAV8)



Komplexvorläufer:	47 (137 mg, 0.22 mmol)
Ligand:	28 (125 mg, 0.45 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (87 mg, 0.45 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (20 mL)
Ausbeute:	79a (230 mg, 0.36 mmol), 81 % bezogen auf 28
Molmasse:	637.87 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{34}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Der Drehwert deutet auf die Konfiguration T-4-R hin.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 106°. Drehwert (Aceton, 25 °C, 589 nm): [α] = 114°.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.45-7.36 (m, 2 H, H-10), 7.33-7.23 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.72-5.19 (m, 6 H, H-8, H-15, H-16, H-N-2a), 4.98 (d, 1 H, H-1), 4.93 (m, 1 H, H-N-3a), 4.32-3.89 (m, 5 H, H-4, H-5, H-6a, H-6b, H-N-3b), 3.52 (s, 3 H, H-7), 3.49 (m, 1 H, H-N-2b), 3.20 (m, 1 H, H-2), 3.09 (m, 1 H, H-3), 2.78 (m, 1 H, H-18), 2.15 (s, 3 H, H-13), 1.20 (dd, 6 H, H-19) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.46-7.36 (m, 2 H, H-10), 7.28-7.20 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.69-5.15 (m, 6 H, H-8, H-15, H-16, H-N-2a), 5.07-4.90 (m, 2 H, H-1, H-N-3a), 4.35-3.95 (m, 5 H, H-4, H-5, H-6a, H-6b, H-N-3b), 3.51 (s, 3 H, H-7), 3.49 (m, 1 H, H-N-2b), 3.17 (m, 1 H, H-2), 3.06 (m, 1 H, H-3), 2.75 (m, 1 H, H-18), 2.14 (s, 3 H, H-13), 1.17 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.3 (C12), 128.4 (C11), 126.3 (C10), 101.2 (C8), 98.1 (C1), 85.5, 83.0, 80.1. 79.9 (C15, C16), 73.9 (C4), 69.2 (C6), 58.2 (C5), 55.4 (C7), 54.6 (C3), 49.8 (C2), 30.8 (C18), 22.8, 22.1 (C19), 17.9 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 45.25 (45.19), H: 5.48 (5.37), N: 4.33 (4.39).

 7.5.17 Darstellung von [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II)tetrafluoridoborat (**80a**, AAV8)



Komplexvorläufer:	47 (109 mg, 0.18 mmol)
Ligand:	31 (99.9 mg, 0.36 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (69.4 mg, 0.36 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (20 mL)
Ausbeute:	80a (195 mg, 0.31 mmol), 85 % bezogen auf 31
Molmasse:	637.87 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{34}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Der Drehwert deutet auf die Konfiguration T-4-S hin.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 56°.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.84-7.77 (m, 2 H, H-10), 7.56-7.41 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.72 (s, 1 H, H-8), 5.66 (m, 1 H, H-N-2a), 5.49, 5.05, 4.69, 4.30 (m, 4 H, H-15, H-16), 4.92 (d, 1 H, H-1), 4.59 (m, 1 H, H-N-3a), 4.51 (dd, 1 H, H-4), 4.26 (dd, 1 H, H-6a), 4.14 (dd, 1 H, H-6b), 3.71 (m, 1 H, H-N-3b), 3.60 (m, 1 H, H-5), 3.40 (m, 1 H, H-N-2b), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.21 (m, 1 H, H-2), 2.97 (m, 1 H, H-3), 2.69 (m, 1 H, H-18), 1.91 (s, 3 H, H-13), 1.19 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.90-7.80 (m, 2 H, H-10), 7.54-7.38 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.99 (m, 1 H, H-N-2a), 5.80 (s, 1 H, H-8), 5.54, 5.16, 4.53, 4.37 (m, 4 H, H-15, H-16), 4.85 (d, 1 H, H-1), 4.75-4.59 (m, 2 H, H-4, H-N-3a), 4.25 (dd, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, H-6b), 3.56 (m, 1 H, H-5), 3.33 (s, 3 H, H-7), 3.27-3.13 (m, 3 H, H-2, H-N-2b, H-N-3b), 3.04 (m, 1 H, H-3), 2.67 (m, 1 H, H-18), 1.97 (s, 3 H, H-13), 1.28-1.10 (m, 6 H, H-19) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 130.4 (C12), 129.2 (C11), 127.4 (C10), 102.2 (C8), 100.0 (C1), 85.0, 82.8, 81.4, 80.3 (C15, C16), 72.9 (C4), 69.6 (C6), 62.6 (C5), 55.7 (C7), 53.7 (C3), 50.2 (C2), 31.1 (C18), 22.9, 22.7 (C19), 18.0 (C13) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 45.42 (45.19), H: 5.50 (5.37), N: 4.24 (4.39).

7.5.18 Darstellung von [7-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)-η⁶-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (**81**, AAV8)



Komplexvorläufer:	49 (76.1 mg, 0.13 mmol)
Ligand:	10 (70.1 mg, 0.25 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (48.7 mg, 0.25 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)

 Ausbeute:
 81 (130 mg, 0.20 mmol), 82 % bezogen auf 10

 Molmasse:
 635.85 g/mol

 Summenformel:
 C₂₄H₃₂BClF₄N₂O₄Ru.

Der Drehwert deutet auf die Konfiguration T-4-S hin.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -74^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.52-7.45 (m, 2 H, H-10), 7.42-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.95-5.40 (m, 6 H, H-8, H-13, H-14, H-15, H-16, H-N-2a), 5.20 (m, 1 H, H-N-3a), 5.03 (d, 1 H, H-1), 4.19 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.83-3.63 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.59-3.44 (m, 1 H, H-5), 3.41 (s, 3 H, H-7), 3.32 (m, 1 H, H-N-3b), 3.05-2.44 (m, 7 H, H-2, H-3, H-18, H-21, H-N-2b), 2.03-1.67 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

¹H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2): δ = 7.55-7.46 (m, 2 H, H-10), 7.44-7.35 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.80-5.38 (m, 6 H, H-8, H-13, H-14, H-15, H-16, H-N-2a), 5.11 (m, 1 H, H-N-3a), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.22 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.5 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.1 Hz, 1 H, H-6a), 3.80-3.63 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.60-3.50 (m, 1 H, H-5), 3.43 (s, 3 H, H-7), 3.40 (m, 1 H, H-N-3b), 3.02-2.41 (m, 6 H, H-2, H-3, H-18, H-21, H-N-2b), 1.98-1.58 (m, 5 H, H-18, H-19, H-20, H-21) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2):** 7.50-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.39-7.33 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.78-5.42 (m, 6 H, H-8, H-13, H-14, H-15, H-16, H-N-2a), 5.19 (m, 1 H, H-N-3a), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.14 (dd, ${}^{3}J_{6a,5} = 4.8$ Hz, ${}^{2}J_{6a,6b} = 10.3$ Hz, 1 H, H-6a), 3.75-3.65 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.57-3.48 (m, 1 H, H-5), 3.42 (s, 3 H, H-7), 3.37 (m, 1 H, H-N-3b), 2.98-2.42 (m, 7 H, H-2, H-3, H-18, H-21, H-N-2b), 2.01-1.65 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.1 (C12), 128.2 (C11), 126.4 (C10), 101.9 (C8), 98.5 (C1), 82.7, 82.4, 80.4 80.3 (C13, C14, C15, C16), 79.4 (C4), 68.5 (C6), 63.2 (C5), 55.4 (C7), 60.2, 53.4 (C2, C3), 26.8, 26.4 (C18, C21), 21.5, 21.4, 21.0 (C19, C20) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.70 (45.33), H: 5.15 (5.07), N: 3.99 (4.35).

 7.5.19 Darstellung von [*T*-4-*S*] und [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid)-η⁶-(1,2,3,4tetrahydronaphthalin)ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (82, AAV8)



Komplexvorläufer:	49 (96.4 mg, 0.16 mmol)
Ligand:	20 (88.8 mg, 0.32 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (61.7 mg, 0.32 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	82 (165 mg, 0.26 mmol), 82 % bezogen auf 20
Molmasse:	635.85 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{32}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Nach den NMR-Spektren liegt ein Gemisch aus dem [*T*-4-*S*]- und dem [*T*-4-*R*]-Isomer (ca. 2:1) vor. Die Stereoisomere wurden mittels NOESY-NMR-Spektren und DFT-Rechnungen identifiziert.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 28°.

[*T*-4-*S*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.60-7.30 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.93-5.26 (m, 5 H, H-13, H-14, H-15, H-16, H-N-3a), 5.78 (s, 1 H, H-8), 4.84 (d, 1 H, H-1), 4.77 (m, 1 H, H-N-2a), 4.29-4.08 (m, 2 H, H-6), 3.87-3.60 (m, 3 H, H-4, H-5, H-N-3b), 3.58-3.23 (m, 2 H, H-2, H-N-2b), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.16-2.46 (m, 5 H, H-3, H-18, H-21), 1.98-1.62 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.4 (C12), 128.4 (C11), 126.4 (C10), 102.0 (C8), 100.0 (C1), 84.4, 81.0, 79.8 (C13, C14, C15, C16), 74.1 (C4), 68.0 (C6), 62.7 (C5), 56.0 (C3), 55.4 (C7), 54.6 (C2), 27.0, 26.3 (C18, C21), 21.5 (C19, C20) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 2.7 (N-2), -1.2 (N-3) ppm.

[*T*-4-*R*]:

¹**H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.60-7.30 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 6.18 (m, 1 H, H-N-3a), 6.01 (m, 1 H, H-N-2a), 5.93-5.26 (m, 4 H, H-13, H-14, H-15, H-16), 5.44 (s, 1 H, H-8), 4.92 (d, 1 H, H-1), 4.29-4.08 (m, 1 H, H-6a), 4.02 (m, 1 H, H-4), 3.87-3.60 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.58-3.23 (m, 2 H, H-2, H-3), 3.29 (s, 3 H, H-7), 3.16-2.46 (m, 6 H, H-18, H-21, H-N-2b, H-N-3b), 1.98-1.62 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

¹³C-NMR (**75** MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.2 (C12), 128.2 (C11), 126.3 (C10), 102.0 (C8), 98.8 (C1), 83.5, 82.3, 80.3 (C13, C14, C15, C16), 73.8 (C4), 68.6 (C6), 62.8 (C5), 62.4, (C2), 55.2 (C7), 52.4 (C3), 27.0, 26.2 (C18, C21), 21.5 (C19, C20) ppm.

¹⁵N-NMR (aus ¹⁵N-HSQC, CD₂Cl₂; NH₃, δ_N = 0 ppm, berechnet): δ = 4.0 (N-2), -6.0 (N-3) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.85 (45.33), H: 5.21 (5.07), N: 4.34 (4.35).

7.5.20 Darstellung von [T-4-R]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)- η^6 -(1,2,3,4tetrahydronaphthalin)ruthenium(II)-hexafluoridophosphat (**83**, AAV7)



Komplexvorläufer:	49 (155 mg, 0.25 mmol)
Ligand:	28 (143 mg, 0.51 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (83 mg, 0.51 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Methanol (25 mL)
Ausbeute:	83 (333 mg, 0.48 mmol), 94 % bezogen auf 28
Molmasse:	694.01 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{32}CIF_6N_2O_4PRu$.

Aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung in Dichlormethan konnte lediglich ein ¹H-NMR-Spektrum in Aceton-d6 aufgenommen werden. Der Drehwert deutet auf die Konfiguration *T*-4-*R* hin.

Drehwert (Aceton, 25 °C, 589 nm): [α] = 133°.

¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d6): δ = 7.43-7.30 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 6.18 (m, 1 H, H-N-2a), 5.87 (m, 1 H, H-N3a), 5.81-5.45 (m, 5 H, H-8, H-13, H-14, H-15, H-16 {5.77 [m, 2 H, H-13, H-14, H-15, H-16], 5.62 [s, 1 H, H-8], 5.54, 5.48 [m, 2 H, H-13, H-14, H-15, H-16]}), 4.91 (d, 1 H, H-1), 4.67 (m, 1 H, H-N-3b), 4.30 (dd, 1 H, H-4), 4.21 (m, 2 H, H-6), 4.10-3.99 (m, 2 H, H-5, H-N-2b {4.03 [m, 1 H, H-5]}), 3.55 (s, 3 H, H-7), 3.31 (m, 1 H, H-2), 3.15 (m, 1 H, H-3), 2.98-2.77 (m, 2 H, H-18, H-21), 2.68-2.50 (m, 2 H, H-18, H-21), 1.94-1.66 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 41.64 (41.54), H: 4.69 (4.65), N: 3.94 (4.04).

7.5.21 Darstellung von [7-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)-η⁶-(1,2,3,4-tetrahydronaphthalin)ruthenium(II)-tetrafluoridoborat (84, AAV8)



Komplexvorläufer:	49 (91.7 mg, 0.15 mmol)
Ligand:	31 (85 mg, 0.30 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (58.7 mg, 0.30 mmol)

Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	84 (151 mg, 0.24 mmol), 79 % bezogen auf 31
Molmasse:	635.85 g/mol
Summenformel:	$C_{24}H_{32}BCIF_4N_2O_4Ru.$

Der Drehwert deutet auf die Konfiguration T-4-S hin.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 52^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.81-7.74 (m, 2 H, H-10), 7.55-7.41 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.91 (m, 1 H, H-N-2a), 5.72 (s, 1 H, H-8), 5.16, 5.08, 5.00, 3.94 (m, 4 H, H-13, H-14, H-15, H-16), 4.86 (d, 1 H, H-1), 4.80 (m, 1 H, H-N-3a), 4.51 (dd, 1 H, H-4), 4.26 (dd, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, H-6b), 3.59 (m, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.32-2.98 (m, 4 H, H-2, H-3, H-N-2b, H-N-3b), 2.92-2.24, 1.97-1.61 (m, 8 H, H-18, H-19, H-20, H-21) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.86-7.78 (m, 2 H, H-10), 7.52-7.38 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.10 (m, 1 H, H-N-2a), 5.78 (s, 1 H, H-8), 5.21-5.13, 5.07, 3.92 (m, 4 H, H-13, H-14, H-15, H-16), 4.92-4.81 (m, 2 H, H-1, H-N-3a), 4.59 (dd, 1 H, H-4), 4.27 (dd, 1 H, H-6a), 4.13 (dd, 1 H, H-6b), 3.56 (m, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.27-2.99 (m, 4 H, H-2, H-3, H-N-2b, H-N-3b), 2.95-2.26, 1.89-1.51 (m, 8 H, H-18, H-19, H-20, H-21) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, Aceton-d6):** δ = 7.90-7.80 (m, 2 H, H-10), 7.56-7.43 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.34 (m, 1 H, H-N-3a), 5.71 (s, 1 H, H-8), 5.28-4.39 (m, 6 H, H-4, H-13, H-14, H-15, H-16, H-N-2a), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.22 (m, 2 H, H-6), 4.08 (m, 1 H, H-N-3b), 3.70 (m, 1 H, H-5), 3.42-3.31 (m, 1 H, H-3), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.04-2.68, 2.51-2.31 (m, 6 H, H-2, H-18, H-21, H-N-2b), 1.88-1.56 (m, 4 H, H-19, H-20) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, Aceton-d6): δ = 130.3 (C12), 129.3 (C11), 127.9 (C10), 102.6 (C8), 100.5 (C1), 84.4, 82.2, 81.7, 80.8 (C13, C14, C15, C16), 73.7 (C4), 69.8 (C6), 63.0 (C5), 55.3 (C7), 54.1 (C2), 50.7 (C3), 26.6 (C18, C21), 22.0, 21.9 (C19, C20) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.82 (45.33), H: 5.20 (5.07), N: 4.36 (4.35).

7.5.22 Darstellung von Dichlorido- η^1 -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)- η^6 -(1,2,3,4tetrahydronaphthalin)ruthenium(II) (**85**, AAV9)



Komplexvorläufer:	49 (35.8 mg, 0.059 mmol)
Ligand:	12 (51.2 mg, 0.12 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (20 mL)
Reaktionsbedingungen:	30 min. Rühren bei Raumtemperatur
Ausbeute:	85 (79 mg, 0.11 mmol), 91 % bezogen auf 12
Molmasse:	738.68 g/mol
Summenformel:	$C_{31}H_{38}Cl_2N_2O_6RuS.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -13^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2):** δ = 7.66, 6.90 (AA'BB', 4 H, H-8, H-9), 7.40-7.23, 7.07 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 6.34 (s, 1 H, H-N-3), 5.63, 5.40 (m, 4 H, H-18, H-19), 5.38-5.30 (m, 1 H, H-3) 5.26 (s, 1 H, H-13), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.10 (dd, 1 H, H-6a), 3.77-3.50 (m, 4 H, H-5, H-6b, 2-N-H), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.41-2.93 (m, 2 H, H-2, H-4), 3.13-2.94, 2.51-2.28 (m, 4 H, H-21), 2.24 (s, 3 H, H-12), 2.06-1.91, 1.79-1.63 (m, 4 H, H-22) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** $\delta = \delta = 7.72$, 6.84 (AA'BB', 4 H, H-8, H-9), 7.42-7.24, 7.15 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.89-5.28 (m, 7 H, H-13, H-18, H-19, H-N-2a, H-N-3), 5.00 (d, 1 H, H-1), 4.04 (dd, 1 H, H-6a), 3.70-3.44 (m, 4 H, H-3, H-5, H-6b, H-N-2b), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.33-3.00 (m, 4 H, H-2, H-4, H-21), 2.45 (m, 2 H, H-21), 2.22 (s, 3 H, H-12), 2.00, 1.73 (m, 4 H, H-22) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.68, 6.91 (AA'BB', 4 H, H-8, H-9), 7.42-7.23, 7.12 (m, 6 H, H-15, H-16, H-17), 6.54 (s, 1 H, H-N-3), 5.74-5.25 (m, 6 H, H-13, H-18, H-19, H-N-2a), 5.02 (d, 1 H, H-1), 4.08 (dd, 1 H, H-6a), 3.70-3.43 (m, 4 H, H-3, H-5, H-6b, H-N-2b), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.36-2.96 (m, 4 H, H-2, H-4, H-21), 2.48 (m, 2 H, H-21), 2.23 (s, 3 H, H-12), 1.97, 1.75 (m, 4 H, H-22) ppm.

¹³C-NMR (aus HSQC, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2): δ = 129.3, 127.3 (C8, C9), 127.9 (C16), 126.5 (C15), 101.8 (C13), 98.8 (C1), 83.4, 82.7, 79.4, 74.2 (C18, C19), 68.5 (C6), 63.6 (C5), 55.1 (C7), 26.5 (C21), 21.7 (C12), 21.3 (C22) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 49.87 (50.40), H: 5.23 (5.19), N: 3.71 (3.79), S: 3.83 (4.34).

7.5.23 Darstellung von Dichlorido- η^6 -cymol- η^1 -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)ruthenium(II) (**86**, AAV9)



Komplexvorläufer:	47 (8.0 mg, 0.013 mmol)
Ligand:	12 (11.4 mg, 0.026 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (10 mL)
Reaktionsbedingungen:	30 min. Rühren bei Raumtemperatur
Ausbeute:	86 (17 mg, 0.023 mmol), 87 % bezogen auf 12
Molmasse:	740.70 g/mol
Summenformel:	$C_{31}H_{40}Cl_2N_2O_6RuS.$

Das gewünschte Produkt 86 konnte nicht analysenrein erhalten werden.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = -14°.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.67, 6.86 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.39-7.24, 7.12 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 6.26 (s, 1 H, H-N-3), 5.62-5.40 (m, 5 H, H-20, H-21, H-N-2a), 5.29 (s, 1 H, H-13), 4.99 (d, 1 H, H-1), 4.07 (dd, 1 H, H-6a), 3.67-3.41 (m, 4 H, H-3, H-5, H-6b, H-N-2b), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.30-3.07 (m, 3 H, H-2, H-4, H-23), 2.35 (s, 3 H, H-18), 2.23 (s, 3 H, H-12), 1.37 (dd, 6 H, H-24) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 48.65 (50.27), H: 5.38 (5.44), N: 3.61 (3.78), S: 3.74 (4.33).

7.5.24 Darstellung von Dichlorido- η^1 -(methyl-2-amino-4,6-*O*-benzyliden-2,3dideoxy-3-tosylamido- α -D-glucopyranosid)pentamethyl- η^5 cyclopentadienylrhodium(III) (**87**, AAV9)



Komplexvorläufer:	46 (26.9 mg, 0.044 mmol)
Ligand:	12 (38.0 mg, 0.087 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Reaktionsbedingungen:	30 min. Rühren bei Raumtemperatur
Ausbeute:	87 (60 mg, 0.081 mmol), 93 % bezogen auf 12
Molmasse:	743.54 g/mol
Summenformel:	$C_{21}H_{41}Cl_2N_2O_6RhS_1$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = -11^{\circ}$.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.62, 6.85 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.39-7.22, 7.07 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 5.93 (m, 1 H, H-N-3), 5.28 (s, 1 H, H-13), 5.17 (s, 1 H, H-1), 4.09 (dd, 1 H, H-6a), 3.69-3.58 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.56-3.26 (m, 5 H, H-2, H-3, H-4, H-N-2), 3.39 (s, 3 H, H-7), 2.23 (s, 3 H, H-12), 1.75 (s, 15 H, H-18) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.63, 6.89 (AA'BB', 4 H, H-9, H-10), 7.39-7.25, 7.08 (m, 5 H, H-15, H-16, H-17), 6.18 (m, 1 H, H-N-3), 5.30 (s, 1 H, H-13), 5.13 (d, 1 H, H-1), 4.08 (dd, 1 H, H-6a), 3.69-3.56 (m, 2 H, H-5, H-6b), 3.53-3.41 (m, 4 H, H-3, H-4, H-N-2), 3.37 (s, 3 H, H-7), 3.21 (dd, 1 H, H-2), 2.23 (s, 3 H, H-12), 1.71 (s, 15 H, H-18) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₂Cl₂): δ = 129.2, 127.4 (C9, C10), 128.7 (C17), 127.8 (C16), 126.3 (C15), 101.7 (C13), 98.5 (C1), 78.4 (C4), 68.5 (C6), 63.8 (C5), 56.5 (C2), 55.6 (C3), 54.6 (C7), 21.3 (C12), 9.0 (C18) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 50.14 (50.08), H: 5.59 (5.56), N: 3.88 (3.77), S: 3.82 (4.31).

7.5.25Darstellungvontrans-Dichlorido{1,1'-bis(diphenylphosphanyl)ferrocen}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)ruthenium(II) (88, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (48 mg, 0.096 mmol)
Bisphosphanligand:	62 (106 mg, 0.19 mmol)
Diaminligand:	10 (54 mg, 0.19 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL)
Ausbeute:	88 (142 mg, 0.14 mmol), 74 % bezogen auf 10
Molmasse:	1006.67 g/mol
Summenformel:	$C_{48}H_{48}Cl_2FeN_2O_4P_2Ru.$

F-IR (PE): $\tilde{v} = 550$ (s), 516 (s), 504 (s), 475, 444, 431 (m-s, v{Ru-N}), 315 (m, v{Ru-Cl}), 261, 251 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.04-7.93, 7.89-7.79, 7.44-7.21 (m, 25 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-17), 5.35 (s, 1 H, H-8), 4.81, 4.53 (m, 4 H, H-13, H-14), 4.36 (d, 1 H, H-1), 4.26-4.13 (m, 5 H, H-6a, H-13, H-14), 3.59 (dd, 1 H, H-6b), 3.47 (ddd, 1 H, H-5), 3.30 (m, 1 H, H-3), 3.25 (s, 3 H, H-7), 3.17 (dd, 1 H, H-4), 3.11 (m, 1 H, H-2), 2.98 (m, 1 H, H-N-2a), 2.89 (m, 1 H, H-N-3a), 2.40 (m, 1 H, H-N-3b), 2.32 (m, 1 H, H-N-2b) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.9, 139.5, 139.3, 138.9, 138.5, 137.0 (C9), 135.1, 135.0, 134.5, 134.2, 134.1, 134.0, 133.9, 129.3, 129.1, 129.0, 128.8, 128.1, 127.6, 127.5, 127.4, 126.0, 101.0 (C8), 100.0 (C1), 82.9 (C4), 76.6, 76.5, 76.4, 76.3, 70.5, 70.1, 69.7, 69.5 (C13, C14), 68.8 (C6), 63.2 (C5), 57.0 (C2), 55.5 (C7), 54.0 (C3) ppm.

³¹P-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 50.6, 48.6 (*J* = 38 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 57.28 (57.27), H: 5.16 (4.81), N: 2.78 (2.69).

7.5.26 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(*R*)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dglucopyranosid)ruthenium(II) (**89**, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (6.7 mg, 0.013 mmol)	
Bisphosphanligand:	63 (18.2 mg, 0.027 mmol)	
Diaminligand:	10 (7.5 mg, 0.027 mmol)	
Lösungsmittel:	abs. DMF (5 mL)	
Ausbeute:	89 (16 mg, 0.014 mmol), 52 % bezogen auf 10	
Molmasse:	1131.07 g/mol	
Summenformel:	$C_{62}H_{60}CI_2N_2O_4P_2Ru.$	

Das Rohprodukt wurde mit einem Laufmittelgemisch aus Ethylacetat und n-Hexan (2/1 v/v) säulenchromatographisch gereinigt. Es konnte nicht genug gelbes Produkt für eine elementaranalytische Charakterisierung dargestellt werden.

F-IR (PE): ν̃ = 534 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 480, 449, 438 (m, v{Ru-N}), 296 (w-m, v{Ru-Cl}), 260 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.29-6.10 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.27 (s, 1 H, H-8), 4.36 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.3 Hz, 1 H, H-1), 4.18 (dd, 1 H, H-6a), 3.68-3.51 (m, 3 H, H-5, H-6b, H-N-2a), 3.41 (m, 1 H, H-3), 3.24 (s, 3 H, H-7), 3.26-3.18 (m, 1 H, H-2), 3.15 (dd, 1 H, H-4), 2.96 (m, 1 H, H-N-3a), 2.57 (m, 1 H, H-N-3b), 2.36, 1.92, 1.79, 1.78 (s, 12 H, H-27), 1.99 (m, 1 H, H-N-2b) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 44.4, 43.5 (*J* = 37 Hz) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 1095.2881 (100 %, [M-Cl]⁺, berechnet: 1095.2760).

7.5.27 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(S)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dglucopyranosid)ruthenium(II) (**90**, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (41 mg, 0.082 mmol)	
Bisphosphanligand:	64 (112 mg, 0.17 mmol)	
Diaminligand:	10 (46 mg, 0.16 mmol)	
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL).	
Ausbeute:	90 (143 mg, 0.13 mmol), 77 % bezogen auf 10	
Molmasse:	1131.07 g/mol	
Summenformel:	$C_{62}H_{60}CI_2N_2O_4P_2Ru.$	

F-IR (PE): \tilde{v} = 534 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 480, 449, 438 (m, v{Ru-N}), 296 (w-m, v{Ru-Cl}), 260 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 8.14-5.99 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.34 (s, 1 H, H-8), 4.37 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.3 Hz, 1 H, H-1), 4.19 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.6 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.1 Hz, 1 H, H-6a), 3.59 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 10.2 Hz, 1 H, H-6b), 3.50 (m, 1 H, H-5), 3.30 (m, 1 H, H-3), 3.27 (s, 3 H, H-7), 3.21-3.09 (m, 3 H, H-2, H-3, H-4), 2.51 (m, 2 H, H-N-2a, H-N-3a), 2.35, 2.23, 1.80, 1.77 (s, 12 H, H-27), 1.71 (m, 2 H, H-N-2b, H-N-3b) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 138.6, 138.4, 137.5, 137.0 (C9), 136.0, 135.9, 135.8, 134.7, 134.4, 134.3, 133.9, 133.1, 129.1, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.7, 127.2, 127.1, 127.0, 125.8, 125.6, 125.5, 125.3, 125.1, 125.0, 124.5, 101.3 (C8), 100.2 (C1), 83.1 (C4), 68.8 (C6), 63.3 (C5), 56.6 (C2), 55.6 (C7), 53.4 (C3), 21.2, 21.0 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 44.9, 44.8 (*J* = 38 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.45 (65.84), H: 5.54 (5.35), N: 2.65 (2.48).

7.5.28 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(*R*)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid)ruthenium(II) (**91**, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (68.5 mg, 0.14 mmol)
Bisphosphanligand:	63 (186 mg, 0.27 mmol)
Diaminligand:	20 (76.8 mg, 0.27 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (15 mL)
Ausbeute:	91 (253 mg, 0.22 mmol), 83 % bezogen auf 20

Molmasse: 1131.07 g/mol

Summenformel: $C_{62}H_{60}Cl_2N_2O_4P_2Ru$.

F-IR (PE): ν̃ = 534 (s), 526 (s), 513 (s), 505 (s), 480, 447, 434 (m, v{Ru-N}), 295 (w-m, v{Ru-Cl}), 253, 235 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.26-6.12 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.57 (s, 1 H, H-8), 4.93 (dd, 1 H, H-4), 4.22 (d, 1 H, H-1), 4.19 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.8 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.0 Hz, 1 H, H-6a), 3.81-3.73 (m, 2 H, H-2, H-6b), 3.67 (ddd, ${}^{3}J$ = 4.7, 9.9, 10.0 Hz, 1 H, H-5), 3.45-3.36 (m, 2 H, H-3, H-N-3a), 3.25 (s, 3 H, H-7), 2.80 (m, 1 H, H-N-2a), 2.64-2.51 (m, 2 H, H-N-2b, H-N-3b), 2.37, 2.33, 1.88, 1.80 (s, 12 H, H-27) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 135.9, 135.7, 135.6, 135.5, 134.8, 134.6, 134.4, 134.3, 129.1, 128.8, 128.6, 128.5, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.2, 127.1, 125.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 126.1, 126.0, 125.5, 125.2, 124.5, 124.4, 101.6, 101.5 (C1, C8), 74.1 (C4), 68.8 (C6), 63.4 (C5), 56.1 (C2), 55.2 (C7), 53.4 (C3), 21.3, 21.0 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 46.2, 44.7 (*J* = 37 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.82 (65.84), H: 5.79 (5.35), N: 2.05 (2.48).

7.5.29 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(S)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid)ruthenium(II) (92, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (36.2 mg, 0.072 mmol)
Bisphosphanligand:	64 (98.3 mg, 0.14 mmol)
Diaminligand:	20 (40.6 mg, 0.14 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL).
Ausbeute:	92 (125 mg, 0.11 mmol), 77 % bezogen auf 20
Molmasse:	1131.07 g/mol
Summenformel:	$C_{62}H_{60}CI_2N_2O_4P_2Ru.$

F-IR (PE): \tilde{v} = 534 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 479, 447, 436 (m, v{Ru-N}), 298 (w-m, v{Ru-Cl}), 257, 238 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.25-6.11 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.60 (s, 1 H, H-8), 4.86 (dd, 1 H, H-4), 4.16 (d, 1 H, H-1), 4.11 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.4 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 9.6 Hz, 1 H, H-6a), 3.74-3.53 (m, 4 H, H-2, H-5, H-6b, H-N-2a), 3.39-3.30 (m, 2 H, H-3, H-N-3a), 3.27 (s, 3 H, H-7), 2.64 (m, 1 H, H-N-3b), 2.36, 1.88, 1.80, 1.78 (s, 12 H, H-27), 2.13 (m, 1 H, H-N-2b) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 136.0, 135.9, 135.7, 135.6, 134.6, 134.5, 134.4, 134.3, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 127.5, 127.4 127.3, 127.1, 126.7, 126.2, 126.1, 125.6, 125.5, 125.3, 125.1, 124.4, 102.3 (C8), 101.5 (C1), 74.1 (C4), 68.9 (C6), 63.4 (C5), 56.8 (C2), 55.0 (C7), 53.4 (C3), 21.2, 20.9, 20.8 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 44.7, 41.9 (J = 36 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.62 (65.84), H: 5.54 (5.35), N: 2.65 (2.48).

 7.5.30 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(*R*)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid)ruthenium(II) (93, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (65.0 mg, 0.13 mmol)
Bisphosphanligand:	63 (176.5 mg, 0.26 mmol)
Diaminligand:	28 (72.9 mg, 0.26 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (15 mL)
Ausbeute:	93 (232 mg, 0.21 mmol), 79 % bezogen auf 28

 Molmasse:
 1131.07 g/mol

 Summenformel:
 C₆₂H₆₀Cl₂N₂O₄P₂Ru.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 533$ (s), 525 (s), 515 (s), 506 (s), 479, 448, 434 (m, v{Ru-N}), 297 (w-m, v{Ru-Cl}), 227 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.30-6.09 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.43 (s, 1 H, H-8), 4.81 (dd, 1 H, H-4), 4.75 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 6.3 Hz, 1 H, H-1), 4.19 (dd, 1 H, H-6a), 4.08 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.8 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 13.1 Hz, 1 H, H-6b), 3.72-3.60 (m, 3 H, H-2, H-5, H-N-a), 3.37 (m, 1 H, H-N-a), 3.26 (s, 3 H, H-7), 3.16 (m, 1 H, H-3), 2.36, 2.31, 1.80, 1.79 (s, 12 H, H-27), 2.25 (m, 2 H, H-N-2b, H-N-3b) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 135.9, 135.8, 135.7, 134.7, 134.6, 134.4, 134.3, 128.9, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 127.7, 127.5, 127.3, 127.1, 127.0, 126.9, 125.9, 125.7, 125.6, 125.5, 125.4, 125.2, 124.5, 124.4, 100.0 (C8), 96.4 (C1), 75.7 (C4), 68.9 (C6), 61.5 (C5), 56.8 (C3), 55.3 (C7), 52.9 (C2), 21.1, 20.9 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 44.1, 42.8 (*J* = 37 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 66.00 (65.84), H: 5.38 (5.35), N: 2.19 (2.48).

7.5.31 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(S)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid)ruthenium(II) (**94**, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (37.9 mg, 0.076 mmol)
Bisphosphanligand:	64 (103 mg, 0.15 mmol)
Diaminligand:	28 (42.5 mg, 0.15 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL)
Ausbeute:	94 (141 mg, 0.12 mmol), 83 % bezogen auf 28
Molmasse:	1131.07 g/mol
Summenformel:	$C_{62}H_{60}CI_2N_2O_4P_2Ru.$

F-IR (PE): \tilde{v} = 533 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 479, 447, 437 (m, v{Ru-N}), 297 (w-m, v{Ru-Cl}), 230 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.39-6.01 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.38 (s, 1 H, H-8), 4.73 (dd, 1 H, H-4), 4.70 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 6.3 Hz, 1 H, H-1), 4.21 (dd, 1 H, H-6a), 4.06 (dd, ${}^{3}J_{6b,5}$ = 2.2 Hz, ${}^{2}J_{6b,6a}$ = 12.8 Hz, 1 H, H-6b), 3.81-3.70 (m, 1 H, H-2), 3.45 (m, 1 H, H-5), 3.24 (s, 3 H, H-7), 3.20 (m, 1 H, H-3), 3.00 (m, 1 H, H-N-3a), 2.89 (m, 1 H, H-N-2a), 2.62 (m, 1 H, H-N-3b), 2.45-2.32 (m, 1 H, H-N-2b), 2.39, 2.35, 1.80, 1.78 (s, 12 H, H-27) ppm.

¹³**C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 136.0, 135.9, 135.7, 135.6, 134.8, 134.5, 134.4, 134.1, 134.0, 129.2, 128.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.6, 127.5, 127.1, 127.0, 125.7, 126.6, 126.5, 126.4, 125.5, 125.4, 125.3, 125.2, 124.4, 100.5 (C8), 96.2 (C1), 77.3 (C4), 69.0 (C6), 61.6 (C5), 56.7 (C3), 55.3 (C7), 52.1 (C2), 21.3, 21.2, 20.9 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 44.4, 42.1 (*J* = 38 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.38 (65.84), H: 5.44 (5.35), N: 2.06 (2.48).

7.5.32 Darstellung von trans-Dichlorido{(R)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-
binaphthalin}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-
dideoxy-α-D-dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II) (**95**, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (38.8 mg, 0.078 mmol)
Bisphosphanligand:	63 (105 mg, 0.16 mmol)
Diaminligand:	31 (43.5 mg, 0.16 mmol)
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL)

 Ausbeute:
 95 (147 mg, 0.13 mmol), 81 % bezogen auf 31

 Molmasse:
 1131.07 g/mol

 Summenformel:
 C₆₂H₆₀Cl₂N₂O₄P₂Ru.

F-IR (PE): \tilde{v} = 533 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 479, 447, 435 (m, v{Ru-N}), 297 (w-m, v{Ru-Cl}), 233 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.28-6.09 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.64 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 1 H, H-1), 5.40 (s, 1 H, H-8), 4.18 (dd, 1 H, H-6a), 4.10-3.98 (m, 3 H, H-3, H-4, H-6b), 3.60 (m, 1 H, H-N-3a), 3.53 (m, 1 H, H-N-2a), 3.41 (m, 1 H, H-5), 3.37 (s, 3 H, H-7), 2.95 (m, 1 H, H-2), 2.47 (m, 1 H, H-N-3b), 2.37, 2.01, 1.79 (s, 12 H, H-27), 2.05 (m, 1 H, H-N-2b) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 136.1, 136.0, 135.9, 135.8, 134.6, 134.5, 134.3, 128.9, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6, 126.1, 125.5, 125.8, 125.2, 125.1, 124.3, 100.1 (C8), 99.6 (C1), 71.5 (C4), 69.1 (C6), 62.3 (C5), 55.9 (C7), 55.1 (C2), 51.7 (C3), 21.2, 20.9 (C27) ppm.

³¹**P-NMR (160 MHz, CDCl₃):** δ = 43.8, 43.1 (*J* = 37 Hz) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.53 (65.84), H: 5.58 (5.35), N: 2.60 (2.48).

7.5.33 Darstellung von *trans*-Dichlorido{(S)-2,2'-bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'binaphthalin}(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid)ruthenium(II) (96, AAV10)



Komplexvorläufer:	48 (37 mg, 0.074 mmol)	
Bisphosphanligand:	64 (100 mg, 0.15 mmol)	
Diaminligand:	31 (41.5 mg, 0.15 mmol)	
Lösungsmittel:	abs. DMF (10 mL)	
Ausbeute:	96 (132 mg, 0.12 mmol), 78 % bezogen auf 31	
Molmasse:	1131.07 g/mol	
Summenformel:	$C_{62}H_{60}CI_2N_2O_4P_2Ru.$	

F-IR (PE): \tilde{v} = 534 (s), 525 (s), 514 (s), 505 (s), 479, 448, 436 (m, v{Ru-N}), 297 (w-m, v{Ru-Cl}), 231 (w, v{Ru-P}) cm⁻¹.

¹**H-NMR (400 MHz, CDCl₃):** δ = 8.21-6.11 (m, 33 H, H-10, H-11, H-12, H-15, H-16, H-18, H-19, H-20, H-21, H-24, H-25), 5.60 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 7.1 Hz, 1 H, H-1), 5.42 (s, 1 H, H-8), 4.23 (dd, 1 H, H-6a), 4.17 (m, 1 H, H-3), 4.06-3.99 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.51 (m, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.14-3.01 (m, 3 H, H-2, H-N-2a, H-N-3a), 2.94 (m, 1 H, H-N-3b), 2.65 (m, 1 H, H-N-2b), 2.36, 1.96, 1.80 (s, 12 H, H-27) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 135.9, 135.8, 135.7, 135.6, 134.8, 134.6, 134.5, 134.4, 134.3, 129.0, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 127.1, 125.7, 126.8, 126.7, 126.4, 126.1, 125.8, 125.2, 125.1, 124.3, 100.6 (C8), 99.4 (C1), 72.2 (C4), 69.5 (C6), 63.1 (C5), 56.0 (C7), 55.3 (C2), 51.9 (C3), 21.3, 21.0, 20.9 (C27) ppm.

³¹P-NMR (160 MHz, CDCl₃): δ = 44.0 ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 65.86 (65.84), H: 5.55 (5.35), N: 2.47 (2.48).

 7.5.34
 Darstellung
 von
 cis-Dibromido{(S)-2,2'-diamino-1,1'

 binaphthalin}palladium(II)
 (97)
 durch
 Zwei-Phasen-Kristallisation

 (AAV11)
 (97)
 durch
 Zwei-Phasen-Kristallisation



Ligand:	59 (109 mg, 0.38 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Platinmetallhalogenid:	Palladiumchlorid (68 mg, 0.38 mmol)
Alkalihalogenid:	Kaliumbromid (456 mg, 3.8 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)

 Ausbeute:
 97 (175 mg, 0.32 mmol), 84 % bezogen auf 59

 Molmasse:
 550.58 g/mol

 Summenformel:
 C₂₀H₁₆Br₂N₂Pd.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 481$ (s v{Pd-N}), 328 (s), 298 (m), 217 (s, v_{as}{Pd-Br}) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 43.62 (43.63), H: 2.94 (2.93), N: 5.06 (5.09).

7.5.35Darstellungvoncis-Dibromido{(R)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthalin}palladium(II)(98)durchZwei-Phasen-Kristallisation(AAV11)



Ligand:	58 (112 mg, 0.39 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Platinmetallhalogenid:	Palladiumchlorid (70 mg, 0.39 mmol)
Alkalihalogenid:	Kaliumbromid (470 mg, 3.9 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)

 Ausbeute:
 98 (186 mg, 0.34 mmol), 86 % bezogen auf 58

 Molmasse:
 550.58 g/mol

 Summenformel:
 C₂₀H₁₆Br₂N₂Pd.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 481$ (s v{Pd-N}), 329 (s), 298 (m), 218 (s, v_{as}{Pd-Br}) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 43.66 (43.63), H: 2.91 (2.93), N: 5.09 (5.09).

7.5.36Darstellungvoncis-Dichlorido{(S)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthalin}palladium(II)(99)durchZwei-Phasen-Kristallisation(AAV11)(AAV11)(AAV11)(AAV11)



Ligand:	59 (87 mg, 0.31 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Platinmetallhalogenid:	Palladiumchlorid (54 mg, 0.30 mmol)
Alkalihalogenid:	Kaliumchlorid (46 mg, 0.62 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)

Ausbeute:	99 (103 mg, 0.22 mmol), 74 % bezogen auf Palladiumchlorid.
Molmasse:	461.68 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2Pd$.

F-IR (PE): $\tilde{v} = \tilde{v} = 483$ (m, v{Pd-N}), 338 (s, v_{as} {Pd-Cl}), 320 (w), 311 (m), 298 (w), 237 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 51.65 (52.03), H: 3.41 (3.49), N: 5.93 (6.07).

7.5.37Darstellungvoncis-Dichlorido{(R)-2,2'-diamino-1,1'-binaphthalin}palladium(II)(100)durchZwei-Phasen-Kristallisation(AAV11)(AAV11)(AAV11)(AAV11)



Ligand:	58 (87 mg, 0.31 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Platinmetallhalogenid:	Palladiumchlorid (54 mg, 0.30 mmol)
Alkalihalogenid:	Kaliumchlorid (46 mg, 0.62 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)

Ausbeute:	100 (98 mg, 0.21 mmol), 71 % bezogen auf Palladiumchlorid
Molmasse:	461.68 g/mol
Summenformel:	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2Pd$.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 483$ (m, v{Pd-N}), 338 (s, v_{as} {Pd-Cl}), 322 (w), 311 (m), 298 (w), 237 (w) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 51.06 (52.03), H: 3.34 (3.49), N: 5.84 (6.07).

 7.5.38 Darstellung von *cis*-Dichlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)platin(II) (101) durch Zwei-Phasen-Kristallisation (AAV11)



Ligand:	28 (119 mg, 0.41 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Halogenidoplatinmetallat:	Kaliumtetrachloridoplatinat (176 mg, 0.42 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)
Ausbeute:	101 (162 mg, 0.30 mmol), 72 % bezogen auf 28
Molmasse:	546.30 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}CI_2N_2O_4Pt.$

F-IR (PE): $\tilde{v} = 494$ (s, v{Pt-N}), 336 (s, v_{as} {Pt-Cl}), 321 (s, v_{s} {Pt-Cl}) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 30.74 (30.78), H: 3.69 (3.69), N: 5.03 (5.13).

 7.5.39 Darstellung von Tetrabromido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)platin(IV) (102) durch Zwei-Phasen-Kristallisation (AAV11)



Ligand:	28 (119 mg, 0.41 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Halogenidoplatinmetallat:	57 (252 mg, 0.35 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)
Ausbeute:	102 (117 mg, 0.15 mmol), 43 % bezogen auf 57
Molmasse:	795.01 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}Br_4N_2O_4Pt.$

F-IR (PE): $\tilde{v} = 571, 511, 463$ (w-m, v{Pt-N}), 334 (w), 233 (s, v $\chi_{cis,as}$ {Pt-Br}), 72 (s, v $\chi_{trans,as}$ {Pt-Br}) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 21.25 (21.15), H: 2.67 (2.54), N: 3.44 (3.52).

7.5.40 Darstellung von *cis*-Dibromido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)palladium(II) (**103**)

Durchführung nach AAV11:



Ligand:	10 (89 mg, 0.32 mmol)
Org. Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Platinmetallhalogenid:	Palladiumchlorid (56 mg, 0.32 mmol
Alkalihalogenid:	Kaliumbromid (369 mg, 3.2 mmol)
Anorg. Lösungsmittel:	sauerstoffreies Wasser (10 mL)
Ausbeute:	103 (93 mg, 0.16 mmol), 50 % bezogen auf 10
Molmasse:	546.55 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}Br_2N_2O_4Pd.$

Elementaranalyse gemessen in % % (berechnet in % für C₄₄H₆₄Br₆Cl₄N₆O₁₂Pd₃ [3M+2CH₂Cl₂]): C: 29.41 (29.21), H: 3.61 (3.56), N: 4.86 (4.64).
Im ¹H-NMR-Spektrum und kristallographisch konnten pro drei Formeleinheiten zwei Moleküleinheiten Dichlormethan gefunden werden.

Durchführung nach AAV9:



Komplexvorläufer:	50 (202 mg, 0.428 mmol)
Ligand:	10 (120 mg, 0.428 mmol)
Lösungsmittel:	abs. 1,2-Dichlorethan (10 mL)
Reaktionsbedingungen:	4 Stunden unter Rückfluss
Ausbeute:	103 (220 mg, 0.390 mmol), 91 % bezogen auf 50
Molmasse:	546.55 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}Br_2N_2O_4Pd.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 37°.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 7.84-7.66 (m, 2 H, H-10), 7.58-7.43 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.63 (s, 1 H, H-8), 4.69 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.2 Hz, 1 H, H-1), 4.43 (m, 1 H, H-3), 4.24 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.9 Hz, 1 H, H-6a), 4.10 (m, 1 H, H-N), 3.85 (m, 1 H, H-2), 3.73 (m, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.4 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 10.4 Hz, 2 H, H-6b, H-N), 3.59 (dd, ${}^{3}J_{4,3}$ = ${}^{3}J_{4,5}$ = 9.6 Hz, 1 H, H-4), 3.49-3.36 (m, 1 H, H-5), 3.44 (s, 3 H, H-7) 3.05, 2.43 (m, 2 H, H-N) ppm.

¹H-NMR (Aceton-d6, 300 MHz): δ = 7.55-7.48 (m, 2 H, H-10), 7.40-7.34 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.64 (s, 1 H, H-8), 4.98 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.1 Hz, 1 H, H-1), 4.92, 4.57, 4.43 (m, 3 H, H-N), 4.27 (dd, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.2 Hz, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.8 Hz, 1 H, H-6a), 4.05 (m, 1 H, H-N), 3.85 (m, 1 H, H-2), 3.87-3.77 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.61 (dd, ${}^{3}J$ = 5.0 Hz, 9.4 Hz, 1 H, H-5), 3.55-3.37 (m, 2 H, H-2, H-3), 3.48 (s, 3 H, H-7) ppm.

F-IR (PE): \tilde{v} = 543, 449, 434 (m-s, v{Pd-N}), 263 (m), 230 (s, v{Pd-Br}), 183 (w) cm⁻¹.

MS (FAB): m/z = 467.0 (100 %, [M-Br]⁺), 385.1 (62 %, [M-2Br]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₄₄H₆₄Br₆Cl₄N₆O₁₂Pd₃ [3M+2CH₂Cl₂]): C: 29.42 (29.21), H: 3.59 (3.56), N: 4.72 (4.64).

Im ¹H-NMR-Spektrum und kristallographisch konnten pro drei Formeleinheiten zwei Moleküleinheiten Dichlormethan gefunden werden.

7.5.41 Darstellung von *cis*-Diiodido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)platin(II) (**104**, AAV9)



Komplexvorläufer:	51 (201 mg, 0.307 mmol)
Ligand:	10 (86 mg, 0.31 mmol)
Lösungsmittel:	abs. 1,2-Dichlorethan (10 mL)

Reaktionsbedingungen:	4 Stunden unter Rückfluss
Ausbeute:	104 (98 mg, 0.134 mmol), 44 % bezogen auf 51
Molmasse:	729.21 g/mol
Summenformel:	$C_{14}H_{20}I_2N_2O_4Pt.$

IR (KBr): $\tilde{v} = 3437$ (m), 3189 (m), 2931 (w), 1568 (m), 1451 (w), 1375 (m), 1125 (m), 1099 (s), 1052 (s), 987 (s), 753 (m), 698 (m) cm⁻¹.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 546.8, 450.0, 438.9 \text{ (m-s, } v_{as}\{Pt-N\}), 395 \text{ (s)}, 355 \text{ (m)}, 292 \text{ (w)}, 266 \text{ (m)}, 255 \text{ (m)}, 235 \text{ (w)}, 186 \text{ (s, } v_{as}\{Pt-I\}) \text{ cm}^{-1}.$

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 23.29 (23.06), H: 2.79 (2.76), N: 3.85 (3.84).

7.5.42 Darstellung von η^3 -Allyl{(*R*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}palladium(II)-tetrafluoridoborat (**105**, AAV12)



Halogenidoplatinmetallneutralkomplex:	98 (143 mg, 0.260 mmol)
Fällungsreagenz:	Silbertetrafluoridoborat (101 mg, 0.529 mmol)
Allylreagenz:	Allyl-tri- <i>n</i> -butylzinn (81 μL, 86 mg, 0.259 mmol)
Molmasse:	518.65 g/mol
Summenformel:	$C_{23}H_{21}BF_4N_2Pd.$

Es konnte das farblose Produkt **105** nicht sauber erhalten werden.

HRMS (ESI): m/z = 431.0751 (28 %, [M]⁺, berechnet: 431.0740).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.98, 7.91, 7.57, 7.45, 7.28, 7.02 (m, 12 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 5.47 (m, 1 H, H-8), 4.42, 3.06 (m, 4 H, H-7), 1.64, 1.36, 0.85 (m, 4 H, N-H) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, 1,1,2,2-C₂D₂Cl₄):** δ = 8.32-6.93 (m, 12 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 5.47 (m, 1 H, H-8), 4.37, 3.04 (m, 4 H, H-7), 1.57, 1.21, 0.90 (m, 4 H, N-H) ppm.

7.5.43 Darstellung von η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)palladium(II)-tetrafluoridoborat (106, AAV12)



Halogenidoplatinmetallneutralkomplex:	103 (45 mg, 0.082 mmol)
Fällungsreagenz:	Silbertetrafluoridoborat (32 mg, 0.164 mmol)
Allylreagenz:	Allyl-tri- <i>n</i> -butylzinn (26 μL, 28 mg, 0.083 mmol
Molmasse:	514.62 g/mol
Summenformel:	$C_{17}H_{25}BF_4N_2O_4Pd.$

Es konnte das farblose Produkt 106 nicht sauber erhalten werden.

HRMS (ESI): m/z = 427.0853 (97 %, [M]⁺, berechnet: 427.0849).

7.5.44 Darstellung von η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)platin(II)-tetrafluoridoborat (**107**, AAV12)



Halogenidoplatinmetallneutralkomplex:	101 (136 mg, 0.248 mmol)
Fällungsreagenz:	Silbertetrafluoridoborat (96.6 mg, 0.496 mmol)
Allylreagenz:	Allyl-tri- <i>n</i> -butylzinn (78 μL, 83 mg, 0.25 mmol)
Molmasse:	603.27 g/mol
Summenformel:	$C_{17}H_{25}BF_4N_2O_4Pt.$

Es konnte das farblose Produkt 107 nicht sauber erhalten werden.

HRMS (ESI): m/z = 552.1014 (98 %), 516.1444 (19 %, [M]⁺, berechnet: 516.1462).

7.5.45 Darstellung von η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)palladium(II)-tetrafluoridoborat (108, AAV8)



Komplexvorläufer:	60 (36.2 mg, 0.0989 mmol)
Ligand:	28 (55.4 mg, 0.198 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (38.5 mg, 0.198 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (10 mL)
Ausbeute:	108 (92 mg, 0.179 mmol), 90 % bezogen auf 28
Molmasse:	514.62 g/mol
Summenformel:	$C_{17}H_{25}BF_4N_2O_4Pd.$

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): [α] = 7°.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 250, 290 \text{ nm}.$

IR (KBr): \tilde{v} = 1455, 1075, 1046, 1030 (m-s, v{C=C-C}) cm⁻¹.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 559$ (s, δ {CCC}), 520, 506 (s, v{Pd-N}), 452, 442, 385, 373 (m-s, v{Pd-C}), 337 (m), 313 (m), 233 (s), 155 (s) cm⁻¹.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.48-7.41 (m, 2 H, H-10), 7.37-7.30 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.52 (s, 1 H, H-8), 5.12 (m, 1 H, H-14), 4.83 (d, 1 H, H-1), 4.32 (m, 1 H, H-4), 4.24 (dd, 1 H, H-6a), 4.11 (dd, 1 H, H-6b), 3.90 (dd, 2 H, H-13a), 3.74 (ddd, 1 H, H-5), 3.60 (m, 1 H, H-2), 3.39 (s, 3 H, H-7), 3.30 (m, 1 H, H-3), 2.69 (dd, 2 H, H-13b), 1.24 (s, 4 H, N-H) ppm.

¹³**C-NMR (75 MHz, CDCl₃):** δ = 129.3 (C12), 128.3 (C11), 126.4 (C10), 114.2 (C14), 101.2 (C8), 99.2 (C1), 75.0 (C4), 69.1 (C6), 58.5 (C13), 57.9 (C5), 56.2 (C7), 55.9, (C3), 49.5 (C2) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 427.0933 (100 %, [M]⁺, berechnet: 427.0849).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₃₈H₆₀B₂F₈N₄O₉Pd₂ [2M+C₄H₁₀O]): C: 41.93 (41.37), H: 5.54 (5.48), N: 5.55 (5.08).

7.5.46 Darstellung von η^3 -Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid)palladium(II)-tetrafluoridoborat (109, AAV8)



Komplexvorläufer:	60 (75.0 mg, 0.205 mmol)
Ligand:	31 (115.5 mg, 0.412 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (80.2 mg, 0.412 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (20 mL)

Ausbeute: 109 (188 g, 0.365 mmol), 89 % bezogen auf 31

Molmasse: 514.62 g/mol

Summenformel: $C_{17}H_{25}BF_4N_2O_4Pd$.

Drehwert (DCM, 25 °C, 589 nm): $[\alpha] = 88^{\circ}$.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 250$, 290 nm.

IR (KBr): \tilde{v} = 1454, 1075, 1035, 1021 (m-s, v{C=C-C}) cm⁻¹.

F-IR (PE): \tilde{v} = 563 (s, δ{CCC}), 520, 508 (s, v{Pd-N}), 461, 430, 403, 368 (m-s, v{Pd-C}), 328 (s), 227 (s), 171 (s) cm⁻¹.

¹**H-NMR (300 MHz, CDCl₃):** δ = 7.55-7.47 (m, 2 H, H-10), 7.34-7.27 (m, 3 H, H-10, H-12), 5.55 (s, 1 H, H-8), 5.04 (m, 1 H, H-14), 4.92 (d, 1 H, H-1), 4.34 (m, 1 H, H-4), 4.27 (dd, 1 H, H-6a), 4.12 (dd, 1 H, H-6b), 3.79 (dd, 2 H, H-13a), 3.71 (m, 1 H, H-2), 3.67 (ddd, 1 H, H-5), 3.36 (s, 3 H, H-7), 3.17 (m, 1 H, H-3), 2.56 (dd, 1 H, H-13b), 2.18 (m, 1 H, H-13c) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 129.2 (C12), 128.1 (C11), 126.1 (C10), 113.3 (C14), 100.9, 100.7 (C1, C8), 72.1 (C4), 69.4 (C6), 62.1 (C5), 57.3, 57.2 (C13), 55.5 (C7), 54.4 (C3), 50.5 (C2) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 427.0901 (100 %, [M]⁺, berechnet: 427.0849).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₃₈H₆₀B₂F₈N₄O₉Pd₂ [2M+C₄H₁₀O]): C: 41.80 (41.37), H: 5.31 (5.48), N: 5.42 (5.08).

Im ¹H-NMR-Spektrum konnte pro Formeleinheit eine halbe Moleküleinheite Diethylether gefunden werden.

7.5.47 Darstellung von [SP-4-2]- und [SP-4-3]-Chlorido-η²-cycloocten(methyl-

4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-

gulopyranosid)platin(II)-tetrafluoridoborat (110, AAV8)



Komplexvorläufer:	Gemisch aus 52 und 53 (6/1, 161 mg, 0.415 mmol)
Ligand:	28 (117 mg, 0.417 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (81 mg, 0.42 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (10 mL)
Ausbeute:	110 (260 mg, 0.367 mmol), 88 % bezogen auf 28
Molmasse:	707.85 g/mol
Summenformel:	$C_{22}H_{34}BCIF_4N_2O_4Pt.$

Die NMR-Daten deuten auf ein Isomerengemisch hin. Dem ¹³C-Spektrum zufolge handelt sich um zwei Isomere etwa im Verhältnis 2/1.

IR (KBr): $\tilde{v} = 1471$, 1453 (m, v{C=C}) cm⁻¹. F-IR (PE): $\tilde{v} = 564$ (s, v{Pt-N}), 521 (s, v_{as}{Pt-C}), 493 (m, v_a{Pt-C}), 338 (s, v{Pt-CI}), 236 (m) cm⁻¹.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 255 \text{ nm}$.

¹**H-NMR (300 MHz, C₂D₂Cl₄):** δ = 7.56-7.30 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 5.88-4.68 (m, 5 H), 4.68-2.98 (m, 8 H), 3.58 (s, 3 H, H-7), 2.57-0.82 (m, 12 H, H-14, H-15, H-16) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, THF-d8):** δ = 7.55-7.22 (m, 5 H, H-10, H-11, H-12), 6.30-5.80 (m, 2 H, H-N), 5.65-5.05 (m, 6 H, H-13, H-N {5.63 [s, 1 H, H-8b], 5.59 [s, 1 H, H-8a], 5.16 [d, 1 H, H-1a]}), 4.92-4.76 (m, 1 H {4.91 [d, 1 H, H-1b]}), 4.44 (m, H-4b), 4.28-3.90 (m, 3 H, H-5b, H-6), 4.01 (m, H-5a), 3.78-3.61 (m, 1 H, H-N), 3.58 (s, 3 H, H-7a), 3.53 (s, 3 H, H-7b), 3.44-3.32 (m, H-2, H-3), 3.10 (m, H-N-b), 2.60-1.20 (m, 12 H, H-14, H-15, H-16) ppm.

Isomer a:

¹³C-NMR (75 MHz, THf-d8): δ = 129.1 (C12), 128.4 (C11), 126.8 (C10), 101.4 (C8), 98.1 (C1),
92.9 (C13), 74.4 (C4), 69.4 (C6), 58.7 (C5), 56.0 (C7), 55.4 (C2), 59.2, 58.9, 53.5 (C3), 30.1,
29.9, 29.8 (C14), 28.2, 27.8, 26.7 (C15, C16) ppm.

Isomer b:

¹³C-NMR (75 MHz, THf-d8): δ = 128.9 (C12), 128.3 (C11), 126.7 (C10), 101.1 (C8), 98.0 (C1), 94.0 (C13), 73.5 (C4), 69.2 (C6), 62.6 (C5), 55.9 (C7), 59.2, 58.9, 53.5 (C2, C3), 30.1, 29.9, 29.8 (C14), 28.2, 27.8, 26.7 (C15, C16) ppm.

HRMS (ESI): m/z = 620.1859 (100 %, [M]⁺, berechnet: 620.1855).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in % für C₄₈H₇₄B₂Cl₂F₈N₂O₉Pt₂ [2M+C₄H₁₀O]): C: 38.97 (38.80), H: 5.05 (5.02), N: 4.16 (3.77).

7.5.48 Darstellung von [SP-4-2]- und [SP-4-3]-Chlorido-η²-cycloocten(methyl-

O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-

4,6-

talopyranosid)platin(II)-tetrafluoridoborat (111, AAV8)



Komplexvorläufer:	Gemisch aus 52 und 53 (6/1, 222 mg, 0.572 mmol)
Ligand:	31 (161 mg, 0.574 mmol)
Reagenz:	Silbertetrafluoridoborat (112 mg, 0.575 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Dichlormethan (15 mL)
Ausbeute:	111 (362 mg, 0.511 mmol), 89 % bezogen auf 31
Molmasse:	707.85 g/mol
Summenformel:	$C_{22}H_{34}BCIF_4N_2O_4Pt.$

Die NMR-Daten deuten auf ein Isomerengemisch hin. Dem ¹³C-NMR-Spektrum zufolge handelt es sich um zwei Isomere etwa gleichen Anteils.

¹**H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂):** δ = 7.82-7.75 (m, 2 H, H-10),7.51-7.41 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.72, 5.68 (m, 1 H, H-8), 5.30-5.00 (m, 2 H), 4.98, 4.95 (m, 1 H, H-1), 4.93-4.78 (m, 1 H), 4.74-4.04 (m, 5 H), 3.77 (d, 1 H), 3.72-3.50 (m, 2 H), 3.44 (s, 3 H, H-7), 2.20-0.80 (m, 12 H, H-14, H-15, H-16) ppm.

¹**H-NMR (300 MHz, THF-d8)**: δ = 7.93-7.78 (m, 2 H, H-10), 7.49-7.30 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.20-5.95 (m, 1 H), 5.69, 5.68 (m, H-8), 5.46 (m), 5.20-4.75 (m, 4 H, H-13), 4.99, 4.87 (m, H-1), 4.42-4.14 (m, 3 H, H-4, H-6), 4.03 (m), 3.78, 3.75 (m, 1 H, H-5), 3.41 (s, H-7), 3.65-3.23 (m, 2 H, H-2, H-3), 2.60 (m), 2.35-1.25 (H-14, H-15, H-16).

¹³C-NMR (75 MHz, THF-d8): δ = 129.4, 129.2 (C12), 128.6, 128.4 (C11), 127.3, 126.9 (C10), 101.9, 101.3 (C8), 99.8, 99.5 (C1), 93.7, 92.4, 91.7, 91.4 (C13), 71.8, 71.4 (C4), 69.7 (C6), 62.8 (C5), 55.9, 55.4 (C7), 60.4, 58.1, 56.4, 53.9 (C2, C3), 31.2, 30.0, 29.9, 29.8 (C14), 27.7, 27.6, 27.4, 26.7, 26.6 (C15, C16) ppm.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 253$ nm.

IR (KBr): \tilde{v} = 1471, 1453 (m, v{C=C}) cm⁻¹.

F-IR (PE): $\tilde{v} = 570$ (s, v{Pt-N}), 521 (s, v_{as}{Pt-C}), 446 (m, v_a{Pt-C}), 343, 339 (s, v{Pt-Cl}), 178 (m) cm⁻¹.

HRMS (ESI): m/z = 620.1933 (92 %, [M]⁺, berechnet: 620.1855).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 37.01 (37.33), H: 4.90 (4.84), N: 3.74 (3.96).

7.5.49 Darstellung von [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)molybdän(II)-hexafluoridophosphat (**112a**, AAV13)



Komplexvorläufer:	54 (92 mg, 0.33 mmol)
Ligand:	10 (92 mg, 0.33 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (53 mg, 0.33 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Benzol (15 mL)
Ausbeute:	112a (178 mg, 0.28 mmol), 84 % bezogen auf 10
Molmasse:	644.04 g/mol
Summenformel:	C ₂₁ H ₂₅ F ₆ MoN ₂ O ₆ P.

¹H-NMR (400 MHz, THf-d8): δ = 7.50-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.36-7.28 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.79 (H-13), 5.71 (m, 1 H, H-N-3a), 5.60 (s, 1 H, H-8), 4.98 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.4 Hz, 1 H, H-1), 4.60 (m, 1 H, H-N-2a), 4.48 (m, 1 H, H-N-2b), 4.22 (dd, ${}^{3}J_{6a,5}$ = 4.9 Hz, ${}^{2}J_{6a,6b}$ = 10.2 Hz 1 H, H-6a), 3.98 (m, 1 H, H-N-3b), 3.79-3.71 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.52 (m, 1 H, H-5), 3.44 (s, 3 H, H-7), 2.65 (m, 1 H, H-2), 2.46 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THf-d8): δ = 257.3, 255.8 (C14), 138.8 (C9), 129.7 (C12), 128.7 (C11), 127.6 (C10), 103.0 (C8), 100.3 (C1), 96.8 (C13), 82.5 (C4), 69.3 (C6), 64.3 (C5), 60.5 (C2), 57.6 (C3), 55.7 (C7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{v} = 1976$ (s, v_s {CO})), 1877 (s, v_{as} {CO}) cm⁻¹. IR (Nujol): $\tilde{v} = 1976$ (w, v_s {CO})), 1877 (w, v_{as} {CO}) cm⁻¹.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 434$, 319, 255 nm. UV/Vis (THF, 10.0 mg/mL): λ_{max} (ϵ [M⁻¹cm⁻¹]) = 440 (408) nm.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M nBu_4NPF_6 , 200 mV/s): $E_{1/2} = 0.50$ V.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 38.88 (39.27), H: 3.85 (3.92), N: 4.11 (4.36).

7.5.50 Darstellung von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)wolfram(II)-hexafluoridophosphat (**113**, AAV13)



Komplexvorläufer:	55 (102 mg, 0.277 mmol)
Ligand:	10 (78 mg, 0.278 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (46 mg, 0.282 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Benzol (15 mL)

 Ausbeute:
 113 (128 mg, 0.175 mmol), 63 % bezogen auf 55

 Molmasse:
 730.24 g/mol

 Summenformel:
 C₂₁H₂₅F₆N₂O₆PW.

¹**H-NMR (400 MHz, THf-d8):** δ = 7.52-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.38-7.26 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.26 (m, 1 H, H-N-3a), 5.98 (H-13), 5.62 (s, 1 H, H-8), 5.15-4.88 (m, 3 H, H-1, H-N-2a, H-N-2b), 4.39 (m, 1 H, H-N-3b), 4.23 (m, 1 H, H-6a), 3.85-3.70 (m, 2 H, H-4, H-6b), 3.55 (m, 1 H, H-5), 3.45 (s, 3 H, H-7), 2.65 (m, 1 H, H-2), 2.51 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THf-d8): δ = 249.6, 248.5 (C14), 138.8 (C9), 129.7 (C12), 128.8 (C11), 127.6 (C10), 103.0 (C8), 100.2 (C1), 95.1 (C13), 82.4 (C4), 69.2 (C6), 64.5 (C5), 62.2 (C2), 59.0 (C3), 55.8 (C7) ppm.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M nBu_4NPF_6 , 200 mV/s): $E_{1/2} = 0.33$ V.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 34.39 (34.54), H: 3.87 (3.45), N: 3.84 (3.84).

7.5.51 Darstellung von [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)wolfram(II)-hexafluoridophosphat (**114**, AAV13)



Komplexvorläufer:	55 (74.4 mg, 0.202 mmol)
Ligand:	28 (56.6 mg, 0.202 mmol)
Reagenz:	Ammoniumhexafluoridophosphat (33.0 mg, 0.202 mmol)
Lösungsmittel:	abs. Benzol (10 mL)
Ausbeute:	114 (112 mg, 0.153 mmol), 76 % bezogen auf 28
Molmasse:	730.24 g/mol
Summenformel:	$C_{21}H_{25}F_6N_2O_6PW.$

Die NMR-Daten deuten auf ein Isomerengemisch hin. Dem ¹³C-NMR-Spektrum zufolge handelt es sich um zwei Isomere im Verhältnis 3/2. Temperaturabhängige ¹H-NMR-Messungen deuten nicht auf ein thermodynamisches Gleichgewicht der Isomere hin.

114a:

¹**H-NMR (400 MHz, THF-d8):** δ = 7.49-7.37 (m, 2 H, H-10), 7.33-7.25 (m, 3 H, H-11, H-12), 6.08 (m, 1 H, H-N-3a), 5.92 (s, 5 H, H-13), 5.65 (m, 1 H, H-N-2a), 5.58 (s, 1 H, H-8), 4.85-4.65 (m, 3 H, H-1, H-N-2b, H-N-3b), 4.25-4.10 (m, 3 H, H-4, H-6a, H-6b), 3.98 (m, 1 H, H-5), 3.50 (s, 3 H, H-7), 3.20 (m, 1 H, H-3), 2.75 (m, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d8): δ = 251.2, 247.8 (C14), 139.7 (C9), 129.4 (C12), 128.6 (C11), 126.9 (C10), 101.4 (C8), 99.4 (C1), 95.5 (C13), 75.6 (C4), 69.5 (C6), 63.4 (C5), 58.9 (C2), 55.4 (C7), 50.1 (C3) ppm.

114b:

¹**H-NMR (400 MHz, THF-d8):** δ = 7.49-7.37 (m, 2 H, H-10), 7.33-7.25 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.97 (s, 5 H, H-13), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.41 (m, 1 H, H-N-3a), 5.27 (m, 1 H, H-N-2a), 5.12 (m, 1 H, H-N-3b), 4.85-4.65 (m, 2 H, H-1, H-N-2b), 4.36 (m, 1 H, H-4), 4.25-4.10 (m, 2 H, H-6a, H-6b), 3.83 (m, 1 H, H-5), 3.35 (s, 3 H, H-7), 3.29 (m, 1 H, H-3), 2.93 (m, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d8): δ = 251.1, 249.4 (C14), 139.5 (C9), 129.4 (C12), 128.6 (C11), 127.2 (C10), 101.7 (C8), 99.6 (C1), 95.4 (C13), 75.2 (C4), 69.5 (C6), 62.3 (C5), 59.1 (C2), 56.1 (C7), 51.1 (C3) ppm.

UV/Vis (Totalreflexion): $\lambda_{max} = 434$, 304, 252 nm.

IR (KBr): $\tilde{v} = 1949$ (s, v_s {CO})), 1858 (m, v_{as} {CO}),1823 (m, v_{as} {CO}), 1808 (m, v_{as} {CO}) cm⁻¹.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 34.40 (34.54), H: 3.77 (3.45), N: 3.70 (3.84).

7.5.52 Darstellung von [OC-6-42]-fac-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)rhenium(I)
 (115)



Es wurden **56** (210 mg, 0.517 mmol) und **10** (145 mg, 0.517 mmol) in abs. Toluol (10 mL) gelöst und 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der farblose Niederschlag wurde filtriert und mit abs. Toluol gewaschen. Die NMR-Daten deuten auf ein Isomerengemisch hin. Dem ¹H-NMR-Spektrum zufolge handelt es sich um zwei Isomere im Verhältnis 2/1.

Ausbeute:	303 mg (0.481 mmol), 93 % bezogen auf 10 .
Molmasse:	630.46 g/mol
Summenformel:	$C_{17}H_{20}BrN_2O_7Re.$

Isomer 1:

¹**H-NMR (400 MHz, THF-d8)**: δ = 7.53-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.37-7.27 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.56 (s, 1 H, H-8), 5.41 (dd, 1 H, H-N-2a), 4.88 (dd, 1 H, H-N-3a), 4.80 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.4 Hz, 1H, H-1), 4.47 (m, 1 H, H-N-3b), 4.35-4.22 (m, 1 H, H-6a), 3.77-3.49 (m, 3 H, H-4, H-5, H-6b), 3.47 (s, 3 H, H-7), 3.33 (m, 1 H, H-3), 3.24-3.12 (m, 1 H, H-N-2b), 2.72 (m, 1 H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d8): δ = 197.2, 196.2, 192.4 (C13), 138.7 (C9), 129.7 (C12), 128.7 (C11), 127.4 (C10), 103.0 (C8), 101.1 (C1), 83.4 (C4), 69.4 (C6), 64.5 (C5), 62.4 (C2), 55.7 (C7), 54.1 (C3) ppm.

Isomer 2:

¹**H-NMR (400 MHz, THF-d8):** δ = 7.53-7.44 (m, 2 H, H-10), 7.37-7.27 (m, 3 H, H-11, H-12), 5.92 (m, 1 H, H-N-2a), 5.59 (s, 1 H, H-8), 4.82 (d, ${}^{3}J_{1,2}$ = 3.5 Hz, 1 H, H-1), 4.47 (m, 1 H, H-N-3a), 4.35-4.22 (m, 2 H, H-N-2b, H-6a), 3.77-3.49 (m, 3 H, H-4, H-5, H-6b), 3.48 (s, 3 H, H-7), 3.24-3.12 (m, 2 H, H-2, H-N-3b), 2.84 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, THF-d8): δ = 197.4, 196.4, 192.3 (C13), 138.8 (C9), 129.7 (C12), 128.7 (C11), 127.4 (C10), 103.0 (C8), 101.4 (C1), 84.3 (C4), 64.3 (C5), 58.7 (C3), 57.7 (C2), 55.7 (C7) ppm.

IR (KBr): $\tilde{v} = 2034$ (s, v_s {CO})), 1915 (s, v_s {CO}), 1866 (s, v_{as} {CO}) cm⁻¹. IR (Nujol): $\tilde{v} = 2034$ (w, v_s {CO})), 1915 (w, v_s {CO}), 1864 (w, v_{as} {CO}) cm⁻¹. F-IR (PE): $\tilde{v} = 536$, 520 (m-s, v{Re-CO}), 486, 476 (m, v{Re-N}), 183 (m, v{Re-Br}) cm⁻¹.

CV (CH₂Cl₂, 0.2 M nBu_4NPF_6 , 200 mV/s): $E_{1/2} = 0.89$ V.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 32.52 (32.39), H: 3.23 (3.20), N: 3.93 (4.44).

7.6 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

7.6.1 AAV1: Reduktive Spaltung von Azidgruppen mittels Hydrierung

Der Azidozucker wurde unter Stickstoffatmosphäre in abs. Methanol gelöst und der Katalysator hinzugegeben. Dann wurde bei Normaldruck unter Rühren für einige Stunden Wasserstoff (3.6) durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde danach filtriert (im allgemeinen über Filterpapier oder über einer Glasfritte mit Kieselgur als Filtrierhilfe mit Methanol als Laufmittel; gegebenenfalls über Kieselgel mit einem Gemisch aus Methanol und Triethylamin {100/1 v/v} als Laufmittel), die Lösung eingegengt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform und Methanol gereinigt. Das Lösungsmittelgemisch wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

7.6.2 AAV2: Veresterung von Zuckermonoalkoholen mit Sulfonsäuren

Unter Stickstoffatmosphäre wurden Reste von Wasser aus dem Zuckermonoalkohol durch dreimalige Codestillation mit abs. Pyridin entfernt. Der feste Rückstand wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus abs. Dichlormethan und abs. Pyridin gelöst und das Hilfsreagenz DMAP zugegeben. Die Lösung wurde langsam bei 0 °C unter Rühren mit dem Sulfonsäurereagenz (z. T. als Lösung in abs. Dichlormethan) versetzt, wobei sich die Lösung gelblich bis gelbbraun verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde einige Tage bei Raumtemperatur gerührt (a) oder einige Zeit im Kühlschrank gelassen (b). Es fiel ein farbloser Niederschlag aus. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Eis abgebrochen. Es wurde Chloroform zugegeben und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde einmal mit chloroform gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und anschließend einmal mit demin. Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Vakuum

destilliert. Der Rückstand wurde mittels dreimaliger Codestillation mit Toluol von Resten des Pyridins befreit. Anschließend wurde säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) gereinigt mit einem **Laufmittelgemisch** aus Toluol und Ethylacetat. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum abgetrennt. Der farblose Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.6.3 AAV3: Nukleophile Substitution von Sulfonsäureestern mit Alkaliaziden

Es wurde der **Sulfonsäureester** in einem **Lösungsmittelgemisch** aus DMF und 1,4-Dioxan bei Raumtemperatur gelöst, Alkaliazid zugegeben und die Reaktionslösung einige Stunden unter Rühren erhitzt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem **Laufmittelgemisch** aus Toluol und Ethylacetat gereinigt. Das Laufmittelgemisch wurde im Vakuum destilliert und der farblose Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.6.4 AAV4: Nukleophile Substitution von Sulfonsäureestern mit Trimethylsilylazid

Es wurde der **Sulfonsäureester** unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF gelöst und bei Raumtemperatur Trimethylsilylazid sowie das **Hilfsreagenz** Tetra-*n*-butylammoniumfluorid zugegeben. Die Lösung wurde für unter Rühren einige Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem **Laufmittelgemisch** aus Toluol und Ethylacetat gereinigt. Das Laufmittel wurde im Vakuum destilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.6.5 AAV 5: Reduktive Spaltung von Azidgruppen mittels Lithiumaluminiumhydrid

Es wurde der **Azidozucker** bei 0 °C unter Stickstoffatmosphäre in abs. THF gelöst und unter Rühren mit Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Die Reaktionslösung wurde unter sichtbarer Bildung von Stickstoff für ein paar Stunden bei 0 °C gerührt und danach die Reaktion durch die Zugabe von Eis abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Chloroform versetzt, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand säulenchromatografisch (Kieselgel 60, 70-230 mesh) mit einem Laufmittelgemisch aus Chloroform, Methanol und Triethylamin gereinigt. Das Laufmittel wurde im Vakuum destilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.6.6 AAV6: Darstellung von Ru(II)-Vorläuferkomplexen

Rutheniumtrichlorid-Hydrat wurde in einem **Lösungsmittelgemisch** aus abs. Ethanol und sauerstofffreiem Wasser (9/1 v/v) bei 45 °C so lange gerührt, bis sich die Farbe von grün nach blau veränderte. Dann wurde ein **Diolefin** zugegeben und über Nacht bei 45 °C gerührt, wobei ein roter Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Niederschlag in der Kälte filtriert, mit kaltem Ethanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.6.7 AAV7: Darstellung monokationischer Komplexe mittels Ammoniumsalz

Es wurden der **Komplexvorläufer**, der **Ligand** und das **Reagenz** Ammoniumhexafluoridophosphat unter Rühren im **Lösungsmittel** abs. Methanol zum Rückfluss erhitzt, bis das Reaktionsgemisch eine klare Lösung war. Dann wurde die Lösung auf wenige Milliliter

eingeengt und gekühlt (Gefrierschrank). Der hellgelbe Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser, wenig kaltem Methanol und Diethylether gewaschen.

7.6.8 AAV8: Darstellung monokationischer Komplexe mittels Silbersalz

Es wurden der **Komplexvorläufer**, der **Ligand** und das **Reagenz** Silbertetrafluoridoborat im **Lösungsmittel** abs. Dichlormethan gegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde filtriert, die klare Lösung auf wenige Milliliter eingeengt und mit abs. Diethylether überschichtet. Der gelbe Niederschlag wurde dekantiert oder filtriert und mit abs. Diethylether gewaschen.

7.6.9 AAV9: Darstellung von Platinmetallneutralkomplexen

Es wurden der Komplexvorläufer und der Ligand im jeweiligen Lösungsmittel unter den gewünschten Reaktionsbedingungen für einige Zeit gerührt. Dann wurde die Lösung auf wenige Milliliter eingeengt und mit abs. Diethylether oder abs. Hexan überschichtet. Der orangefarbene Niederschlag wurde filtriert, mit wenig abs. Diethylether und abs. Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.6.10 AAV10: Darstellung von oktaedrischen *trans*-Dichloridoruthenium(II)-Komplexen

Es wurden der Komplexvorläufer und der Bisphosphanligand im Lösungsmittel abs. DMF gelöst und für 10 Minuten auf 100 °C unter Rühren erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde der Diaminligand zugegeben und die Reaktionslösung für sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das DMF im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig abs.

Dichlormethan aufgenommen und mit abs. *n*-Hexan überschichtet. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde dekantiert oder filtriert, mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.6.11 AAV11: Zwei-Phasen-Kristallisation zur Darstellung von *cis*-Dihalogenidoplatinmetallkomplexen

Es wurde unter Stickstoffatmosphäre der Ligand im org. Lösungsmittel abs. Dichlormethan gelöst und das Halogenidoplatinmetallat (z. T. In situ generiert aus Platinmetallhalogenid und Alkalihalogenid) im anorg. Lösungsmittel sauerstoffreiem Wasser gelöst. In einem Schlenkrohr wurde die organische Lösung vorsichtig mit der wässrigen überschichtet. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Wochen lichtgeschützt bei Raumtemperatur stehen gelassen. Der orangefarbene Niederschlag wurde durch Filtration erhalten und mit Wasser und wenig Dichlormethan gewaschen.

7.6.12 AAV12: Darstellung von monokationischen Allylplatinmetallkomplexen aus Halogenidoplatinmetallneutralkomplexen

Es wurden das **Fällungsreagenz** Silbertetrafluoridoborat und der **Halogenidoplatinmetallneutralkomplexe** in abs. Tetrahydrofuran suspendiert und gerührt, bis der verbleibende Niederschlag farblos und die Lösung orange gefärbt war. Dann wurde im Vakuum eingeengt, der Rückstand in abs. Dichlormethan aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit dem **Allylreagenz** Allyl-tri-*n*-butylzinn versetzt, 30 Minuten gerührt, im Vakuum eingeengt und mit abs. *n*-Hexan gewaschen. Der Niederschlag wurde säulenchromatographisch mit Dichlormethan und Aceton als Laufmittelmischung (6/1 v/v) gereinigt. Es konnte das farblose Produkt nicht sauber erhalten werden.

7.6.13 AAV13: Darstellung von monokationischen Carbonyl-η⁵cyclopentadienylkomplexen

Es wurden der **Komplexvorläufer** und der **Ligand** im **Lösungsmittel** abs. Benzol für 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde im Vakuum eingeengt, der Rückstand in sauerstofffreiem Wasser gelöst, filtriert und das **Reagenz** Ammoniumhexafluoridophosphat zugegeben. Die Lösung wurde bis auf wenige Milliliter eingeengt und auf 4 °C gekühlt. Der rote Niederschlag wurde filtriert, mit kaltem sauerstofffreiem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

7.6.14 AAV14: Katalyseversuche zur Transferhydrierung

Es wurden unter Stickstoffatmosphäre wenige Milligramm des Katalysatorvorläufers (und in einigen Fällen zusätzlicher Ligand) eingewogen. Dazu wurde soviel vom Substrat Acetophenon gegeben, dass das gewünschte Verhältnis (Substrat/Katalysator: 100/1) erhalten wurde. Danach wurde durch Zugabe des Lösungsmittels 2-Propanol die gewünschte Lösung hergestellt (5%-ige Lösung von Acetophenon in 2-Propanol). Dann wurde die **Base** in Form einer Lösung von Kalium*tert* butanolat in 2-Propanol (0.1 oder 0.5 M) zugegeben, dass das gewünschte Verhältnis der Reaktionspartner SO (Substrat/Katalysator/Base: 100/1/5) erhalten wurde. Es wurde die gewünschte Reaktionstemperatur hergestellt (35-60 °C) und gerührt.

Der Umsatz der Reaktion wurde durch gaschromatographische Messungen verfolgt und der Enantiomerenüberschuss mittels chiraler Gaschromatographie bestimmt.

7.6.15 AAV15: Katalyseversuche zur Hydrierung

Es wurden unter Stickstoffatmosphäre wenige Milligramm des **Katalysatorvorläufers** eingewogen. Dazu wurde soviel vom **Substrat** Acetophenon gegeben, dass das gewünschte Verhältnis (Substrat/Katalysator: 1000/1 oder 500/1) erhalten wurde. Danach wurde durch Zugabe von des **Lösungsmittels** 2-Propanol die gewünschte Lösung hergestellt (1%-ige Lösung von Acetophenon in 2-Propanol). Dann wurde wurde die **Base** in Form einer Lösung von Kalium*tert*butanolat in 2-Propanol (0.5 M) zugegeben, so dass das gewünschte Verhältnis (Substrat/Katalysator/Base: 1000/1/20 oder 500/1/20) erhalten wurde. Es wurde die gewünschte Reaktionstemperatur hergestellt (30 °C). Wasserstoff (5.0) wurde bei Atmosphärendruck unter Rühren durch die Lösung geleitet.

Der Umsatz der Reaktion wurde durch gaschromatographische Messungen verfolgt und der Enantiomerenüberschuss mittels chiraler Gaschromatographie bestimmt.

- 7.7 Versuche zur katalytischen Aktivität von Kohlenhydratkomplexen (tabellarisch)
 - 7.7.1 Versuche zur Transferhydrierung (AAV14)



1 %ig in 2-Propanol

Nr.	Katalysator-	KOtBu (in 2-	Acetophenon	2-	Tompo	Reak-		ee [%]
	vorläufer	Propanol): c,	: [μ L] \rightarrow 5 %	Propa-	ratur	tions-	Umsatz	(Enan-
	$([mg]) \rightarrow 1$	$[\mu L] ightarrow 5$	in 2-	nol		dauer	[%]	tiomer
	mol%	mol%	Propanol	[mL]	[C]	[h])
7.7.1.1	65 (9.3)	0.5 M, 118	137	3.6	60	120	88	0
7.7.1.2	66 (10.0)	0.5 M, 142	165	4.4	60	20	18	0
7.7.1.3	67 (8.2)	0.5 M, 116	136	3.6	40	92	40	2 (<i>R</i>)
7.7.1.4	67 (19.4)	0.5 M, 278	323	8.5	60	97	96	5 (<i>R</i>)
7.7.1.5	67 (7.0) + 10 Äq. 58 (29)	0.5 M, 100	117	3.1	60	91	84	7 (S)
7.7.1.6	68 (3.8)	0.5 M, 54	64	1.7	40	47	60	1 (S)
7.7.1.7	68 (12.0)	0.5 M, 173	201	5.3	60	96	96	9 (S)
7.7.1.8	68 (5.3) + 1 Äq. 59 (2.2)	0.5 M, 74.8	87.5	2.3	60	95	70	2 (<i>R</i>)

Nr.	Katalysator- vorläufer ([mg]) → 1 mol%	KOtBu (in 2- Propanol): c, [μL] → 5 mol%	Acetophenon: $[\mu L] \rightarrow$ 5 % in 2-Propanol	2-Pro- panol [mL]	Tempe- ratur [°C]	Reak- tions- dauer [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Enan- tiomer)
7.7.1.9	68 (5.1) + 10 Äq. 59 (21)	0.5 M, 72.6	85	2.3	60	95	51	3 (<i>R</i>)
7.7.1.10	69	0.5 M, 164	192	5.1	60	1	22	5 (<i>R</i>)
						48	96	0
7.7.1.11	71 (3.1)	0.1 M, 209	49	1.3	40	55	51	6 (<i>R</i>)
7.7.1.12	71 (3.5)	0.1 M, 240	56	1.5	60	43	99	11 (<i>R</i>)
7.7.1.13	72 (7.1)	0.5 M, 111	129	3.4	40	71	80	13 (<i>R</i>)
7.7.1.14	72 (7.3)	0.5 M, 114	133	3.5	60	71	97	15 (<i>R</i>)
7.7.1.15	76 (8.6)	0.5 M, 147	172	4.5	40	3	35	37 (S)
7.7.1.16	76 (8.6)	0.5 M, 147	172	4.5	40 60 60	218 2 75	96 97 97	0 10 (S) 2 (R)
7.7.1.17	77 (8.4)	0.5 M, 132	155	4.1	40	1.5	46	57 (S)
						245	97	27 (<i>S</i>)
7.7.1.18	77 (7.8) + 1 Äq. 10 (3.4)	0.5 M, 123	144	3.8	40	1	38	60 (<i>S</i>)
						72	93	41 (S)
7.7.1.19	77 (8.2) + 10 Äq. 10 (36)	0.5 M, 129	151	4.0	40	86	98	50 (<i>S</i>)
7.7.1.20	77 (9.6)	0.5 M, 150	177	4.6	60	0.5	45	42 (S)
						119	97	11 (S)

Nr.	Katalysatorvor- läufer ([mg]) → 1 mol%	KOtBu (in 2- Propanol): c, [μL] → 5 mol%	Acetophenon: $[\mu L] \rightarrow 5 \%$ in 2-Propanol	2- Propa- nol [mL]	Tempe- ratur [°C]	Reak- tions- dauer [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Enan- tiomer)
7.7.1.21	78 (8.0)	0.1 M, 628	146	3.9	40	1	40	61 (<i>R</i>)
						121	96	38 (<i>R</i>)
7.7.1.22	78 (5.6) + 1 Äq. 20 (2.4)	0.5 M, 87	101	2.7	40	90	96	44 (<i>R</i>)
7.7.1.23	78 (5.2) + 10 Äq. 20 (23)	0.5 M, 82	96	2.5	40	90	94	49 (<i>R</i>)
7.7.1.24	79a (10.0)	0.1 M, 774	181	4.8	40	2	21	6 (R)
						120	91	1 (S)
7.7.1.25	80 a (8.2)	0.1 M, 639	149	3.9	40	2	18	10 (<i>R</i>)
						120	86	7 (S)
7.7.1.26	81 (7.7)	0.5 M, 116	143	3.6	40	1	51	58 (S)
						142	98	33 (<i>S</i>)
7.7.1.27	82 (7.9)	0.5 M, 124	144	3.8	40	2	62	64 (R)
						71	95	35 (<i>R</i>)
7.7.1.28	82 (7.4) + 1 Äq. 20 (3.2)	0.5 M, 117	136	3.6	40	75	97	39 (<i>R</i>)
7.7.1.29	82 (5.2) + 10 Äq. 20 (23)	0.5 M, 82	96	2.3	40	3	85	66 (R)
						75	99.6	47 (<i>R</i>)
7.7.1.30	83 (7.0)	0.5 M, 101	118	3.1	40	1	14	14 (R)
						261	84	4 (S)
	•			•	•	•	•	•

Nr.	Katalysator- vorläufer ([mg]) → 1 mol%	KOtBu (in 2- Propanol): c, [µL] → 5 mol%	Acetophenon: $[\mu L] \rightarrow$ 5 % in 2-Propanol	2- Propa- nol [mL]	Tempe- ratur [°C]	Reak- tions- dauer [h]	Umsatz [%]	<i>ee</i> [%] (Enan- tiomer)
7.7.1.31	84 (9.6)	0.5 M, 150	175	4.6	40	3 313	16 93	22 (R) 2 (R)
7.7.1.32	85 (12.8)	0.1 M, 867	202	5.3	40	2 262	33 99	32 (R) 10 (R)
7.7.1.33	86 (6.2)	0.5 M, 84	98	2.6	40	2 334	29 89	36 (R) 6 (R)
7.7.1.34	87 (7.9)	0.5 M, 106	125	3.3	40	2 312	12 72	5 (S) 1 (R)

7.7.2 Versuche zur Hydrierung (AAV15)



1 %ig in 2-Propanol

	Katalysator-	KOtBu (in 2-	Acetophenon:	2-	Reaktions-	Umsatz [%]	ee [%]
Nr.	vorläufer ([mg],	Propanol): c,	$[\mu L] ightarrow$ 1 % in	Propan-			(Enan-
	[mol‰])	$[\mu L] \rightarrow 2 \text{ mol}\%$	2-Propanol	ol [mL]	dauer [h]		tiomer)
7.7.2.1	88 (4.0, 2)	0.1 M, 400	233	47.0	1	38	57 (<i>R</i>)
					40	99.98	54 (<i>R</i>)
7.7.2.2	88 (3.3, 1)	0.1 M, 658	384	51.0	20	99.7	41 (<i>R</i>)
7.7.2.3	89 (6.0, 2)	0.5 M, 106	309	40.9	2	33	32 (<i>S</i>)
					49	81	17 (S)
7.7.2.4	90 (4.0, 1)	0.1 M, 702	409	54.0	1	14	77 (S)
					26	90	77 (S)
7.7.2.5	91 (3.5, 1)	0.5 M, 124	362	48.0	1	28	67 (S)
					25	97	78 (S)
7.7.2.6	92 (3.7, 1)	0.5 M, 129	376	49.7	2	31	43 (<i>R</i>)
					48	85	53 (<i>R</i>)
7.7.2.7	93 (10.9, 2)	0.5 M, 193	564	74.0	1	14	5 (S)
					44	63	10 (S)
7.7.2.8	94 (10.5, 2)	0.5 M, 185	539	71.0	2	21	32 (<i>R</i>)
					22	60	47 (R)
7.7.2.9	95 (7.2, 2)	0.5 M, 126	369	48.9	3	23	13 (S)
					48	60	18 (S)
7.7.2.10	96 (7.3, 2)	0.5 M, 129	377	50.0	1	15	44 (R)
					21	63	50 (<i>R</i>)

- [1] (a) J. Walker, E. Aston, J. Chem. Soc., Trans. 1895, 67, 576-586; (b) L. Kahlenberg, D. J.
 Davis, R. E. Fowler, J. Am. Chem. Soc. 1899, 21, 1-23.
- [2] D. S. Belford, R. D. Preston, C. D. Cook, E. H. Nevard, J. Appl. Chem. **1959**, 9, 192-200.
- [3] C. A. Beevers, G. H. Macnochie, Acta Cryst. 1965, 18, 232-236.
- [4] (a) J. A. Rendleman, Jr., Adv. Carbohydr. Chem. 1966, 21, 209-271; (b) S. P. Moulik, D.
 P. Khan, Carbohydr. Res. 1975, 41, 93-104.
- [5] R. E. Lenkinski, J. Reuben, J. Am. Chem. Soc. 1976, 98, 3089-3094.
- [6] (a) S. J. Angyal, K. P. Davis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1971, 500-501; (b) S. J. Angyal, Aust. J. Chem. 1972, 25, 1957-1966; (c) S. J. Angyal, Pure & Appl. Chem. 1973, 35, 131-146; (d) S. J. Angyal, D. Greeves, V. A. Pickles, Carbohydr. Res. 1974, 35, 165-173; (e) S. J. Angyal, Tetrahedron 1974, 30, 1695-1702; (f) O. I. Aruoma, S. S. Chaudhary, M. Grootveld, B. Hallowell, J. Inorg. Biochem. 1989, 35, 149-155; (g) F. Searle, H. Weigel, Carbohydr. Res. 1980, 85, 51-59; (h) A. S. Tracey, M. J. Gresser, Inorg. Chem. 1988, 27, 2695-2702; (i) C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A. Castro, J. Inorg. Biochem. 1989, 35, 79-93; (j) W. J. Ray, Jr., D. C. Crans, J. Zheng, J. W. Burgner, II, H. Deng, M. Mahroof-Tahir, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6015-6026.
- [7] (a) Y. Shibata, M. Morita, J. S. Edwards, *Agric. Biol. Chem.* **1987**, *51*, 391-398; (b) W. R.
 Cullen, M. Dodd, *Appl. Organometallic Chem.* **1989**, *3*, 601-609.
- [8] (a) M. Picon, J. Pharm. Chim. 1935, 21, 215-225; (b) B. M. Sutton, E. McGusty, D. T.
 Walz, J. Med. Chem. 1972, 15, 1095-1098.
- [9] (a) G. E. Taylor, J. M. Waters, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1277-1278; (b) J.-P.
 Sauvage, S. Chapelle, J.-F. Verchere, *Carbohydr. Res.* **1992**, *237*, 23-32; (c) T. Allscher,
 P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **2009**, *344*, 539-540.
- [10] P. DeShong, G. A. Slough, V. Elango, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 7788-7790.
- [11] G. S. Jones, W. J. Scott, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 1491-1493.
- [12] (a) M. Riediker, R. O. Duthaler, Angew. Chem. 1989, 101, 488-490; (b) R. O. Duthaler,
 A. Hafner, M. Riediker, Pure Appl. Chem. 1990, 62, 631-642; (c) A. Hafner, R. O.
 Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2321-2336.
- [13] (a) L. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* 2001, *7*, 3791-3797; (b) D. Küntzer,
 L. Jessen, J. Heck, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 2005, 5653-5655; (c) D. Küntzer, S.
 Tschersich, J. Heck, *Z. Allg. Anorg. Chem.* 2007, *633*, 43-45; (d) P. Kitaev, D. Zeysing, J.

Heck: Monosaccharide ligands in organotitanium and organozirconium chemistry; aus: C. Bolm, F. E. Hahn (Hrsg.): From Activating Unreactive Substrates, Wiley-VCH, Weinheim **2009**, S. 147-164; (e) D. Schwidom: Sustituenteneffekte von Glucopyranosidatoliganden und ihr Einfluss auf die intramolekulare Hydroaminierung von Alkenen, Dissertation, Universität Hamburg **2012**; (f) B. Zhang, Sh. Zhang, K. Wang, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1996**, 3257-3263.

- [14] (a) B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, J.-Ch. Wasilke, J. Müller, H. Redlich, J. Pyplo-Schnieders, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005, 92-99; (b) B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2006, 3200-3203; (c) G. Erker, *Organometallics* 2011, *30*, 358-368; (d) P. Vedso, R. Chauvin, B. Bernet, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 1994, *77*, 1631-1639.
- [15] M. A. Andrews, E. J. Voss, G. L. Gould, W. T. Klooster, W. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5730-5740.
- [16] (a) D. Steinborn, H. Junicke, C. Bruhn, Angew Chem. 1997, 109, 2803-2805; (b) H. Junicke, C. Bruhn, D. Ströhl, R. Kluge, D. Steinborn, Inorg. Chem. 1998, 37, 4603-4606;
 (c) H. Junicke, C. Bruhn, R. Kluge, A. S. Serianni, D. Steinborn, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6232-6241; (d) H. Junicke, C. Bruhn, Ch. Wagner, D. Steinborn, Chem. Heterocycl. Comp. 1999, 55, 984-991; (e) H. Junicke, A. S. Serianni, D. Steinborn, J. Org. Chem. 2000, 65, 4153-4161; (f) H. Junicke, R. Kluge, D. Steinborn, J. Inorg. Biochem. 2000, 81, 43-8; (g) D. Steinborn, H. Junicke, Chem. Rev. 2000, 100, 4283-4317.
- [17] W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, B. Seger, U. Wilhelm, Angew. Chem. 1994, 106, 936-939; J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, Angew. Chem. 1995, 107, 2950-2951; A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, Angew. Chem. 1998, 110, 1181-1184; K. Saalwächter, W. Burchard, P. Klüfers, G. Kettenbach, P. Mayer, D. Klemm, S. Dugarmaa, Macromolecules 2000, 33, 4094-4107.
- [18] (a) R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach. P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* 1998, *4*, 835; (b) P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* 2003, *9*, 2013-2018;
 (c) X. Kästele, P. Klüfers, T. Kunte, *Z. allg. anorg. Chem.* 2001, *627*, 2042-2044; Y. Arendt, O. Labisch, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* 2009, *344*, 1213-1224; T. Allscher, Y. Arendt, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* 2010, *345*, 2381-2389; (d) S. Herdin, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Z. Naturforsch.* 2004, *59b*, 134-139; (e) T. Allscher, X. Kästele, G. Kettenbach, P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Asian J.* 2007, *2*, 1037-1045; T. Allscher, P.

Klüfers, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10571-10584; (f) S. Herdin, P. Klüfers, T. Kunte, H. Piotrowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 701-705.

- [19] (a) P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002, 1919-1923; Ph. Grimminger, P. Klüfers, *Dalton Trans.* 2010, *39*, 715-719; (b) M. Hinrichs, F. R. Hofbauer, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 4675-4683.
- [20] (a) P. Klüfers, O. Labisch, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1441-1445; K. Benner, P. Klüfers, O. Labisch, Carbohydr. Res. 2007, 342, 2801-2806; (b) M. M. Reichvilser, P. Klüfers, Carbohydr. Res. 2010, 345, 498-502; D. Hess, P. Klüfers, Carbohydr. Res. 2011, 346, 1752-9; (c) P. Klüfers, M. M. Reichvilser, Eur. J. Inorg. Chem. 2008, 384-396; (d) R. Betz, P. Klüfers, Inorg. Chem. 2009, 48, 925-935.
- [21] (a) K. Gilg, T. Mayer, N. Ghaschghaie, P. Klüfers, *Dalton Trans.* 2009, 7934-7945; (b)
 N. Ghaschghaie, T. Hoffmann, M. Steinborn, P. Klüfers, *Dalton Trans.* 2010, *39*, 5535-5543; (c) T. Schwarz, D. Heß, P. Klüfers, *Dalton Trans.* 2010, *39*, 5544-5555.
- [21] A. Geißelmann, P. Klüfers, C. Kropfgans, P. Mayer, H. Piotrowski, Angew. Chem. 2005, 117, 946-949; K. Benner, J. Ihringer, P. Klüfers, D. Marinov, Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 5818-5822.
- [23] (a) D. R. Alston, A. M. Z. Slawin, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* 1985, *97*, 771-772; D. R. Alston, P. R. Ashton, T. H. Lilley, J. F. Stoddart, R. Zarzycki, *Carbohydr. Res.* 1989, *192*, 259-281; (b) E. Monflier, E. Blouet, Y. Barboux, A. Montreux, *Angew. Chem.* 1994, *106*, 2183-2185; (c) S. Tilloy, G. Crowyn, E. Monflier, P. W. N. M. van Leeuwen, J. N. H. Reek, *New. J. Chem.* 2006, *30*, 377-383; (d) S. S. Braga, S. Gago, J. D. Seixas, A. A. Valente, T. M. Santos, I. S. Goncalves, C. C. Romao, *Inorg. Chim Acta* 2006, *359*, 4757-4764; S. S. Balula, A. C. Coelho, S. S. Braga, A. Hazell, A. A. Valente, M. Pliilnger, J. D. Seixas, C. C : Romao, I. S. Goncalves, *Organometallics* 2007, *26*, 6857-6863; (e) M. Rekharsky, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 4418-4435.
- [24] Z. Mitic, M. Cakic, G. M. Nikolic, R. Nikolic, G. S. Nikolic, R. Pavlovic, E. Santaniello, *Carbohydr. Res.* 2011, 346, 434-441.
- [25] F. Zhang, V. Vill. J. Heck, Organometallics **2004**, *23*, 3853-3864.
- [26] (a) Y. E. Alexeev, I. S. Vasilchenko, B. I. Kharisov, L. M. Blanco, A. D. Garnovskii, Y. A. Zhdanov, *J. Coord. Chem.* 2004, *57*, 1447-1517; (b) S. Tschersich, M. Böge, D. Schwidom, J. Heck, *Rev. Inorg. Chem.* 2011, *31*, 27-55.
- [27] T. Pill, W. Breu, H. Wagner, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 713-717.

- [28] C. Fowelin, A. Matyja, M. Schmidt, J. Heck, Z. Anorg. Allg. Chem. 2007, 633, 2395-2399.
- [29] V. D. Reddy, D. Dayal, S. C. Cosenza, M. V. Ramana Reddy, W. C. Pearl Jr., R. D. ^ Adams, J. Organomet. Chem. 2009, 694, 959–967.
- [30] S. Bhaduri, N. Sapre, H. Khwaja, R. G. Jones, J. Organomet. Chem. 1992, 426, C12-C15.
- [31] O. Pamies, G. Net, A. Ruiz, C. Bo, J. M. Poblet, C. Claver, J. Organomet. Chem. 1999, 586, 125-137.
- [32] Y. Zhou, W. Beck, J. Organomet. Chem. **1994**, 479, 217-220.
- [33] (a) H. H. Baer, H. R. Hanna, *Carbohydr. Res.* 1982, 102, 169-183; (b) G. L. Trainor, B. E. Smart, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 2447-2448.
- [34] R. Lai, S. A. Martin, *Tetrahedron Asymm.* **1996**, *7*, 2783-2786.
- [35] (a) R. Aumann, Chem. Ber. 1992, 125, 2773-2778; (b) H. Fischer, J. Schleu, G. Roth, Chem. Ber. 1995, 128, 373-378; (c) H. Fischer, J. Schleu, Chem. Ber. 1996, 129, 385-390; (d) H. Fischer, K. Weißenbach, Ch. Karl, A. Geyer, Eur. J. Inorg. Chem. 1998, 339-347; (e) K. H. Dötz, W. Straub, R. Ehlenz, K. Peseke, R. Meisel, Angew. Chem. 1995, 107, 2023-2025; (f) K. H. Dötz, R. Ehlenz, W. Straub, J. C. Weber, K. Airola. M. Nieger, J. Organomet. Chem. 1997, 548, 91-98; (g) K. H. Dötz, R. Ehlenz, Chem. Eur. J. 1997, 3, 1751-1756; (h) B. Weyershausen, M. Nieger, K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. 2000, 602, 37-44.
- [36] T. Pill, K. Polborn, W. Beck, Chem. Ber. 1990, 123, 11-17.
- [37] P. W. Lednor, W. Beck, G. Thiel, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *20*, L11.
- [38] (a) W. R. Cullen, Y. Sugi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 19, 1635-1636; R. Jackson, D. J. Thompson, J. Organomet. Chem. 1978, 159, C29-C31; (b) A. L. Casalnuovo, T. V. Rajanbabu, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 6265-6266; A. L. Casalnuovo, T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, T. H. Warren, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9869-9882; (c) H. Park, T. V. Rajanbabu, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 734-735; (d) N. Nomura, Y. C. Mermet-Bouvier, T. V. Rajanbabu, Synlett 1996, 745-746; D. S. Clyne, Y. C. Mermet-Bouvier, N. Nomura, T. V. Rajanbabu, J. Org. Chem. 1999, 64, 7601-7611; E. Guimet, M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, Inorg. Chim. Acta 2005, 358, 3824-8; (e) E. Guimet, M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, Tetrahedron Asym. 2005, 16, 2161-2165; (f) T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, Tetrahedron Lett. 1994, 35, 4295-4298; (g) R. Selke, J. Mol. Catal. 1986, 37, 227-234; R. Selke, K. Häupke, H. W. Krause, J. Mol. Catal. 1989, 56,

315-328; R. Selke, J. Organomet. Chem. 1989, 370, 241; R. Selke, J. Organomet. Chem. 1989, 370, 249; R. Selke, M. Capka, J. Mol. Catal. 1990, 63, 319-334; R. Selke, M. Schwarze, H. Baudisch, I. Grassert, M. Michalik, G. Oehme, B. Costisella, J. Mol. Catal. 1993, 84, 223-237; R. Selke, C. Facklam, H. Foken, D. Heller, Tetrahedron Asym. 1993, 4, 369-382; A. Kumar, G. Oehme, J. P. Roque, M. Schwarze, R. Selke, Angew. Chem. 1994, 106, 2272-5; U. Berens, C. Fischer, R. Selke, Tetrahedron Asym. 1995, 6, 1105-1108; D. Heller, K. Kortus, R. Selke, *Liebigs Ann.* **1995**, 575-581; D. Heller, S. Borns, W. Baumann, R. Selke, Chem. Ber. 1996, 129, 85-89; R. Selke, M. Ohff, A. Riepe, Tetrahedron 1996, 52, 15079-15102; U. Berens, R. Selke, Tetrahedron Ass. 1996, 7, 2055-2064; A. Harthun, R. Selke, J. Bargon, Angew. Chem. 1996, 108, 2666-2669; A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, J. Bargon, Angew. Chem. 1997, 109, 1155-1156; (h) K. Yonehara, T. Hashizume, K. Ohe, S. Uemura, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1998, 71, 1967-1972; K. Yonehara, T. Hashizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, J. Org. Chem. 1999, 64, 5593-8; K. Yonehara, K. Ohe, S. Uemura, J. Org. Chem. 1999, 64, 9381-9385; (i) D. Sinou, G. Descotes, React. Kinet. Cata. Lett. 1980, 14, 463-466; (j) E. Guimet, M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, Tetrahedron Asym. 2004, 15, 2247-2251; E. Guimet, M. Aghmiz, Y. Diaz, C. Claver, B. Meseguer, Ch. Militzer, S. Castillion, Eur. J. Org. Chem. 2006, 627-633; (k) T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 4101-4102; T. V. Rajanbabu, T. A. Ayers, G. A. Halliday, K. K. You, J. C. Calabrese, J. Org. Chem. 1997, 62, 6012-6028; S. Shin, T. V. Rajanbabu, Org. Lett. 1999, 1, 1229-1232; T. V. Rajanbabu, B. Radetich, K. K: You, T. A. Ayers, A. L. Casalnuovo, K. K. You, J. C. Calabrese, J. Org. Chem. 1999, 64, 3429-3447; Y.-Y. Yan, T. V. Rajanbabu, J. Org. Chem. 2001, 66, 3277-3283; (I) J. P. Genet, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, M. C. Cano De Andrade, J. A. Laffitte, Tetrahedron Asym. 1994, 5, 665-674; J. P. Genet, C. Pinel, V. Ratovelomanana-Vidal, S. Mallart, X. Pfister, L. Bischoff, M. C. Cano De Andrade, S. Darses, C. Galopin, J. A. Laffitte, Tetrahedron Asym. 1994, 5, 675-690; (m) A. lida, M. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2365-2367.

[39] (a) M G. J. H. Buisman, M. E. Martin, E. J. Vos, A. Klootwijk, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Tetrahedron Asym.* 1995, *6*, 719-738; R. Kadyrov, D. Heller, R. Selke, *Tetrahedron Asym.* 1998, 9, 329-340; (b) M. Dieguez, O. Pamies, A. Ruiz, S. Castillion, C. Claver, *Chem. Eur. J.* 2001, *7*, 3086-3094; (c) M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, *J. Org.*

Chem. **2002**, 67, 3796-3801; (d) M. Dieguez, S. Jansat, M. Gomez, A. Ruiz, G. Muller, C. Claver, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2001**, 1132-1133; (e) M. P. Koroteev, A. E. Prozorovskii, A. T. Teleshev, A. V. Shishin, E. E. Nifantev, *J. Struct. Chem.* **1992**, *33*, 584-588; A. M. Koroteev, A. T. Teleshov, M. P. Koroteev, E. E. Nifantev, *Russ. J. General Chem.* **2004**, *74*, 1313-1316.

- [40] E. Guiu, M. Aghmiz, Y. Diaz, C. Claver, N. Meseguer, C. Militzer, S. Castillion, *Eur. J.* Org. Chem. 2006, 627-633.
- [41] E. E. Nifantev, T. S. Kurhareva, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, E. I. Klabunovsky, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 797-803.
- [42] O. Pamis, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, *Chem. Commun.* 2000, 2383-2384; O.
 Pamies, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, *J. Org. Chem.* 2001, *66*, 8364-8369.
- [43] (a) Ch. Li, B. Bernet, A. Vasella, E. A. Broger, A. Meili, *Carbohydr. Res.* 1991, 149-169;
 (b) G. Descotes, D. Lafont, D. Sinou, *J. Organomet. Chem.* 1978, *150*, C14-C16; D. Lafont, D. Sinou, G. Descotes, R. Glaser, S. Gereshi, *J. Mol. Catal.* 1981, *10*, 305-311; J. M. Brown, S. J. Cook, A. G. Kent, *Tetrahedron* 1986, *42*, 5097-5104; S. R. Gilbertson, C.-W. T. Chang, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 6226-6228.
- [44] R. Del Litto, A. De Roma, F. Ruffo, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 618-622.
- [45] S. Castillion, C. Claver, Y. Diaz, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 702-713.
- [46] (a) S. Tamagaki, J. Narikawa, A. Katayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, *69*, 2265-2268;
 G. Li, Z. Wang, R. Lu, Z. Tang, *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 3097-3101; H.-M. Shen, H.-Bing Ji, *Carbohydr. Res.* 2012, *354*, 49-58; (b) P. Suresh, K. Pitchumani, *Tetrahedron Asymm.* 2008, *19*, 2037-2044; (c) M. T. Reetz, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem.* 1997, *109*, 870-873; C. Yang, Y. K. Cheung, J. Yao, Y. T. Wong, G. Jia, *Organometallics* 2001, *20*, 424-429; C. Yang, Y. T. Wong, Z. Li, J. J. Krepinsky, G. Jia, *Organometallics* 2001, *20*, 5220-5224; A. Schlatter, M. K. Kundu, W.-D. Woggon, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, *43*, 6731-6734; H. Sakuraba, H. Maekawa, *J. Inclusion Phenomena Macrocycl. Chem.* 2006, *54*, 41-45; (d) Y. T. Wong, C. Yang, K.-C. Ying, G. Jia, *Organometallics* 2002, *21*, 1782-1787.
- [47] (a) T. Ikai, M. Moro, K. Maeda, S. Kanoh, *Reactive Functional Polymers* 2011, 7, 1055-1058; (b) K. R. Reddy, K. Rajgopal, C. U. Maheswari, M. L. Kantam, *New J. Chem.* 2006, 30, 1549-1552; (c) K. Harada, T. Yoshida, *Naturwissenschaften* 1970, 57, 131; (d) K. Kaneda, H. Yamamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Mol. Catal.* 1985, 29, 99-104; (e) K.
Huang, L. Xue, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2001, *12*, 647-650; K.
Huang, J. Hu, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2001, *12*, 711-715; K.
Huang, F. Xin, L.-M. Wu, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2002, *13*, 210-215; H.-W. Liu, K. Huang, J.-D. Mi, Y. Jia, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2003, *14*, 355-359; (f) D.-J. Zhou, D.-Q. Zhou, X.-H. Cui, F.-M. Wang, M.-Y.
Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2004, *15*, 218-220; (g) B.-W. Mao, A.-G.
Zhao, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2000, *11*, 250-253, (h) B.-W.
Mao, A.-G. Zhao, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2000, *11*, 254-257; (i)
D.-Q. Zhou, M. He, Y.-H. Zhang, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2003, *14*, 364-368; (k) W.-L. Wei, Sh.-J. Hao, J. Zhou, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2003, *14*, 364-368; (k) W.-L. Wei, Sh.-J. Hao, J. Zhou, M.-Y. Huang, Y.-Y. Jiang, *Polymers Adv. Techn.* 2004, *15*, 350-354; (m) Mathieu
Babin, R. Clement, J. Gagnon, F.-G. Fontaine, *New. J. Chem.* 2012, *36*, 1548-1551.

- [48] (a) T. Minuth, M. M. K. Boysen, Org. Lett. 2009, 11, 4212-4215; (b) H. Grugel, T. Minuth, M. M. K. Boysen, Synthesis 2010, 19, 3248-3258; (c) H. Grugel, F. Albrecht, T. Minuth, M. M. K. Boysen, Org. Lett. 2012, 14, 3780-3783.
- [49] A. Borwitzky, T. Schareina, E. Paetzold, G. Oehme, *Phosphorous, Sulfur, Silicon Relat. Chem.* 1996, 114, 115-121.
- [50] (a) P. Barbaro, A. Currao, J. Herrmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmann, Organometallics 1996, 15, 1879-1888; (b) A. Albinati, P. S. Pregosin, K. Wick, Organometallics 1996, 15, 2419-2421; (c) M. Tschoerner, G. Trabesinger, A. Albinati, P. S. Pregosin, Organometallics 1997, 16, 3447-3452; (d) M. Tschoerner, P. S. Pregosin, Inorg. Chim. Acta 1999, 290, 95-99.
- [51] (a) E. Guimet, M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, *Tetrahedron Asym.* 2005, *16*, 959-963;
 (b) E. Guimet, M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, *Tetrahedron Asym.* 2005, *16*, 2161-2165;
 (c) M. Dieguez, O. Pamies, C. Claver, *Tetrahedron Asym.* 2005, *16*, 3877-3880; (d) M. Dieguez, O. Pamies, C. Claver, *J. Organomet. Chem.* 2006, *691*, 2257-2262.
- [52] O. Pamies, M. Dieguez, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999, 3439–3444.
- [53] (a) M. M. K. Boysen, Chem. Eur. J. 2007, 13, 8648-8659; T. Lehnert, G. Ozuduru, H. Grugel, F. Albrecht, S. M. Telligmann, M. M. K. Boysen, Synthesis 2011, 17, 2685-

2708; (b) V. Benessere, A. De Roma, F. Ruffo, *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 425-430; V. Benessere, R. Del Litto, A. De Roma, F. Ruffo, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 390-401.

- [54] R. Kuhn, Angew. Chem. **1957**, 29, 23-33.
- [55] J. Lehmann : *Chemie der Kohlenhydrate*, 1. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976, S. 8.
- [56] J. Roppel, H. Mayer, J. Weckesser, *Carbohydr. Res.* 1975, 40, 31-40; Y. A. Knirel, N. A. Kocherova, A. S. Shashkov, B. A. Dmitriev, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* 1981, 93, C12-C13; Y. A. Knirel, E. V. Vinogradov, A. S. Shashkov, B. A. Dmitriev, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* 1982, 104, C4-C7; B. A. Dmitriev, N. A. Kocharova, Y. A. Knirel, A. S. Shashkov, N. K. Kochetkov, E. S. Stanislavsky, G. M. Mashilova, *Eur. J. Biochem.* 1982, 125, 221-227, 229-237; Y. A. Knirel, E. V. Vinogradov, A. S. Shashkov, B. A. Dmitriev, N. K. Kochetkov, E. S. Stanislavsky, G. M. Mashilova, *Eur. J. Biochem.* 1982, 128, 81-90; Y. A. Knirel, E. V. Vinogradov, A. S. Shashkov, B. A. Dmitriev, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* 1983, 112, C4-C6;
- [57] (a) W. Meyer z. Reckendorf, Chem. Ber. 1969, 102, 4207; W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, Chem. Ber. 1974, 107, 2585-2600; (b) B. A. Dmitriev, N. A. Kocharova, Y. A. Knirel, A. S. Shashkov, N. K. Kochetkov, E. S. Stanislavsky, G. M. Mashilova, Eur. J. Biochem. 1982, 125, 221-227; (c) Y. A. Knirel, E. V. Vinogradov, N. A. Kocharova, A. S. Shashkov, B. A. Dimitriev, N. K. Kochetkov, *Carbohydr. Res.* 1983, 122, 181-188; (d) H. H. Baer, T. Neilson, J. Org. Chem. 1967, 32, 1068-1072; H. H. Baer, F. Rajabalee, Carbohydr. Res. 1970, 12, 241-251; (e) K. Heyns, R. Hohlweg, Chem. Ber. 1978, 111, 3912-3926; (f) B. A. Dmitriev, N. A. Kocharova, Y. A. Knirel, A. S. Shashkov, N. K. Kochetkov, E. S. Stanislavsky, G. M. Mashilova, Eur. J. Biochem. 1982, 125, 229-237; (g) R. D. Guthrie, D. Murphy, Chem. Ind. 1962, 1473; R. D. Guthrie, D. Murphy, J. Chem. Soc. 1965, 6956-6960; (h) H. H. Baer, F. Kienzle, J. Org. Chem. 1969, 34, 3848-3852; (i) S. Kurihara, T. Tsumuraya, I. Fujii, Bioorg. Med. Chem. Lett. 1999, 9, 1179-1184; (j) H. H. Baer, K. S. Ong, J. Org. Chem. 1969, 34, 560-563; (k) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, Chem. Ber. 1970, 103, 37-45; (I) R. D. Guthrie, D. Murphy, J. Chem. Soc. 1965, 3828-3834; (m) R. D. Guthrie, J. A. Liebermann, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 1974, 650-657; (n) H. H. Baer, W. Rank, Can. J. Chem. 1974, 52, 2257-2267; (o) S. Hanessian, T. H. Haskell, J. Org. Chem. 1965, 30, 1080-1085; (p) W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, N. Wassiliadou-Micheli, L. Rolf, Tetrahedron Lett.

1972, *33*, 3461-3464; (q) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2998-3913; (r) W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2017-2018; (s) W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2019-2023; (t) W. Meyer zu Reckendorf, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1188-1194; (u) W. Meyer zu Reckendorf, U. Kamprath-Scholz, E. Bischof, N. Wassiliadou-Micheli, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 3397-3411.

- [58] (a) Y. Nagel, W. Beck, Z. Naturforsch. 1986, 41b, 1447-1454; (b) S. Krawielitzki, W..
 Beck, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 1718-1722; (c) J. Chen, T. Pill, W. Beck, Z.
 Naturforsch. 1989, 44b, 459-464; (d) Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sünkel, W.
 Beck, Z. Naturforsch. 1994, 49b, 1193-1202.
- [59] G. Weitzel, J. Engelmann, A. M. Fretzdorff, Z. Physiol. Chem. 1959, 315, 236-255.
- [60] (a) S. Yano, S. Takizawa, H. Sugita, T. Takahashi, H. Shioi, T. Tsubomura, S. Yoshikawa, Carbohydr. Res. 1985, 142, 179-193; (b) T. Tanase, S. Tamakoshi, M. Doi, W. Mori, S. Yano, Inorg. Chim. Acta 1997, 266, 5-7; S. Yano, M. Doi, S. Tamahoshi, W. Mori, M. Mikuriya, A. Ichimura, I. Kinoshita, Y. Yamamoto, T. Tanase, *Chem. Commun.* **1997**, 997-998; T. Tanase, S. Tamakoshi, M. Doi, M. Mikuriya, H. Sakurai, S. Yano, Inorg. Chem. 2000, 39, 692-704; (c) S. Yano, M. Nakagoshi, A. Teratani, M. Kato, T Onaka, M. lida, T. Tanase, Y. Yamamoto, H. Uekusa, Y. Ohashi, Inorg. Chem. 1997, 36, 4187-4194; T. Tanase, T. Onaka, M. Nakagoshi, I. Kinoshita, K. Shibata, M. Doe, J. Fujii, S. Yano, Chem. Commun. 1997, 2115-2116; T. Tanase, T. Onaka, M. Nakagoshi, I. Kinoshita, K. Shibata, M. Doe, J. Fujii, S. Yano, Inorg. Chem. 1999, 38, 3150-3159; (d) S. Nagarajan, A. Kumbhar, B. Varghese, T. M. Das, Carbohydr. Res. 2010, 345, 1077-1083; (e) S. Yano, Y. Mikata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2002, 75, 2097-2113; (f) T. Storr, Y. Sugai, C. A. Barta, Y. Mikata, M. J. Adam, S. Yano, C. Orvic, Inorg. Chem. 2005, 44, 2698-2705; T. Storr, M. Obata, C. L. Fischer, S. R. Bayly, D. E. Green, I. Brudzinska Y. Mikata, B. O. Patrick, M. J. Adam, S. Yano, C. Orvig, Chem. Eur. J. 2005, 11, 195-203; (g) J. Petrig, R. Schibli, C. Dumas, P. A. Schubinger, Chem. Eur. J. 2001, 7, 1868-1873; C. Dumas, J. Petrig, L. Frei, B. Spingler, R. Schibli, Bioconjugate Chem. 2005, 16, 421-428.
- [61] (a) F. Cisnetti, R. Guillot, M. Therisod, M. Desmadril, C. Policar, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 2243-2244; (b) P. Liu, J. Shi, Q. Tong, Y. Feng, H. Huang, L. Jia, *Inorg. Chim. Acta* 2009, 362, 229-232.

- [62] (a) M. L. Ferrara, I. Orabona, F. Ruffo, Organometallics 1998, 17, 3832-3834; (b) M. L. Ferrara, C. De Castro, A. Molinaro, F. Giordano, I. Orabona, F. Ruffo, Carbohydr. Res. 2002, 337, 651–656; (c) C. De Castro, A. Molinaro, F. Giordano, I. Orabona, F. Ruffo, Carbohydr. Res. 2002, 337, 651-656; (d) M. E. Cuccioloto, R. Del Litto, F. P. Fanizzi, D. Migoni, G. Roviello, F. Ruffo, Inorg. Chim. Acta 2010, 363, 741-747; (f) M. E. Cucciolito, V. De Felice, G. Roviello, F. Ruffo, Eur. J. Inorg. Chem. 2011, 457-469; (g) F. Giordano, I. Orabona, A. Panunzi, F. Ruffo, Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 1939-1947; (h) C. Borriello, M. L. Ferrara, I. Orabona, A. Panunzi, F. Ruffo, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000, 2545-2550; (i) C. Borriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, Inorg. Chim. Acta 2003, 353, 238-244; (j) A. De Roma, F. Ruffo, S. Woodward, Chem. Commun. 2008, 5384-6; V. Benessere, F. Ruffo, Tetrahedron Asymm. 2010, 21, 171-176; (k) V. Benessere, M. Lega, A. Silipo, F. Ruffo, Tetrahedron 2011, 67, 4826-4831; (I) J. Margalef, M. Lega, F. Ruffo, O. Pamies, M. Dieguez, *Tetrahedron Asymm.* 2012, 23, 45-51; (m) J. Kuduk-Jaworkska, Trans. Met. Chem. 1994, 19, 296-298; (n) M. Gottschaldt, R. Wegner, H. Görls, E.-G. Jäger, D. Klemm, Eur. J. Inorg. Chem. 2007, 3633-3638.
- [63] (a) H. Brunner, M. Schönherr, M. Zabel, *Tetrahedron Asymm.* 2001, *12*, 2671-2675;
 (b) H. Brunner, M. Schönherr, M. Zabel, *Tetrahedron Asymm.* 2003, *14*, 1115-1122;
 (c) H. Brunner, Ch. Keck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2005, *631*, 2555-2562.
- [64] Ch. Shen, H. Xia, H. Zheng, P. Zhang, X. Chen, *Tetrahedron Asym.* 2010, 21, 1936-1941.
- [65] M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, *Chem. Commun.* **2001**, 2702-2703.
- [66] B. Gläser, H. Kunz, *Synlett*, **1998**, 53-54.
- [67] (a) K. Yonehara, T. Hashizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, *Chem. Commun.* 1999, 415-416; (b) K. Yonehara, T. Hashizume, K. Mori, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 1999, 64, 9374-9380; (c) T. Hashizume, K. Yonehara, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* 2000, 65, 5197-5201.
- [68] (a) K. Boog-Wick, P. S. Pregosin, M. Wörle, A. Albinati, *Helv. Chim. Acta* 1998, *81*, 1622-633; (b) K. Boog-Wick, P. S. Pregosin, G. Trabesinger, *Organometallics* 1998, *18*, 3254-3264.
- [69] (a) M. Irmak, A. Groschner, M. M. K. Boysen, *Chem. Commun.* 2007, 177-179; (b) M.
 Irmak, M. M. K. Boysen, *Adv. Synth. Catal.* 2008, *350*, 403-405; (c) T. Minuth, M. M. K.

Boysen, *Synlett*, **2008**, *10*, 1483-1486; (d) T. Minuth, M. Irmak, A. Groschner, T. Lehnert, M. M. K. Boysen, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 997-1008; (e) T. Minuth, M. M. K. Boysen, *Synthesis* **2010**, *16*, 2799-2803; (f) G. Özüduru, T. Schubach, M. M. K. Boysen, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4990-4993.

- [70] (a) R. Aumann, Chem. Ber. 1994, 127, 725-729; (b) S. Krawielitzki, W. Beck, Chem. Ber.
 1997, 130, 1659-1662; (c) B. K. Keitz, R. H. Grubbs, Organometallics 2010, 29, 403-408.
- [71] L. Garcia, S. Maisonneuve, J. Xie, R. Guillot, P. Dorlet, E. Riviere, M. Desmadril, F. Lambert, C. Policar, *Inorg. Chem.* 2010, 49, 7282-7288.
- [72] D. Murphy, Chem. Ind. 1966, 37, 1555.
- [73] (a) J. Kuduk-Jaworska, B. Jezowska-Trebiatowska, *Inorg. Chim. Acta* 1986, *123*, 209-212; (b) N. D. Sachinvala, H. Chen, W. P. Niemczura, E. Furusawa, R. E. Cramer, J. J. Rupp, I. Ganijan, *J. Med. Chem.* 1993, *36*, 1791-1795; (c) T. Tsubomura, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 459-460; T. Tsubomura, M. Ogawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 459-460; T. Tsubomura, M. Ogawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* 1990, *29*, 2622-2626; (d) S. Hanessian, J. Wang, *Can. J. Chem.* 1993, *71*, 886-895; (e) K. Samochocka, I. Fokt, R. Anulewicz-Ostrowska, T. Przewloka, A. P. Mazurek, L. Fuks, W. Lewandowski, L. Kozerski, W. Bocian, E. Bednarek, H. Lewandowska, J. Sitkowski, W. Priebe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2003, 2177-2183; (f) I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, S.-M. Valiahdi, M. A. Jakupec, M. Galanski, B. K. Keppler, *Metal Ions Biol. Med.* 2006, *9*, 9-12; I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, M. Groessl, S.-M. Valiahdi, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, *Chem. Med. Chem.* 2007, *2*, 505-514.
- [74] (a) C. Boriello, A. De Renzi, M. Fusto, A. Molinaro, F. Ruffo, *Carbohydr. Res.* 2001, *331*, 209-212; (b) C. Boriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, *Tetrahedron Ass.* 2001, *12*, 2467-2471; (c) C. Boriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, *6*, 1081-1085; (d) C. Boriello, R. Del Litto, A. Panunzi, F. Ruffo, *Tetrahedron Asymm.* 2004, *15*, 681-686; (e) C. Boriello, R. Del Litto, A. Panunzi, F. Ruffo, *Inorg. Chem. Commun.* 2005, *8*, 717-721; (f) F. Ruffo, R. Del Litto, A. De Roma, A. D'Errico, S. Magnolia, *Tetrahedron Asymm.* 2006, *17*, 2265-2269; (g) R. Del Litto, V. Benessere, F. Ruffo, Ch. Moberg, *Eur. J. Org. Chem.* 2009, 1352-1356; (h) V. Benessere, A. De Roma, R. Del Litto, M. Lega, F. Ruffo, *Eur. J. Org. Chem.* 2011, 5779-5782.

- [75] E. O. Fischer, U. Zahn, Chem. Ber. 1959, 92, 1624-1628.
- [76] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, J. Am. Chem. Soc. 1969, 91, 5970-5977; P. M.
 Maitlis, K. Moseley, J. W. Kang, J. Chem. Soc. A 1970, 2875-2883.
- [77] P. Caddy, M. Green, E. O'Brian, L. E. Smart, P. Woodward, *Angew. Chem.* 1977, *89*, 671-672.
- [78] D. S. Gill, C. White, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 617-626.
- [79] W. E. Carroll, A. S. Chan, U.S. (1983), US 4405814 A 19830920.
- [80] Sh. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 728-731.
- [81] (a) A. Savini, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, A. Macchioni, *Chem. Commun.* 2010, 46, 9218-9219; (b) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, J. Am. *Chem. Soc.* 2010, 132, 16017-16029.
- [82] S. P. Downing, P. J. Pogozelec, A. A. Danopoulos, D. J. Cole-Hamilton, Eur. J. Inorg. Chem. 2009, 1816-1824.
- [83] (a) E. Kumaran, W. K. Leong, Organometallics 2012, 31, 1068-1072; (b) K. Grey, M. J. Page, J. Wagler, B. A. Messerle, Organometallics 2012, 31, 6270-6277; (c) Y. Kashiwame, M. Watanabe, K. Araki, Sh. Kuwata, T. Ikariya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2011, 84, 251-258; (d) Y. Kashiwame, Sh. Kuwata, T. Ikariya, Organometallics 2012, 31, 8444-8455; (e) S. Tobisch, Chem. Eur. J. 2012, 12, 7248-7262.
- [84] (a) Y. Li, X.-Sh. Zhang, Q.-L. Zhu, Z.-J. Shi, Org. Lett. 2012, 14, 4498-4501; (b) B.-J. Li, H.-Y. Wang, Q.-L. Zhu, Z.-J. Shi, Angew. Chem., Int. Ed. 2012, 51, 3948-3952; (c) P. Zhao, F. Wang, K. Han, X. Li, Org. Lett. 2012, 14, 3400-3403; (d) K. D. Hesp, R. G. Bergman, J. A. Ellman, Org. Lett. 2012, 14, 2304-2307; (e) Y. Li, X.-Sh. Zhang, K. Chen, K.-H. He, F. Pan, B.-J. Li, Z.-J. Shi, Org. Lett. 2012, 14, 636-639; (f) P. Zhao, R. Niu, F. Wang, K. Han, X. Li, Org. Lett. 2012, 14, 4166-4169; (g) Y. Du, K. Hyster, T. Rovis, Chem. Commun. 2011, 47, 12074-12076; (h) Y. Hasegawa, I. D. Gridnev, T. Ikariya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2012, 85, 316-334; (i) N. Schröder, J. Wencel-Delord, F. Glorius, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8298-8301; (j) P. A. Dub, H. Wang, A. Matsunami, I. D. Gridnev, Sh. Kuwata, T. Ikariya, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 557-568.
- [85] (a) M. Zhou, N. D. Schley, R. H. Crabtree, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12550-12551;
 (b) M. Zhou, D. Balcells, A. R. Parent, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, ACS Catal. 2012, 2, 208-218.

- [86] K.-I. Fujita, T. Yoshida, Y. Imori, R. Yamaguchi, Org. Lett. **2011**, *13*, 2278-2281.
- [87] (a) H. Chiyojima, S. Sakaguchi, *Tetrahedron Lett.* 2011, *52*, 6788-6791; (b) L. Tang, Z.
 Lin, Q. Wang, X. Wang, L. Cun, W. Yuan, J. Zhu, J. Deng, *Tetrahedron Lett.* 2012, *53*, 3828-3830; (c) M. A. Ariger, E. M. Carreira, *Org. Lett.* 2012, *14*, 4522-4524.
- [88] H.-K. Lee, S. Kang, E. B. Choi, J. Org. Chem. 2012, 77, 5454-5460.
- [89] D. Herebian, W. S. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 966-974.
- [90] (a) A. Dorcier, W. H. Ang, S. Bolano, L. Gonsalvi, L. Juillerat-Jeannerat, G. Laurenczy, M. Peruzzini, A. D. Phillips, F. Zanobini, P. J. Dyson, *Organometallics* 2006, *25*, 4090-4096; (b) F. Schmitt, P. Govindaswamy, G. Süss-Fink, W. H. Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *J. Med. Chem.* 2008, *51*, 1811-1816; (c) A. Dorcier, C. G. Hartinger, R. Scopelliti, R. H. Fish, B. K. Keppler, P. J. Dyson, *J. Inorg. Biochem.* 2008, *102*, 1066-1076; (d) B. Therrien, G. Padavattan, G. Suess-Fink, W. H. Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat, *Eur. Pat. Appl.* (2008), EP 1950217 A1 20080730; (e) M. Gras, B. Therrien, G. Süss-Fink, A. Casini, F. Edafe, P. J. Dyson, *J. Organomet. Chem.* 2010, *695*, 1119-1125; (f) H. Amouri, J. Moussa, A. K. Renfrew, P. J. Dyson, M. N. Rager, L.-M. Chamoreau, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, *49*, 7530-7533; (g) A. Casini, F. Edafe, M. Erlandsson, L. Gonsalvi, A. Ciancetta, N. Re, A. Ienco, L. Messori, M. Peruzzini, P. J. Dyson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2010, *39*, 5556-5563.
- [91] (a) M. A. Scharwitz, I. Ott, Y. Geldmacher, R. Gust, W. S. Sheldrick, J. Organomet. Chem. 2008, 693, 2299-2309; (b) Y. Geldmacher, R. Rubbiani, P. Wefelmeier, A. Prokop, I. Ott, W. S. Sheldrick, J. Organomet. Chem. 2011, 696, 1023-1031; (c) Y. Geldmacher, K. Splith, I. Kitanovic, H. Alborzinia, S. Can, R. Rubbiani, M. A. Nazif, P. Wefelmeier, A. Prokop, I. Ott, S. Wölfl, I. Neundorf, W. S. Sheldrick, J. Biol. Inorg. Chem. 2012, 17, 631-646.
- [92] (a) Z. Liu, L. Salassa, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, G. J. Clarkson, P. S. Sadler, *Inorg. Chem.* 2011, *50*, 5777-5783; (b) Z. Liu, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, G. J. Clarkson, P. S. Sadler, *Organometallics* 2011, *30*, 4702-4710; (c) A. Habtemariam, Z. Liu, J. J. Soldevila, A. M. Pizarro, P. J. Sadler, *PCT Int. Appl.* (2011), WO 2011148124 A1 20111201; (d) Z. Liu, A. Habtemariam, A. M. Pizarro, S. A. Fletcher, A. Kisova, O. Vrana, L. Salassa, P. C. A. Bruijnincx, G. J. Clarkson, V. Brabec, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* 2011, *54*, 3011-3026.

- [93] (a) G. Winkhaus, H. Singer, J. Organomet. Chem. 1967, 7, 487-491; (b) R. E. Zelonka,
 M. C. Baird, J. Can. Chem. 1972, 50, 3063-3072; (c) R. E. Zelonka, M. C. Baird, J.
 Organomet. Chem. 1972, 44, 383-389; (d) M. A. Bennett, A. K. Smith, J. Chem. Soc.,
 Dalton Trans. 1974, 233-241.
- [94] D. L. Dale, J. H. Tocher, T. M. Dyson, D. I. Edwards, D. A. Tocher, Anti-Cancer Drug Design 1992, 7, 3-14.
- [95] (a) C. S. Allardyce, P. J. Dyson, D. J. Ellis, S. L. Heath, *Chem. Commun.* 2001, 1396-1397; (b) A. Dorcier, W. H. Ang, S. Bolano, L. Gonsalvi, L. Juillerat-Jeannerat, G. Laurenczy, M. Peruzzini, A. D. Phillips, F. Zanobini, P. J. Dyson, *Organometallics* 2006, 25, 4090-4096; (c) F. Schmitt, P. Govindaswamy, G. Süss-Fink, W. H. Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat-Jeanneret, B. Therrien, *J. Med. Chem.* 2008, *51*, 1811-1816; (d) A. Dorcier, C. G. Hartinger, R. Scopelliti, R. H. Fish, B. K. Keppler, P. J. Dyson, *J. Inorg. Biochem.* 2008, *102*, 1066-1076; (e) B. Therrien, G. Padavattan, G. Suess-Fink, W. H. Ang, P. J. Dyson, L. Juillerat, *Eur. Pat. Appl.* (2008), EP 1950217 A1 20080730; (f) W. H. Ang, Z. Grote, R. Scopelliti, L. Juillerat-Jeanneret, K. Severin, P. J. Dyson, *J. Organomet. Chem.* 2009, *694*, 968-972; (g) M. Gras, B. Therrien, G. Süss-Fink, A. Casini, F. Edafe, P. J. Dyson, *J. Organomet. Chem.* 2010, *695*, 1119-1125; (h) A. Casini, F. Edafe, M. Erlandsson, L. Gonsalvi, A. Ciancetta, N. Re, A. Ienco, L. Messori, M. Peruzzini, P. J. Dyson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2010, *39*, 5556-5563.
- [96] (a) R. E. Morris, R. E. Aird, P. d. Socorro Murdoch, H. Chen, J. Cummings, N. D Hughes, S. Parsons, A. Parkin, G. Boyd, D. I. Jodrell, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* 2001, 44, 3616-3621; (b) R. E. Aird, J. Cummings, A. A. Ritchie, R. E. Morris, H. Chen, P. J. Sadler, D. I. Jodrell, *Br. J. Cancer* 2002, *86*, 1652-1657; (c) A. Habtemariam, M.- Melchart, R. Fernandez, S. Parsons, I. D. H. Oswald, A. Parkin, F. P. A. Fabbiani, J. E. Davidson, A. Dawson, R. E. Aird, D. I. Jodrell, P. J. Sadler, *J. Med. Chem.* 2006, *49*, 6858-6868; (d) S. Betanzos-Lara, O. Novakova, R. J. Deeth, M. Pizarro, G. J. Clarkson, B. Liskova, V. Brabec, P. J. Sadler, A. Habtemariam, *J. Biol. Inorg. Chem.* 2012, *17*, 1033-1051; (e) S. Betanzos-Lara, L. Salassa, A. Habtemariam, O. Novakova, A. M. Pizarro, G. J. Clarkson, B. Liskova, V. Brabec, P. J. Sadler, *P. J. Sadler, Organometallis* 2012, *31*, 3466-3479.
- [97] (a) A. K. Renfrew, A. D. Phillips, A. E. Egger, C. G. Hartinger, S. S. Bosquain, A. A. Nazarov, B. K. Keppler, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, P. J. Dyson, *Organometallics* 2009, 28, 1165-1172; (b) M. G. Mendoza-Ferri, C. G. Hartinger, A. A: Nazarov, R. E.

Eichinger, M. A. Jakupec, K. Severin, B. K. Keppler, Organometallics 2009, 28, 6260-6265; (c) M. G. Mendoza-Ferri, C. G. Hartinger, M. A. Mendoza, M. Groessl, A. E. Egger, R. E: Eichinger, J. B. Mangrum, N. P. Farrell, M. Maruszak, P. J. Bednarski, F. Klein, M. A. Jakupec, A. A. Nazarov, K. Severin, B. K. Keppler, J. Med. Chem. 2009, 52, 916-925; (d) S. Grhuric-Sipka, I. N. Stepanenko, J. M. Lazic, C. Bartel, M. A: Jakupec, V. B. Arion, B. K. Keppler, Dalton Trans. 2009, 3334-3339; (e) W. Kandioller, C. G. Hartinger, A. A. Nazarov, C. Bartel, M. Skocic, M. A. Jakupec, V. B. Arion, B. K. Keppler, Chem. Eur. J. 2009, 15, 12283-12291; (f) M. Groessl, Y. O. Tsybin, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, P. J. Dyson, J. Biol. Inorg. Chem. 2010, 15, 677-688; (g) L. K. Filak, G. Mühlgassner, M. A. Jakupec, P. Heffeter, W. Berger, V. B. Arion, B. K. Keppler, J. Biol. Inorg. Chem. 2010, 15, 903-918; (h) M. Hanif, H. Henke, S. M. Meier, S. Martic, M. Labib, W. Kandioller, M. A. Jakupec, V. B. Arion, H.-B. Kraatz, B. K. Keppler, C. G. Hartinger, Inorg. Chem. 2010, 49, 7953-7963; (i) I. N. Stepanenko, M. S. Novak, G. Mühlgassner, A. Roller, M. Hejl, V. B. Arion, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, Inorg. Chem. **2011**, 50, 11715-11728; (j) I. N. Stepanenko, A. Casini, F. Edafe, M. S. Novak, V. B. Arion, P. J. Dyson, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, Inorg. Chem. 2011, 50, 12669-12679; (k) L. K. Filak, G. Mühlgassner, F. Bacher, A. Roller, M. Galanski, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, V. B. Arion, Organometallics 2011, 30, 273-283; (I) J. Kljun, A. K. Bytzek, W. Kandioller, C. Bartel, M. A. Jakupec, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, I. Turel, Organometallics 2011, 30, 2506-2512; (m) R. Hudej, J. Kljun, W. Kandioller, U. Repnik, B. Turk, C. G. Hartinger, B. K. Keppler, D. Miklavcic, I. Turel, Organometallics 2012, 31, 5867-5874; (n) W. Ginzinger, G. Mühlgassner, V. B. Arion, M. A. Jakupec, A. Roller, M. Galanski, M. Reithofer, W. Berger, B. K. Keppler, J. Med. Chem. 2012, 55, 3398-3413; (o) V. B. Arion, A. Dobrov, S. Göschl, M. A. Jakupec, B. K. Keppler, P. Rapta, Chem. Commun. 2012, 48, 8559-8561.

- [98] A. Martinez, T. Carreon, E. Iniguez, A. Anzellotti, A. Samchez, M. Tyan, A. Sattler, L. Heerera, R. A. Maldonado, R. A. Sanchez-Delgado, *J. Med. Chem.* 2012, 55, 3867-3877.
- [99] R. Iwata, I. Ogata, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2753-2758.
- [100] M. A. Bennett, T.-N- Huang, T. W. Turney, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1979, 312-314.
- [101] L. Porri, P. Diversi, A. Lucherini, R. Rossi, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3121-3125.

- [102] (a) J. Cook, J. E. Hamlin, A. Nutton, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1980, 144-145; (b) J. Cook, A. Nutton, P. M. Maitlis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, 2842-2852.
- [103] (a) M. Watanabe, A. Ikagawa, H. Wang, K. Murata, T. Ikariya, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11148-11149; (b) H. Wang, M. Watanabe, T. Ikariya, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 963-966; (c) I. D. Gridnev, M. Watanabe, H. Wang, T. Ikariya, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 16637-16650; (d) P. A. Dub, H. Wang, M. Watanabe, I. D. Gridnev, T. Ikariya, Tetrahedron Lett. 2012, 53, 3452-3455; (e) Y. Hasegawa, I. D. Gridnev, T. Ikariya, Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 8157-8160.
- [104] D. F. Schreiber, Y. Ortin, H. Müller-Bunz, A. D. Phillips, *Organometallics* **2011**, *30*, 5381-5395.
- [105] N. Maity, Ch. Wattanakit, S. Muratsugu, N. Ishiguro, Y. Yang, Sh. Ohkoshi, M. Tada, Dalton Trans. 2012, 41, 4558-4565.
- [106] (a) P. Singh, A. K. Singh, Organometallics 2010, 29, 6433-6442; (b) M. U. Raja, R. Ramesh, J. Organomet. Chem. 2012, 699, 5-11.
- [107] (a) J. Qin, F. Chen, Z. Ding, Y.-M. He, L. Xu, Q.-H. Fan, Org. Lett. 2011, 13, 6568-6571;
 (b) Z.-Y. Ding, F. Chen, J. Qin, Y.-M. He, Q.-H. Fan, Angew. Chem., Int. Ed. 2012, 51, 5706-5710.
- [108] (a) W. W. N. O, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics*, **2009**, *28*, 6755-6761; (b)
 W. W. N. O, A. J. Lough, R. H. Morris, Organometallics **2011**, *30*, 1236-1252; (c) H.
 Ohara, W. W. N. O, A. J. Lough, R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8979-8808.
- [109] J. J. Soldevila-Barreda, P. C. A. Brunijnincx, A. Habtemariam, G. J. Clarkson, R. J. Deeth,
 P. J. Sadler, *Organometallics* 2012, *31*, 5958-5967.
- [110] (a) D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* 1965, *208*, 1203-4; (b) P.
 S. Hallman, D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* 1967, 305-6.
- [111] Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *24*, 2167-2170.
- [112] (a) J. Blum, Y. Sasson, Sh. Iflah, *Tetrahedron Lett.* 1972, *11*, 1015-1018; (b) Y. Sasson, J. Blum, E. Dunkelblum, *Tetrahedron Lett.* 1973, *34*, 3199-3202; (c) Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* 1975, *40*, 1887-1896; (d) P. Albin, J. Blum, E. Dunkelblum, Y. Sasson, *J. Org. Chem.* 1975, *40*, 2402-2403; (e) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *Chem. Lett.* 1975, *8*, 807-808; (f) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* 1976, *41*, 665-671; (g) H. Imai, T. Nishiguchi, K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* 1976, *41*, 2866-2693.

- [113] (a) J. Blum, Y. Sasson, Sh. Iflah, *Tetrahedron Lett.* 1972, *11*, 1015-1018; (b) R. Zanella,
 F. Canziani, R. Ros, M, Graziani, J. Organomet. Chem. 1974, *67*, 449-454; (c) T.
 Nishiguchi, K. Fukuzumi, J. Am. Chem. Soc. 1974, *96*, 1893-1897; (d) H. Imai, T.
 Nishiguchi, K. Fukuzumi, J. Org. Chem. 1974, *39*, 1622-1627.
- [114] K. Ohkubo, T. Aoji, K. Hirata, K. Yoshinaga, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **1976**, *12*, 837-842.
- [115] (a) G. Descotes, D. Sinou, *Tetrahedron Lett.* 1976, *45*, 4083-4086; (b) K. Ohkubo, K. Sugahara, I. Terada, K. Yoshinaga, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1978, *14*, 297-300; (c) K. Ohkubo, I. Terada, K. Yoshinaga, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1979, *15*, 421-424; (d) M. Bianchi, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* 1980, *195*, 337-346; (e) M. Bianchi, U. Matteoli, G. Menchi, F. Piacenti, G. Menchi, P. Frediani, S. Pratesi, F. Piacenti, C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.* 1980, *198*, 73-80; (f) G. Zassinovich, C. de Bianco, G. Mestroni, *J. Organomet. Chem.* 1981, *222*, 323-329; (g) G. Zassinovich, F. Grisoni, *J. Organomet. Chem.* 1983, *247*, C24-C26.
- [116] (a) P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1986, 1810-1; (b)
 H. Brunner, W. Leitner, Angew. Chem., Int. Ed. 1988, 27, 1180-1181; (c) H. Brunner, E.
 Graf, W. Leitner, K. Wutz, Synthesis 1989, 743-745; (d) H. Brunner, W. Leitner, J.
 Organomet. Chem. 1990, 387, 209-217; (e) J. M. Brown, H. Brunner, W. Leitner, M.
 Rose, Tetrahedron Asymm. 1991, 2, 331-334; (f) R. L. Chowdury, J.-E. Bäckvall, J.
 Chem. Soc., Chem Commun. 1991, 1063-1064; (g) G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, J. Chem.
 Soc., Chem. Commun. 1992, 337-339; (h) G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, J. Chem. Soc., Chem. 1992, 980-982.
- [117] (a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, J. Org. Chem. 2001, 66, 7931-7944; (b) Ch.
 W. Jung, Ph. E. Garrou, Organometallics 1982, 1, 658-666; (c) D. Morton, D. J. ColeHamilton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 248-249; (d) G. Zassinovich, G.
 Mestroni, Chem. Rev. 1992, 92, 1051-1069; (e) C. F. De Graauw, J. A. Peters, H. Van
 Bekkum, J. Huskens, Synthesis 1994, 1007-1017; (f) J.-E. Bäckvall, R. L. Chowdhury, U.
 Karlsson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 473-475; (g) G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall,
 J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 337-339; (h) M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z.
 Wang, J.-E. Bäckvall, Chem. Eur. J. 1996, 2, 1533-1536; (i) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall,
 P. G. Andersson, P. Brandt, Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 237-248.
- [118] (a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara T. Ikariya, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 7562-7563; (b) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori,

Chem. Commun. **1996**, 233-234; (c) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917; (d) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522; (e) Sh. Inoue, K. Nomura, S. Hashiguchi, R. Noyori, Y. Izawa, *Chem. Lett.* **1997**, 957-958; (f) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 285-288; (g) S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 288-290; (h) K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8738-8739; (i) K. Murata, T. Ikariya, R. Noyiri, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2186-2187.

- [119] (a) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1466-1478; (b) R.
 Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, J. Org. Chem. 2001, 66, 7931-7944; M.
 Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori, Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2818-2821.
- [120] (a) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, Org. Biomol. Chem. 2006, 4, 393-406; (b) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 237-248;
 (c) S. Gladiali, E. Alberico, Chem. Soc. Rev. 2006, 36, 226-236.
- [121] (a) T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, C. Sandoval, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 8724-8725; (b) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, N. Utsumi, K. Tsutsumi, K. Murata, R. Noyori, *Chem. Asian J.* 2006, *1-2*, 102-110.
- [122] (a) J. Keilitz, R. Haag, U. Schedler, J. Dimroth, *Ger. Offen.* (2011), DE 10 2009 029 173
 A1 2011.03.24; (b) Y. Yang, Z. Weng, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, M. Tada, *Chem. Eur. J.* 2012, *18*, 1142-1153.
- [123] (a) X. Wu, J. Xiao, Chem. Commun. 2007, 2449-2466; (b) X. Wu, Ch. Wang, J. Xiao, *Platinum Metals Rev.* 2010, 54, 3-19; (c) I. Nieto, M. S. Livings, J. B. Sacci, III, L. E. Reuther, M. Zeller, Organometallics 2011, 30, 6339-6342.
- [124] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, P. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge,M. Beller, Angew. Chem., Int. Ed. 2011, 50, 6411-6414.
- [125] (a) R. Montalvo-Gonzalez, D. Chavez, G. Aguirre, M. Parra-Hake, R. Somanathan, *Synth. Commun.* 2009, *39*, 2737-2746; (b) R Montalvo-Gonzalez, D. Chavez, G. Aguirre, M. Parra-Hake, R. Somanathan, *J. Braz. Chem. Soc.* 2010, *21*, 431-435; (c) K. Pünterer, L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* 1996, *37*, 8165-8168; (d) T. Jerphagnon, R. Haak, F. Berthiol, A. J. A. Gayet, V. Ritleng, A. Holuigue, N. Pannetier, M. Pfeffer, A. Voelklin, L. Lefort, G. Verzijl, Ch. Tarabiono, D. B. Janssen, A. J.

Minnaard, B. L. Feringa, J. G. de Vries, *Top. Catal.* 2010, *53*, 1002-^1008; (e) J.-X. Gao,
T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* 1996, *15*, 1087-1089; (f) A. Zirakzadeh, R.
Schuecker, N. Gorgas, K. Mereiter, F. Spindler, W. Weissensteiner, *Organometallics* 2012, *31*, 4241-4250; (g) S. Enthaler, B. Hagemann, S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse,
B. Bitterlich, K. Junge, G. Erre, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* 2007, *349*, 853-860; (h) W.
Ye, M. Zhao, Zh. Yu, *Chem. Eur. J.* 2012, *18*, 10843-10846; (i) M. Ito, A. Watanabe, Y.
Shibata, T. Ikariya, *Organometallics* 2010, *29*, 4584-4592.

- [126] (a) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 7400-2; (b) N. Menashe, E. Salant, Y. Shvo, J. Organometallic. Chem. 1996, 514, 97-102; (c) J. P. Hopewell, J. E. D. Martins, T. C. Johnson, J. Godfrey, M. Wills, Org. Biomol. Chem. 2012, 10, 134-145.
- [127] (a) S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Chem. Sus. Chem.* 2008, *1*, 505-509; (b) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, *47*, 940-943; (c) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* 2009, *38*, 2282-2291; (d) A. Mikhailline, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 1394-1395; (e) N. Meyer, A. J. Lough, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* 2009, *15*, 5605-5610; (f) A. A. Mikhailine, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 11039-11044; (g) A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, *134*, 12266-12280; (h) A. A. Mikhailline, M. I. Maishan, R. H. Morris, *Org. Lett.* 2012, *14*, 4638-4614; (i) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, *47*, 3317-3321; (j) S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, S. Das, D. Addis, M. Beller, *Angew. Che., Int. Ed.* 2010, *49*, 8121-8125; (k) S. Werkmeister, S. Fleischer, K. Junge, M. Beller, *Chem. Asian J.* 2012, ahead of print, DOI: 10.1002/asia.201200309; (I) Z. R. Dong, Y. Y. Li, S. L. Yu, G. S. Sun, J. X. Gao, *Chinese Chem. Lett.* 2012, *23*, 533-536.
- [128] (a) K. A. Nolin, R. W. Ahn, F. D. Toste, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12462-12463; (b)
 K. A. Nolin, R. W. Ahn, Y. Kobayashi, J. J. Kennedy-Smith, F. D. Toste, Chem. Eur. J.
 2010, 16, 9555-9562; (c) E. Mejia, A. Togni, Organometallics 2011, 30, 4765-4770; (d)
 E. Mejia, R. Aardoom, A. Togni, Eur. J. Inorg. Chem. 2012, ahead of print, DOI: 10.1002/ejic.201200693; (e) A. Landwehr, B. Dudle, T. Fox, O. Blacque, H. Berke, Chem. Eur. J. 2012, 18, 5701-5714; (f) Y. Jiang, O. Blacque, T. Fox, Ch. M. Frech, H. Berke, Organometallics 2009, 28, 5493-5504; (g) X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 2058-2062; (h) X. Yang, T. Fox, H. Berke,

Chem. Commun. **2011**, *47*, 2053-2055; (i) X. Yang, T. Fox, H. Berke, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 852; (j) Ahmet Kilic, Cezmi Kayan, Murat Aydemir, Feyyaz Durap, Mustafa Durgun, Akin Baysal, Esref Tas, Bahattin Gümgüm, *Appl. Organometallic Chem.* **2011**, *25*, 390-394.

- [129] (a) L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Lett.* 1968, *37*, 4023-4026; (b) L.
 Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1968, *7*, 942; (c) W. S. Knowles, M.
 Sabacky, *Chem. Commun.* 1968, 1445-1446; (d) S. Knowles, M. Sabacky, B. D.
 Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1972, 10-11.
- [130] (a) H. Hirai, T. Furata, *Polymer Lett.* **1971**, *9*, 459-462; (b) H. Hirai, T. Furata, *Polmer Lett.* **1971**, *9*, 729-733.
- [131] (a) H. B. Kagan, T.-P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 6429-6433; (b) W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 8296-8299; (c) A. P. Stoll, R. Suess, Helv. Chim. Acta 1974, 57, 2487-2492; (d) A. Levi, G. Modena, G. Scorrano, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 6-7; (e) B. R. James, D. K. W. Wang, R. F. Voigt, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1975, 574-575.
- [132] (a) A. Miyashita, A. Yasuda, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc.
 1980, 102, 7932-7934; (b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, Tetrahedron
 1984, 40, 1245-1253; (c) S. Inoue, M. Osada, K. Koyano, H. Takaya, Chem. Lett. 1985, 1007-1008.
- [133] (a) R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, *108*, 7117-7119; (b) M. Kitamura, Y. Hsiao, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* 1987, *28*, 4829-4832; (c) R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, *109*, 5856-5858; (d) T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* 1987, *52*, 3176-3178; (e) M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.* 1988, *53*, 708-710; (f) T. Nishi, M. Kitamura, T. Ohkuma, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1988, *29*, 6327-6330; (g) T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.* 1988, *27*, 566-569; (h) M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, *110*, 629-631; (i) K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1989, 1208-1210; (j) T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1990, *31*, 5509-5512; (k) T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyori, *Lett.* 1990, *31*, 7189-7192; (l) M. Kitamura, T. Ohkuma, M. Tokunaga, R. Noyor

Tetrahedron Asymm. **1990**, *1*, 1-4; (m) H. Takaya, T. Ohta, K. Mashima, R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1135-1138.

- [134] S. L. Queiroz, A. A. Batista, G. Oliva, M. T. d. P. Gambardella, R. H. A. Santos, K. S. MacFarlane, S. J. Rettig, B. R. James, *Inorg. Chim. Acta* 1998, 267, 209-221.
- [135] (a) H. Doucet, T. Ohkuma, K. Murate, T. Yokozawa, M. Kozawa, E. Katayama, A. F. England, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1703-1707; (b) T. Ohkuma, M. Koizumi, H. Doucet, T. Pham, M. Kozawa, K. Murata, E. Katayama, T. Yokozawa, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13529-13530.
- [136] (a) T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muniz, G. Hilt, Ch. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508-6509; (b) T. Ohkuma, C. A. Sandoval, Y. Yamaguchi, T. Ohkuma, R. Noyori, *Magn. Res. Chem.* **2006**, *44*, 66-75.
- [137] (a) T. Ohkuma, H. Takeno, Y. Honda, R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* 2001, *343*, 369-375;
 (b) A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, *125*, 11490-11491.
- [138] (a) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muniz, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 13490-13503; (b) C. A. Sandoval, Y. Li, K. Ding, R. Noyori, Chem. Asian J. 2008, 3, 1801-1810; (c) C. A. Sandoval, Q. Shi, Sh. Liu, R. Noyori, Chem. Asian J. 2009, 4, 1221-1224.
- [139] S. Takebayashi, N. Dabral, M. Miskolzie, S. H. Bergens, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 9666-9669.
- [140] R. Noyori, T. Ohkuma, Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 40-73.
- [141] (a) Y. Li, Y. Zhou, Q. Shi, K. Ding, R. Noyori, C. A. Sandoval, Adv. Synth. Catal. 2011, 353, 495-500; (b) K. Matsumura, N. Arai, K. Hori, T. Saito, N. Sayo, T. Ohkuma, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 10696-10699; (c) J. A. Fuentes, S. D. Phillips, M. L. Clarke, Chem. Central J. 2012, 6, 151-156; (d) M.-M.- Wei, M. Garcia-Melchor, J.-C. Daran, C. Audin, A. Lledos, R. Poli, E. Deydier, E. Manoury, Organometallics 2012, 31, 6669-6680; (e) Ch. Li, L. Zhang, Y. Du, X.-L. Zheng, H.-Y. Fu, H. Chen, R.-X. Li, Catal. Commun. 2012, 28, 5-8; (f) N. I. Nikishkin, J. Huskens, W. Verboom, Tetrahedron Lett. 2013, 14, 1857-1861.
- [142] Y. Yamamoto, K. Yamashita, M. Nakamura, Organometallics 2010, 29, 1472-1478.
- [143] W. Baratta, G. Bossi, E. Putignano, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3474-3481.
- [144] N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2011**, *30*, 4174-4179.

- [145] (a) F. B. d. Nascimento, G. v. Poelhsitz, F. R. Pavan, D. N. Sato, C. Q. F. Leite, H. S. Selistre-de-Araujo, J. Ellena, E. E. Castellano, V. M. Deflon, A. A. Batista, *J. Inorg. Biochem.* 2008, 102, 1783-1789; (b) X. Meng, M. L. Leyva, M. Jenny, I. Gross, S. Benosman, B. Fricker, S. Harlepp, P. Hebraud, A. Boos, P. Wlosik, P. Bischoff, C. Sirlin, M. Pfeffer, J.-P. Loeffler, C. Gaiddon, *Cancer Res.* 2009, *69*, 5458-5466; (c) F. R. Pavan, G. v. Poelhsitz, M. I. F. Barbosa, S. R. A. Leite, A. A. Batista, J. Ellena, L. S. Sato, S. G. Franzblau, V. Moreno, D. Gambino, C. Q. F. Leite, *Eur. J. Med. Chem.* 2011, *46*, 5099-5107.
- [146] (a) I. Ott, R. Gust, *Pharm. Unserer Zeit*, **2006**, *35*, 124-133; (b) M. Galanksi, B. K.
 Keppler, *Pharm. Unserer Zeit*, **2006**, *35*, 118-123.
- [147] M. Peyrone, Ann. Chem. Pharm. 1844, 51, 1.
- [148] (a) L. S. Hollis, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 1983, *22*, 2708-2713; (b) K. Matsumoto, H. Miyamae, H. Moriyama, *Inorg. Chem.* 1989, *28*, 2959-2964; (c) A. Schreiber, O. Krizanovic, E. C. Fusch, B. Lippert, F. Lianza, A. Albinati, S. Hill, D. M. L. Goodgame, H. Stratemeier, M. A. Hitchman, *Inorg. Chem.* 1994, *33*, 6101-6110; (d) L. S. Hollis, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, *103*, 1230-1232.
- [149] (a) B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698-9; (b) B. Rosenberg, L. van Camp, *Nature* **1969**, *222*, 385-386.
- [150] (a) L. R. Kelland, G. Abel, M. J. McKeage, M. Jones, P. M. Goddard, M. Valenti, B. A. Murrer, K. R. Harrap, *Cancer Res.* 1993, *53*, 2581-2586; (b) W. Voigt, A. Dietrich, H.-J. Schmoll, *Pharm. Unserer Zeit*, 2006, 35, 134-143; (c) X. Wang, Z. Guo, *Dalton Trans.* 2008, 1521-1532.
- [151] (a) E. Budzisz, M. Malecka, B. K. Keppler, V. B. Arion, G. Andrijewski, U. Krajewska, M. Rozalski, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 3728-3735; (b) J. Quirante, D. Ruiz, A. Gonsalz, C. Lopez, M. Casante, R. Cortes, R. Messeguer, C. Calvis, L. Baldoma, A. Pascual, Y. Guerardel, B. Pradines, M. Font-Bardia, T. Calvet, Ch. Biot, *J. Inorg. Biochem.* 2011, 105, 1720-1728.
- [152] (a) M. Benedetti, D. Antonucci, D. Migoni, V. M. Vecchio, C. Ducani, F. P. Fanizzi, *Chem. Med. Chem.* 2010, 5, 46-51; (b) L. Maresca, G. Natile, *Comments Inorg. Chem.* 1994, 16, 95-112; (c) M. Benedetti, F. F. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, *Chem. Commun.* 2006, 1118-1120; (d) C. R. Barone, M. Benedetti, V. M. Vecchio, F. F. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, *Dalton Trans.* 2008, 5313-5322.

- [153] J. Möker, J. Thiem, Eur. J. Org. Chem. 2009, 4842-4847.
- [154] C. G. Hartinger, A. A. Nazarov, S. M. Ashraf, P. J. Dyson, B. K. Keppler, Curr. Med. Chem. 2008, 15, 2574-2591.
- [155] (a) RH. Qian, X. Han, R. A. Widenhoefer, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 9536-9537; (b)
 C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 1070-1071; (c) P. Cao, J.
 Cabrera, R. Padilla, D. Serra, F. Rominger, M. Limbach, Organometallics 2012, 31, 921929; (d) J. M. Hoover, A. DiPasquale, J. M. Mayer, F. E. Michael, J. Am. Chem. Soc.
 2010, 132, 5043-5053; (e) A. T. Luedke, K. I. Goldberg, Angew. Chem., Int. Ed. 2008,
 47, 7694-7696; (f) B. A. McKeowm, H. E. Gonzalez, M. R. Friedfeld, T. R. Gunnoe, T. R.
 Cundari, M. Sabat, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 19131-19152.
- [156] X.-Q. Hao, Y.-X. Xu, M.-J. Yang, L. Wang, J.-L. Niu, J.-F. Gong, M.-P. Song, Organometallics, 2012, 21, 835-846.
- [157] K. Hyodo, S. Nakamura, K. Tsuji, T. Ogawa, Y. Funahashi, N. Shibata, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 3385-3390.
- [158] (a) L. Wu, L. Falivene, E. Drinkel, S. Grady, A. Linden, L. Cavallo, R. Dorta, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, *51*, 2870-2873; (b) C. Richter, K. V. S. Ranganath, F. Glorius, *Adv. Synth. Catal.* 2012, *354*, 377-382; (c) S. Warsink, R. M. Drost, M. Lutz, A. L. Spek, C. J. Elsevier, *Organometallics* 2010, *29*, 3109-3116; (d) C. Xu, G. J. H. Kennard, F. Hennersdorf, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Organometallics* 2012, *31*, 3022-3026.
- [159] B. M. Trost, T. J. Dietsche, J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 8200-8201.
- [160] (a) D. J. Barnes, R. L. Chapman, R. S. Vagg, E. C. Watton, J. Chem. Eng. Data 1978, 23, 349-350; (b) M. Mulqi, F. F. Stephens, R. S. Vagg, Inorg. Chim. Acta 1981, 53, L91-L93; (c) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, Angew. Chem., Int. Ed. 1992, 31, 228-230; (d) B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 9327-9343; (e) B. M. Trost, I. Hachiya, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 1104-1105.
- [161] (a) G. Bottari, A. Meduri, D. Drommi, G. Brancatelli, F. Faraone, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2738-2745; (b) X. Bantreil, G. Prestat, A. Moreno, D. Madec, P. Fristrup, P.-O. Norrby, P. S. Pregosin, G. Poli, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2885-2896; (c) J. Tauchmann, I. Cisarova, P. Stepnicka, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11748-11757; (d) T. Mino, H. Yamada, S. Komatsu, M. Kasai, M. Sakamoto, T. Fujita, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 540-542; (e) K. N. Gavrilov, S. V. Zheglov, M. N. Gavrilova, I. V. Chuchelkin, N. N. Groshkin, E. A. Rastorguev, V. A. Davankov, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5706-5710; (f) B. Mao, Y. Ji,

M. Fananas-Mastral, G. Caroli, A. Meetsma, B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3168-3173.

- [162] (a) H. Brunner, W. A. Herrmann, Angew. Chem., Int. Ed. 1972, 11, 418-419; (b) H. Brunner, W. A. Herrmann, Chem. Ber. 1973, 106, 632-639; (c) H. Brunner, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 1973, 63, 339-348; (d) H. Brunner, W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. 1974, 74, 423-439; S. J. Placa, I. Bernal, H. Brunner, W. A. Herrmann, Angew. Chem. 1975, 87, 379; (e) H. Brunner, W. A. Herrmann, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 1976, 107, C11-C14; (f) H. Brunner, J. Wachter, J. Organomet. Chem. 1976, 107, C11-C14; (f) H. Brunner, J. Wachter, 1978, 338, 247-248.
- [163] N. W. Hoffmann, Inorg. Chim. Acta 1984, 88, 59-61.
- [164] (a) R. Lai, J.-F. Berthome, I. Lyothier, C. Scheidecker, S. Martin, *Inorg. Chim. Acta* 2003, *350*, 568-576; (b) A. C. Fernandez, C. C. Romao, B. Royo, *J. Organomet. Chem.* 2003, *682*, 14-19; (c) R. Rios, S. Paredes, M. A. Pericas, A. Moyano, *J. Organomet. Chem.* 2005, *690*, 358-362; (d) R. Lai, S. A. Martin, R. Touret, *Dalton Trans.* 2006, *35*, 3478-3484.
- [165] (a) J. Zhao, E. Herdtweck, F. E. Kühn, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 2199-2206; (b)
 M. Abrantes, A. Sakthivel, C. C. Romao, F. E. Kühn, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 3137-3145; (c) A. Capape, A. Raith, F. E. Kühn, Adv. Synth. Catal. 2009, 351, 66-70; (d)
 A. M. Al-Ajlouni, D. Veljanovski, A. Capape, J. Zhao, E. Herdtweck, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, Organometallics 2009, 28, 639-645; (e) P. J. Costa, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, Organometallics 2010, 29, 303-311.
- [166] (a) V. V. K. M. Kandepi, A. Pontes d. Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* 2009, 28, 4544-4549; (b) P. M. Reis, C. A. Gamelas, J. A. Brito, N. Saffon, M. Gomez, B. Royo, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2011, 666-673.
- [167] (a) S. S. Braga,S. Gago, J. D. Seixas, A. A. Valente, M. Pillinger, T. M. Santos, I. S. Goncalves, C. C. Romao, *Inorg. Chim Acta* 2006, *359*, 4757-4764; (b) M. Abrantes, F. A. Almeida Paz, A. A. Valente, C. C. L. Pereira, S. Gago, A. E. Rodrigues, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Goncalves, *J. Organomet. Chem.* 2009, *694*, 1826-1833; (c) P. Neves, C. L. Pereira, F. A. Almeida Paz, S. gago, M. Pillinger, C. M. Sliva, A. A. Valente, C. C. Romao, I. S. Goncalves, *J. Organomet. Chem.* 2010, *695*, 2311-2319; (d) M. Abrantes, C. Tome, M. Pillinger, I. S. Goncalves, A. A. Valente, *Catal. Commun.* 2011, *15*, 64-67.

- [168] (a) P. Köpf-Maier, H. Köpf, Chem. Rev. 1987, 87, 1137-1152; (b) P. Köpf-Maier, Eur. J.
 Clin. Pharmacol. 1994, 47, 1-16.
- [169] (a) M. R. P. Norton Matos, C. C. Romao, C. C. Lage Pereira, S. S. Rodrigues, M. Mora, Ρ. M. M. J. Ρ. Silva, Alves, С. Α. Reis, PCT Int. Appl. (2005), WO 2005087783 A1 20050922; (b) C. C. L. Pereira, S. S. Braga, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, J. Klinowski, I. S. Goncalves, Eur. J. Inorg. Chem. 2006, 21, 4278-4288; (c) C. C. L. Pereira, C. V. Diogo, A. Burgeiro, P. J. Oliveira, M. P. M. Marques, S. S. Braga, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, I. S. Goncalves, Organometallics **2008**, *27*, 4948-4956.
- [170] (a) G. S. Marks, J. E. Brien, K. Nakatsu, B. E. McLaughlin, *Trends Pharmacol. Sci.* 1991, *12*, 185-188; (b) L. Castillo, L. Beaumier, A. M. Ajami, V. R. Young, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 1996, *93*, 11460-11465; (c) R. Alberto, R. Motterlini, *Dalton Trans.* 2007, 1651-1660; T. Sjöstrand, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 1949, *1*, 201-214; (d) L. E. Otterbein, *Antioxid. Redox. Signal.* 2002, *4*, 309-319.
- [171] (a) L. E. Otterbein, F. H. Bach, J. Alam, M. Soares, H. T. Lu, M. Wysk, R. J. Davids, R. A. Flavell, A. M. Choi, *Nat. Med.* 2000, *6*, 422-428; (b) J. T. Chapman, L. E. Otterbein, J. A. Elias, A. M. K. Choi, *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* 2001, *281*, L209-L216; (c) K. Sato, J. Balla, L. Otterbein, R. N. Smith, S. Brouard, Y. Lin, E. Csizmadia, J. Sevigny, S. C. Robson, G. Vercellotti, A. M. Choi, F. H. Bach, M. P. Soares, *J. Immunol.* 2001, *166*, 4185-4194; (d) T. R. Johnson, B. E. Mann, J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini, *Angew. Chem.* 2003, *115*, 3850-3858.
- [172] (a) I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam, B. E. Moulton, I. E. Taylor, A. K. Duhme-Klair, P. Sawle, R. Motterlini, *Dalton Trans.* 2007, 3603-3605; (b) C. Fowelin: *Diaminoglucosederivate als Liganden für Carbonylkomplexe mit Metallen der Gruppe* 6, Dissertation, Universität Hamburg 2009; (c) W.-Q. Zhang, A. J. Atkin, I. S. Fairlamb, A. C. Whitwood, J. M. Lynam, *Organometallics* 2011, *30*, 4643-4654.
- [173] J. C. Hileman, D. K. Huggins, H. D. Kaesz, Inorg. Chem. 1962, 1, 933-938.
- [174] Y. Kuninobu, Y. Nishina, M. Shouho, K. Takai, Angew. Chem., Int. Ed. 2006, 45, 2766-8.
- [175] (a) J.-H. Mirebeau, F. Le Bideau, J. Marrot, G. Jaouen, Organometallics 2008, 27, 2911-2914; (b) W. J. Tenn III, B. L. Conley, C. H. Hövelmann, M. Ahlquist, R. J. Nielsen, D. H. Ess, J. Oxgaard, S. M. Bischof, W. A. Goddard III, R. A. Periana, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 2466-2468.

- [176] (a) R. Deschenaux, M. M. Harding, T. Ruch, J. Chem. Soc., Perkin, Trans. 1993, 1251-1258; (b) A. Nakamura, S. Okutusu, Y. Oda, A. Ueno, F. Toda, Tetrahedron Lett. 1994, 35, 7241-7244; (c) R. Deschenaux, T. Ruch, P.-F. Deschenaux, A. Juris, R. Ziessel, Helv. Chim. Acta 1995, 78, 619-628.
- [177] (a) B. L. Oliveira, P. D. Raposinho, F. Mendes, F. Figueira, I. Santos, A. Ferreira, C. Cordeiro, A. P. Freire, J. D. G. Correia, *Bioconjugate Chem.* 2010, *21*, 2168-2172; (b) K. Zelenka, L. Borsig, R. Alberto, *Bioconjugate Chem.* 2011, *22*, 958-967; (c) F. Wuest, V. Bouvet, B.-Ch. Mai, P. LaPointe, *Org. Biomol. Chem.* 2012, *10*, 6724-6731; (d) S. Fernandez, J. Giglio, A. M. Rey, H. Cerecetto, *Bioorg. Med. Chem.* 2012, *20*, 4040-4048.
- [178] (a) N. E. Brückmann, S. Kögel, A. Hamacher, M. U. Kassack, P. C. Kunz, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 5063-8; (b) R. G. Balasingham, F. L. Thorp-Greenwood, C. F. Williams, M. P. Coogan, S. J. A. Pope, *Inorg. Chem.* 2012, *51*, 1419-1426.
- [179] E. Benoist, Y. Coulais, M. Almant, J. Kovensky, V. Moreau, D. Lesur, M. Artigau, C. Picard, Ch. Galaup, S. G. Gouin, *Carbohydr. Res.* 2011, 346, 26-34.
- [180] (a) W. Wang, Y. K. Yan, T. S. A. Hor, J. J. Vittal, J. R. Wheaton, I. H. Hall, *Polyhedron* 2002, *21*, 1991-1999; (b) X. Zhao, P. P.-F. Lee, Y.-K. Yan, Ch.-K. Chu, *J. Inorg. Biochem*. 2007, *101*, 321-328; (c) D.-L. Ma, Ch.-M. Che, F.-M. Siu, M. Yang, K.-Y. Wong, *Inorg. Chem.* 2007, 46, 740-749; (d) D. K. Orsa, G. K. Haynes, S. K. Pramanik, M. O. Iwunze, G. E. Greco, D. M. Ho, J. A: Krause, D. A. Hill, R. J. Williams, S. K. Mandal, *Inorg. Chem. Commun.* 2008, *11*, 1054-1056; (e) M. D. Bartholomä, A. R. Vortherms, Sh. Hillier, B. Ploier, J. Joyal, J. Babich, R. P. Doyle, J. Zubieta, *Chem. Med. Chem.* 2010, *5*, 1513-1529; (f) M. D. Bartholomä, A. R. Vortherms, Sh. Hillier, P. Doyle, J. Zubieta, *Dalton Trans.* 2010, *40*, 6216-6225.
- [181] P. C. Kunz, W. Huber, A. Rojas, U. Schatzschneider, B. Spingler, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 5358-5366.
- [182] (a) F. Zobi, L. Kromer, B. Spingler, R. Alberto, *Inorg. Chem.* 2009, *48*, 8965-8970; (b) F. Zobi, A, Degonda, M. C. Schnaub, A. Y. Bogdanova, *Inorg. Chem.* 2010, *49*, 7313-7322;
 (c) F. Zobi, O. Blacque, R. A. Jacobs, M. C. Schaub, A. Yu. Bogdanova, *Dalton Trans.* 2012, *41*, 370-378.
- [183] Ch.-T. Yeung, P.-F. Teng, H.-L. Yeung, W.-T. Wong, H.-L. Kwong, Org. Biomol. Chem.2007, 5, 3859-3864.

- [184] Q. Liu, Y.-N. Li, H.-H. Zhang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, J. Org. Chem. 2011, 76, 1444-1447.
- [185] B. Probst, M. Guttentag, A. Rodenberg, P. Hamm, R. Alberto, *Inorg. Chem.* 2011, 50, 3404-3412.
- [186] (a) J. Agarwal, R. P. Johnson, G. Li, J. Phys. Chem. A 2011, 115, 2877-2881; (b) J.
 Agarwal, B. C. Sanders, E. Fujita, H. F. Schaefer, T. C. Harrop, J. T. Muckerman, Chem.
 Commun. 2012, 48, 6797-6799.
- [187] *Rohstoffbasis der deutschen Industrie*, VCI, Stand 24.09.2012; https://www.vci.de/Downloads/Top-Thema/DF_Rohstoffbasis.pdf, 05.10.2012.
- [188] World Oil Outlook 2009, OECD, ISBN 978-3-9502722-0-8, Wien 2009; http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications /woo%202009.pdf, 05.10.2012.
- [189] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), V. i. S. d. P.: Dr. Jörg Rothermel, Quellen unter http://mediathek.fnr.de/, 05.10.2012; (a) http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/anbau/anbauflache-furnachwachsende-rohstoffe-2012-grafik.html; (b) http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/industriellenutzung/rohstoffmengen/verwendung-von-fetten-und-olen-in-deutschland-2.html; (c) http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-und-fakten/industriellenutzung/rohstoffmengen/einsatzmengen-von-starke-zucker-und-cellulose-indeutschland.html; (d) http://mediathek.fnr.de/grafiken/daten-undfakten/industrielle-nutzung/rohstoffmengen/nutzung-nachwachsender-rohstoffedurch-die-industrie.html.
- [190] Kennzahlen deutscher Zellstoff- und Papierfabriken, Verband deutscher Papierfabriken (VDP), 05.10.2012, http://www.vdponline.de/pdf/PressekonferenzZahlen 2011 D.pdf.
- [191] Südzucker AG, V. i. S. d. P.: Dr. Dominik Risser, 05.10.2012, http://www.suedzucker.de/de/Zucker/Zahlen-zum-Zucker/Deutschland/.
- [192] Fachverband der Stärkeindustrie e. V., V. i. S. d. P.: Gustav Deiters, 05.10.2012, http://www.staerkeverband.de/html/zahlen.html.
- [193] IndexMundi, V. i. S. d. P.: Miguel Barrientos, Claudia Soria, 05.10.2012; Zellstoffpreise:

http://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=zellstoff&monate=120;Zuckerpreise:http://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=zucker&monate=120;Ölpreise(Rohöl):http://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=erdol&monate=120;Kohlepreise(australischeKohlepreise(australischehttp://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=australische-kohle&monate=120;Palmölpreise:http://www.indexmundi.com/de/rohstoffpreise/?ware=palmol&monate=120.

- [194] Förderung von Zuckerrübensprit beenden Vorrang für Lebensmittelproduktion, InfoZentrum Zuckerverwender (IZZ), Bonn 2012, 05.10.2012, http://www.izzinfo.de/storage/IZZ-17-08-2012.pdf.
- [195] Ch. Chemnitz, L. Fuhr: Haben oder Nichthaben Ressourcengerechtigkeit in einer endlichen Welt, Heinrich-Böll-Stiftung, Berlin 2012, V. i. S. d. P.: Annette Maennel, 05.10.2012, http://www.boell.de/oekologie/ressourcen/ressourcenpolitik-oekologiehaben-oder-nichthaben-ressourcengerechtigkeit-14860.html.
- [196] H. Berger, R. Prieß (Hrsg.): Bio im Tank Chancen, Risiken, Nebenwirkungen, Dokumentation einer Fachtagung am 15.04.2005 in Berlin, Heinrich-Böll-Stiftung, Berlin 2005, V. i. S. d. P.: Annette Maennel, 05.10.2012, http://www.boell.de/downloads/internationalepolitik/BioimTankEndf200905.pdf.
- [197] T. H. Geyer GmbH & Co. KG, Onlineshop, 05.10.2012, https://www.thgeyer.de/cgibin/geyer.cgi.
- [198] (a) Spartan Student Edition (Spartan'14), Wavefunction, Inc., http://www.wavefun.com/products/windows/Student/win_student.html, 10.06.13; (b) M. D. Hanwell, D. E: Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchinson: Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualisation, and analysis platform, J. Cheminformatics 2012, 4 (17): http://www.jcheminf.com/content/pdf/1758-2946-4-17.pdf, 10.06.13; Wiki: http://avogadro.openmolecules.net/wiki/Main Page, 10.06.13; Quelle: Avogadro 1.1.0, http://sourceforge.net/projects/avogadro/files/avogadro/1.1.0/Avogadro-1.1.0-win32.exe/download, 10.06.13; (c) N. M O'Boyle, M. Banck, C. A. James, C. Morley, T. Vandermeersch, G. R. Hutchison: Open babel: An open chemical toolbox, J.

Cheminformatics 2011, 3 (33): http://www.jcheminf.com/content/pdf/1758-2946-3-33.pdf, 10.06.13; Wiki: http://openbabel.org/wiki/Main Page, 10.06.13; Quelle: Open Babel 2.3.2, http://sourceforge.net/projects/openbabel/files/openbabel/2.3.2/OpenBabel2.3.2a Windows Installer.exe/download, 10.06.13; (d) AK Heck: DFT-Rechnungen berechnet mit Orca Version 2.9 (ORCA - an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package), von Frank Neese, Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion, Mühlheim der Ruhr, an Homepage: http://www.mpibac.mpg.de/bac/mitarbeiter/neese/neese en.php, 10.06.13; Quelle: Orca 2.9, http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/description.php, 10.06.13; Basissätze: DefBas-3: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p); DefBas-4: H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(2d2p), Nebengruppenelemente: TZV(2d2fg,3p2df); (e) A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 1992, 97, 2571-2577; (f) F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 2005, 7, 3297-3305; (g) A. J. H. Wachters, J. Chem. Phys. 1970, 52, 1033-1036; (h) van-der-Waals-Korrektur: S. Grimme, J. Comput. Chem. 2006, 27, 1787-1799; (i) OrcaManual 2.9: http://www.mpibac.mpg.de/bac/logins/neese/downloads/OrcaManual 2 9.pdf, 10.06.13; (j) V. Jonas, G. Frenking, M. Reetz, Organometallics, 1993, 12, 2111-2120; (k) K. Brodersen, Z. Anorg. Allg. Chem. 1959, 298, 142-151; (I) C. E. F. Rickard, M. W. Glenny, A. J. Nielson, Acta Cryst. 2003, E59, m183; (m) G. Ma, R. Macdonald, M. Ferguson, R. G. Cavell, B. O. Patrick, B. R. James, T. Q. Hu, Organometallics 2007, 26, 846; (n) I. Warad, Acta Cryst. 2012, E68, m563; (o) P. A. Kozmin, M. D. Surazhskaya, M. A. Golubnichaya, I. B. Baranovskii, Zh. Neorg. Khim. 2003, 48, 276; (p) J. Iball, M. MacDougall, S. Scrimgeour, Acta Cryst. 1975, B31, 1672; (q) L. T. Ellis, T. W. Hambley, Acta Cryst. 1994, C50, 1888; (r) C. J. L. Lock, P. Pilon, Acta Cryst. 1981, B37, 45; (s) B. Spingler, D. A. Whittington, S. J. Lippard, Inorg. Chem. 2001, 40, 5596; (t) H. D. Shelton, R. Desiderato, A. Saymal, Cryst. Struc. Commun. 1974, 3, 43; (u) A. R. Khokhar, Q. Xu, S. Al-Baker, J. Inorg. Biochem. 1993, 52, 51; (v) M. Zabel, V. I. Pawlowski, A. I. Poznyak, Zh. Strukt. Khim. 2006, 47, 594; (w) D.-W. Fu, H. Zhao, Acta Cryst. 2007, E63, m1630; (x) D. M. Motley, J. A. Walmsley, J. Zukerman-Schpector, E. R. T. Tiekink, J. Chem. Cryst. 2009, 39, 364; (y) S. S. Al-Jaroudi, M. Fettouhi, M. I. M. Wazeer, A. A. Isab, S. Altuwaijri, Polyhedron 2013, 50, 434; (z) V. I. Ovcharenko, S. V.

Fokin, G. V. Romanenko, I. V. Korobkov, P. Rey, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1999**, 1539.

- [199] D. Horton, H. Mayer, Jr., Biochem. Prep. 1966, 11, 1-3.
- [200] H. Liang, T. B. Grindley, J. Carbohydr. Chem. 2004, 23, 71-82.
- [201] R. Albert, K. Dax, R. Pleschko, A. E. Stutz, Carbohydr. Res. 1985, 137, 282-290.
- [202] R. W. Jeanloz, J. Am. Chem. Soc. 1957, 79, 2591-2592.
- [203] W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, H. Hehenberger, *Chem. Ber.* 1981, 114, 1306-1317.
- [204] H. Paulsen, D. Stoye, Chem. Ber. 1969, 102, 3824-3832.
- [205] (a) W. Fitz, J.-R. Schwark, Ch.-H. Wong, J. Org. Chem. 1995, 60, 3663-3670; (b) M. T. C.
 Walvoort, G.-J. Moggre, G. Lodder, H. S. Overkleeft, J. D. C. Codee, G. A. van der
 Marel, J. Org. Chem. 2011, 76, 7301-7315.
- [206] M. Böge: 2,3-Diaminokohlenhydrate der D-Talose, D-Gulose und D-Idose als Liganden zur Komplexierung von Platinmetallen, Diplomarbeit, Universität Hamburg **2007**.
- [207] A. P. Rauter, O. Oliveira, T. Canda, E. Leroi, H. Ferreira, M. J. Ferreira, J. A. Ascenso, J. Carbohydr. Chem. 2002, 21, 257-273.
- [208] O. Mitsunobu, T. Kudo, M. Nishida, N. Tsuda, Chem. Lett. 1980, 12, 1613-1614.
- [209] S. Hanessian, N. R. Plessas, Chem. Commun. 1968, 706-708.
- [210] W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, H. Hehenberger, *Chem. Ber.* 1981, 114, 1306-1317.
- [211] H. C. Brown, Ch. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 1962, 84, 2827.
- [212] Q. Li, Q.-H. Fan, L.-H. Zhang, X.-S. Ye, Synlett 2006, 2462-2468.
- [213] (a) Y. Ali, A. C. Richardson, *Carbohydr. Res.* **1967**, *5*, 441-448; (b) I. Carvalho, A. H. Haines, *Quimica Nova* **2000**, *23*, 37-41.
- [214] (a) G. J. Robertson, J. Chem. Soc. 1934, 330-332; (b) H. G. Fletcher, Jr., H. W. Diehl, R. K. Ness, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 3029-3031; (c) H. Gruber, G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. 1985, 421-425; (d) A. Neuberger, J. Chem. Soc. 1941, 50-51; (e) A. Calvomateo, M. J. Camarasa, F. G. Delas Heras, J. Carbohydr. Chem. 1984, 3, 461-473; (f) R. W. Jeanloz, J. Am. Chem. Soc. 1954, 76, 555-558; (g) J. Lehmann: Chemie der Kohlenhydrate, Thieme Taschenlehrbuch B10, Stuttgart 1976, S. 64ff.
- [215] (a) J. A. Fuentes, M. B. France, A. M. Z. Slawin, M. L. Clarke, New J. Chem. 2009, 33, 466-470; (b) S. S. Alguindigue, M. A. Khan, M. T. Ashby, Organometallics 1999, 18,

5112-5119; (c) M. D. Jones, F. A. A. Paz, J. E. Davies, R. Raja, J. Klinowski, B. F. G. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 1247-1255; (d) J. Canivet, G. Labat, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4493-4500; (e) M. Aydemir, N. Meric, F. Durap, A. Baysal, M. Togrul, *J. Organometallic Chem.* **2010**, *695*,1392-1398; (f) M. Aydemir, N. Meric, A. Baysal, C. Kayan, M. Togrul, B. Gümgüm, *Appl. Organometallic Chem.* **2010**, *24*, 215-221; (g) M. Aydemir, F. Durap, C. Kayan, A. Baysal, Y. Turgut, *Synlett* **2012**, *23*, 2777-2784.

- [216] (a) J. E. Fergusson, P. F. Heveldt, J. Inorg. Nucl. Chem. 1977, 39, 825-831; (b) W. E. Newton, J. E. Searles, Inorg. Chim. Acta 1973, 7, 349-352; (c) L. Ruiz-Ramirez, T. A. Stephenson, E. S. Switkes, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1770-1782; (d) J. Chatt, G. J. Leigh, D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1969, 1674-1680.
- [217] M. S. Kharasch, R. C. Seyler, F. R. Mayo, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 882-884.
- [218] F. P. Fanizzi, L. Maresca, G. Natile, M. Lanfranchi, A. M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2422-2431.
- [219] J. D. Carr, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, M. E. Light, E. L. Munro, J. H. R. Tucker, J. Westwood, Organometallics 2000, 19, 3312-5.
- [220] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 7813-7821.
- [221] (a) U. Belluco, F. Benetollo, R. Bertani, G. Bombieri, R. A. Michelin, M. Mozzon, A. J. L. Pombeiro, F. C. Guedes da Silva, *Inorg. Chim. Acta* 2002, *330*, 229-239; (b) A. Bacchi, D. Belli Dell' Amico, F. Calderazzo, L. Labella, G. Pelizzi, F. Manchetti, S. Samaritani, *Inorg. Chim. Acta* 2010, *363*, 2467-2473; (c) M. L. Kuznetsov, N. A. Bokach, D. D. Kharlampidi, Yu. N. Medvedev, V. Yu. Kukushkin, A. I. Dementiev, *Russ. J. General Chem.* 2010, *80*, 458-467.
- [222] (a) T. Boschi, G. Daganello, G. Carturan, J. Inorg. Nucl. Chem. 1969, 31, 2423-2426; (b)
 R. W. Berg, K. Rasmussen, Spectrochim. Acta 1973, 29A, 319-327; (c) J. R. Campbell,
 R. J. H. Clark, P. C. Turtle, Inorg. Chem. 1978, 17, 3622-3628.
- [223] Y. Takao, T. Takeda, J. Watanabe, J. Setsune, Organometallics 2003, 22, 233-241.
- [224] (a) S. S. Kandil, S. M. A. Katib, N. H. M. Yarkandi, *Trans. Met. Chem.* 2007, *32*, 791-798; (b) M. Aresta, C. F. Nobile, D. Petruzzelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1977, 493-496; (c) B. F. Hegarty, W. Kitching, *J. Organometallic Chem.* 1966, *6*, 578-582; (d) F. R. Hartley, *J. Organometallic Chem.* 1969, *9*, 227-236; (e) S. D: Robinson, B. L. Shaw, *J.*

Chem. Soc. **1963**, 4806-4814; (f) S. Otto, A. Roodt, L. I. Elding, *Dalton Trans.* **2003**, 2519-2525; (g) T.-H. Chang, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 287-292; (h) H.-R. C. Jaw, T.-H. Chang, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4204-4208.

- [225] (a) D. M. Adams: *Metal-Lgand and Related Vibrations*, Hodder & Stoughton Educ.,
 London **1967**; (b) K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody: *Circular Dichroism Principles and Applications*, VCH, New York **1994**.
- [226] (a) R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher (Southhampton Electrochemistry Group): Instrumental Methods in Electrochemistry, 6 Potential Sweep techniques and cyclic voltammetry, Ellis Horwood Limited, Chichester 1993, S. 178-228; (b) P. Zanello: inorganic electrochemistry – theory, practice and application, Royal Society of Chemistry, Cambridge 2003, S. 49-67; (c) K. Tanaka, K. U-Eda, T. Tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem. 1981, 43, 2029-2032; (d) B. J. Brisdon, S. K. Enger, M. J. Weaver, R. A. Walton, Inorg. Chem. 1987, 26, 3340-4; (e) J. Courtot-Coupez, M. Gueguen, J. E. Guerchais, F. Y. Petillon, J. Talarmin, R. Mercier, J. Organomet. Chem. 1986, 312, 81-95; (f) C. G. de Azevedo, M. J. Calhorda, M. A. A. F. de C. T. de Carrondo, A. R. Dias, M. T. Duarte, A. M. Galvao, C. A. Gamelas, I. S. Goncalves, P. Ribeiro-Claro, C. C. Romao, B. Royo, J. Organomet. Chem. 1997, 544, 257-276; (g) I. S. Goncalves, F. M. Piedade, C. C. Romao, B. Royo, Z. M. Tavares, J. Organomet. Chem. 2001, 648, 270-279.
- [227] (a) H. K. Ammenga, M. Epple, Angew. Chem. 1995, 107, 128-1301; (b) D. Schultze: Differentialthermoanalyse, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [228] (a) CO₂: Spectrum ID: BR141025, gemessen auf BIO-RAD DIGILAB FT-IR, Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection, Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US); (b) CO: Spectrum ID: R164596, gemessen auf BIO-RAD DIGILAB FT-IR, Bio-Rad/Sadtler IR Data Collection, Bio-Rad Laboratories, Philadelphia, PA (US).
- [229] (a) J. G. Dunn, D. A. Edwards, J. Organomet. Chem. 1971, 27, 73-7; (b) W. Hieber, W. Opavsky, W. Rohm, Chem. Ber. 1968, 101, 2244-2255; (c) E. Lindner, S. Trad, S. Hoehne, Chem. Ber. 1980, 113, 639-649; (d) L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 1979, 170, 235-245; (e) L. Yang, K.-K. Cheung, A. Mayr, J. Organomet. Chem. 1999, 585, 26-34; (f) L. Wuyts, G. P. van der Kelen, Inorg. Chim. Acta 1977, 23, 19-22; (g) A. M. Bond, R. Colton, M. E. McDonald, Inorg. Chem. 1978, 17, 2842-2847; (h) A. W.-Y. Ceung, L. T.-L. Lo, C.-C. Ko, S.-M. Yiu, Inorg. Chem. 2011, 50, 4798-4810.

- [230] (a) V. Mirkhani, R. Kia, A. R. Vartooni, D. Milic, *Transition Met. Chem.* 2009, *34*, 225-230; (b) J. C. Luong, L. Nadjo, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, *100*, 5790-5795; (c) S.-S. Sun, A. J. Lee, *Organometallics* 2002, *21*, 39-49; (d) A. Juris, S. Campagna, I. Bidd, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Inorg Chem.* 1988, *27*, 4007-4011; (e) W. Kaim, H. E. A. Kramer, C. Vogler, J. Rieker, *J. Organomet. Chem.* 1989, *367*, 107-115; (f) S.-S. Sun, A. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, *122*, 8956-8967; (g) G. Tapolsky, R. Duesing, T. J. Meyer, *Inorg Chem.* 1990, *29*, 2285-2297.
- [231] (a) D. F. Shriver, M. A. Drezdzon: The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, 2. Auflage, John Wiley & Sons, New York 1986; (b) G. Brauer: Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, 3. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981; (c) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, J. Org. Chem. 1997, 62, 7512-7515; (d) S. Budavari, M.J. O'Neil, A. Smith, P.E. Heckelman: The Merck Index, an Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals, 11. Auflage, Merck Co., Inc. Rahway, NJ 1989; (e) R. E. Hoffmann, J. Magn. Reson. 2003, 163, 325-331; (f) Saint 6.02, Program for data reduction. Bruker Industrial Automatation, 2000; (g) SADABS, Program for area detector absorption corrections. Siemens Analytical X-Ray Instruments; (h) G. Sheldrick: SHELXTL-NT V 5.1. Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1997; (i) G. Sheldrick: SHELXS-97, Program for crystal structure refinement. Universität Göttingen, 1997; (j) G. Sheldrick: SHELXL-97, Program for crystal structure refinement. Universität Göttingen, 1997; (k) Platon for Windows, A. L. Spek, University of Glasgow: http://www.chem.gla.ac.uk/~louis/software/platon/, 26.06.2013; P. van der Sluis, Α. L. Spek Acta Cryst. 1990, A46, 194-201; Quelle: CrySalis^{Pro} http://www.cryst.chem.uu.nl/platon/, 26.06.2013; (I) (Version 1.171.36.32): Bedienungsanleitung (Agilent Technologies); Quelle: http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CrysAlis Pro User Manu al.pdf, 06.12.2013; T. Skarzynski, O. Presly: Fully Automatic Processing of a Massive Synchrotron Dataset using Agilent CrySalis^{Pro} X-ray Crystallography Software; Quelle: http://www.chem.agilent.com/Library/applications/Automatic%20Processing%20of% 20a%20Massive%20Protein%20Dataset%20in%20CrysAlisPro 5991-2780EN LO.pdf, 06.12.2013; D. Baker, T. Skarzynski: Superfast Data Collections: Maximising Productivity SuperNova Diffractometer; Quelle: on а X-ray

http://www.chem.agilent.com/Library/usermanuals/Public/CrysAlis_Pro_User_Manu al.pdf, 06.12.2013.

- [232] Organikum, 22. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [233] Spectroscopic Co. LTD: *Model J-500 Automatic Recordding Spectropolarimeter. Instruction Manual*. Tokyo, Japan **1979**.
- [234] W. Roth, W. Pigman, J. Am. Chem. Soc. 1960, 82, 4608-4611.
- [235] M. T. C. Walvoort, G.-J. Moggre, G. Lodder, H. S. Overkleeft, J. D. C. Codee, G A. van der Marel, J. Org. Chem. 2011, 76, 7301-7315.
- [236] R. W. Jeanloz, D. A. Jeanloz, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 5692-5697.
- [237] R. D. Guthrie, J. A. Liebermann, *Carbohydr. Res.* **1974**, *33*, 365-358.
- [238] R. D. Guthrie, D. Murphy, J. Chem. Soc. 1963, 5288-5294.
- [239] H. Mack, R. Brossmer, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4521-4538.
- [240] G. Anilkumar, L. G. Nair, L. Olsson, J. K. Daniels, B. Fraser-Reid, *Tetrahedron Lett.***2000**, *41*, 7605-7608.
- [241] L. H. B. Baptistella, A. J. Marsaioli, P. M. Imamura, S. Castillon, A. Olesker, G. Lukacs, *Carbohydr. Res.* 1986, 152, 310-315.
- [242] H. Kracker, F. Herrlein: *Aminotrifluoromethylarylsulfonic acids* (**1938**), US 2119882 19380607.
- [243] A. H. Knight: New Mono-Azo Dyestuffs (1955), GB 732121 19550622.
- [244] H. L. Yale, F. Sowinski, J. Org. Chem. 1960, 25, 1824-1826.
- [245] H. J. Tsai, Sh.-Y. Chou, Sh.-H. Chuang, Ch.-Ch. Chen, F.-L. Hsu, Drug. Dev. Res. 2008, 69, 514-519.
- [246] K. Ishifuku, H. Sakurai, H. Okamoto, S. Satoh, Yakugaku Zasshi 1949, 69, 417-418.
- [247] H. Fürst, M. Heltzig, W. Göbel, J. prakt. Chem. 1964, 36, 160-164.
- [248] J. Beger, B. Thomas, T. Vogel, K. Kirmse, R. Lang, J. prakt. Chem. 1991, 333, 481-488;
 W. Hückel, U. Wörffel, Chem. Ber. 1956, 89, 2098-2104.
- [249] P. Rudnick, R. D. Cooke, J. Am. Chem. Soc. 1917, 39, 633-635; (b) R. N. Keller, Inorg.
 Synth. 1946, 2, 247-250.
- [250] (a) E. Hodson, S. J. Stephen, *Polyhedron* 2004, 23, 2695-2707; (b) M. Bown, M. A. Bennett, *Acta Cryst.* 1999, *C55*, 852-854.
- [251] (a) M. J. Church, M. J. Mays, J. Inorg. Nucl. Chem. 1971, 33, 253-257; (b) H. H. Eysel, E. Guggolz, M. Kopp, M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 1983, 499, 31-43.

- [252] S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* 1985, 23, 45; S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* 1990, 28, 164.
- [253] D. M. Adams, D. M. Morris, J. Chem. Soc. A 1967, 1666-1668.

9.1 Einkristallstrukturanalyse

9.1.1 Struktur von Methyl-2,3-diazido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**19a**, Abbildung 3.7)

Summenformel	$C_{14}H_{16}N_6O_4$
Molmasse [gmol ⁻¹]	332.33
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
<i>a</i> [pm]	496.55(7)
<i>b</i> [pm]	1591.7(2)
<i>c</i> [pm]	1021.42(14)
α [°]	90.000
β[°]	102.764(2)
γ [°]	90.000
V [nm ³]	787.33(19)
Ζ	2
ρ (ber.) [gcm ⁻³]	1.402
μ [mm ⁻¹]	0.106
F(000)	348
Kristallgröße	0.50 x 0.36 x 0.07 mm
Θ-Bereich [°]	2.4 -28.0
Indexbereich	$-6 \le h \le 5$
	$-19 \le k \le 20$
	-10 ≤ ≤ 13

Anzahl gemessener Reflexe	5144
Symmetrieunabhängige Reflexe	1825 [<i>R</i> _{int} = 0.0267]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1596 / 1 / 218
<i>GOOF</i> on F ²	0.979
R1, wR2 (2σ)	0.0337, 0.0724
R1, wR2 (gesamt)	0.0396, 0.0745
Vollständigkeit bis Θ = 28.0°	97.2 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.256 und -0.194 eÅ

9.1.2 Struktur von Methyl-2-azido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-*para*nitrobenzolsulfonyl-α-D-idopyranosid (**29**_{*NO*2}, Abbildung 3.5)

Summenformel	$C_{20}H_{20}N_4O_9S$
Molmasse [gmol ⁻¹]	492.46
Temperatur [K]	153(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
<i>a</i> [pm]	806.08(9)
<i>b</i> [pm]	1138.93(12)
<i>c</i> [pm]	1242.42(14)
α [°]	90.000
β[°]	91.284(2)
γ [°]	90.000
V [nm ³]	1140.3(2)
Ζ	2

ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.434
μ [mm ⁻¹]	0.201
F(000)	512
Kristallgröße	0.38 x 0.26 x 0.22 mm
Θ-Bereich [°]	2.4 -27.0
Indexbereich	$-10 \le h \le 9$
	$-14 \leq k \leq 14$
	-14 ≤ ≤ 15
Anzahl gemessener Reflexe	7652
Symmetrieunabhängige Reflexe	4323 [<i>R</i> _{int} = 0. 0211]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3711 / 1 / 308
<i>GOOF</i> on F ²	0.940
R1, wR2 (2σ)	0.0344, 0.0684
R1, wR2 (gesamt)	0.0409, 0.0703
Flack-Parameter	-0.06(6)
Vollständigkeit bis Θ = 27.0°	97.9 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.306 und -0.266 eÅ

9.1.3 Struktur von Methyl-2-azido-3-O-(4-azidobenzolsulfonyl)-4,6-Obenzyliden- α -D-idopyranosid (**29**_{N3}, Abbildung 3.5)

Summenformel	$C_{20}H_{20}N_7O_7S$
Molmasse [gmol ⁻¹]	488.47
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)

430

<i>a</i> [pm]	819.13(12)
<i>b</i> [pm]	1067.89(16)
<i>c</i> [pm]	1271.68(19)
α [°]	90.000
β[°]	100.074(3)
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	1095.2(3)
Ζ	2
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.481
μ [mm ⁻¹]	0.204
<i>F</i> (000)	508
Kristallgröße	0.50 x 0.19 x 0.05 mm
Θ-Bereich [°]	2.5 -23.4
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$
	$-13 \le k \le 9$
	$-16 \leq \mid \leq \mid 5$
Anzahl gemessener Reflexe	7218
Symmetrieunabhängige Reflexe	3769 [<i>R</i> _{int} = 0.0477]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2600 / 1 / 308
<i>GOOF</i> on F ²	0.814
R1, wR2 (2σ)	0.0464, 0.0697
R1, wR2 (gesamt)	0.0715, 0.0751
Flack-Parameter	-0.01(9)
Vollständigkeit bis Θ = 23.4°	97.3 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.403 und -0.335 eÅ

9.1.4 Struktur von (4*R*,5*R*)-Methyl-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α D-*erythro*-hex-2-enopyranosid (**27b**, Abbildung 3.6)

Summenformel	$C_{14}H_{15}N_3O_4$
Molmasse [gmol ⁻¹]	289.29
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
<i>a</i> [pm]	826.2(6)
<i>b</i> [pm]	450.0(3)
<i>c</i> [pm]	1901.8(14)
α [°]	90.000
β[°]	95.567(11)
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	703.7(9)
Ζ	2
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.365
μ [mm ⁻¹]	0.106
F(000)	304
Kristallgröße	0.43 x 0.10 x 0.05 mm
Θ-Bereich [°]	2.6 -20.5
Indexbereich	$-9 \le h \le 9$
	$-5 \le k \le 5$
	-13 ≤ I ≤ 22
Anzahl gemessener Reflexe	3777
Symmetrieunabhängige Reflexe	1402 [<i>R</i> _{int} = 0.0381]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	900 / 1 / 191

<i>GOOF</i> on F ²	1.033
R1, wR2 (2σ)	0.0595, 0.1581
R1, wR2 (gesamt)	0.1027, 0.1898
Vollständigkeit bis Θ = 20.5°	99.8 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.169 und -0.156 eÅ

9.1.5 Struktur von Methyl-2,3-diazido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid (**30**, Abbildung 3.7)

Summenformel	$C_{14}H_{16}N_6O_4$
Molmasse [gmol ⁻¹]	332.33
Temperatur [K]	153(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [pm]	852.24(9)
<i>b</i> [pm]	969.75(10)
<i>c</i> [pm]	1946.2(2)
α[°]	90.000
β [°]	90.000
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	1608.5(3)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.372
μ [mm ⁻¹]	0.104
F(000)	696
Kristallgröße	0.50 x 0.19 x 0.07 mm
Θ-Bereich [°]	2.6 -27.5

	9 Anhang
Indexbereich	$-11 \le h \le 11$
	$-12 \leq k \leq 12$
	-24 ≤ I ≤ 25
Anzahl gemessener Reflexe	19216
Symmetrieunabhängige Reflexe	2123 [<i>R</i> _{int} = 0.0602]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1717 / 0 / 218
$GOOF$ on F^2	0.970
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0396, 0.0771
R1, wR2 (gesamt)	0.0531, 0.0811
Vollständigkeit bis Θ = 27.5°	98.9 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.255 und -0.173 eÅ

9.1.6 Struktur von [7-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)-pentamethyl- η^{5} cyclopentadienyliridium(III)tetrafluoridoborat $\cdot C_4H_{10}O$ (**71**, Abbildung 3.23)

Summenformel	$C_{24}H_{35}BCIF_4IrN_2O_4\cdot C_4H_{10}O$	
Molmasse [gmol ⁻¹]	730.02 (ohne Diethylether)	
Temperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [pm]	71.073	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)	
<i>a</i> [pm]	1262.78(15)	
<i>b</i> [pm]	1623.1(2)	
<i>c</i> [pm]	3569.5(4)	
9 Anhang		
--------------------------------------	--	--
α [°]	90.000	
β [°]	90.000	
γ [°]	90.000	
<i>V</i> [nm ³]	7315.9(15)	
Ζ	8	
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.326	
μ [mm ⁻¹]	3.768	
F(000)	2880	
Kristallgröße	0.30 x 0.10 x 0.02 mm	
Θ-Bereich [°]	2.3 -24.0	
Indexbereich	$-16 \le h \le 16$	
	$0 \le k \le 20$	
	$0 \leq \leq 45$	
Anzahl gemessener Reflexe	15963	
Symmetrieunabhängige Reflexe	15963 [<i>R</i> _{int} = 0.0000]	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	12802 / 46 / 679	
<i>GOOF</i> on F ²	1.046	
R1, wR2 (2σ)	0.0513, 0.1122	
R1, wR2 (gesamt)	0.0706, 0.1186	
Flack-Parameter	0.040(8)	
Vollständigkeit bis Θ = 24.0°	99.9 %	
Größtes diff. Peak und Loch	1.816 und -1.936 eÅ	

Die Zelle enthält 2 Moleküle Diethylether, die als diffuser Beitrag zur Gesamtelektronendichte mit Squeeze/Platon behandelt wurden.^[231k]

9.1.7 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)-pentamethyl- η^{5} cyclopentadienylrhodium(III)tetrafluoridoborat $\cdot C_4H_{10}O$ (**72**, Abbildung 3.23)

Summenformel	$C_{24}H_{35}BCIF_4RhN_2O_4\cdot C_4H_{10}O$
Molmasse [gmol ⁻¹]	640.71 (ohne Diethylether)
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [pm]	1256.26(2)
<i>b</i> [pm]	1619.79(3)
<i>c</i> [pm]	3552.25(7)
α [°]	90.000
β[°]	90.000
γ [°]	90.000
V [nm ³]	7228.4(2)
Ζ	8
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.177
μ [mm ⁻¹]	0.592
F(000)	2624
Kristallgröße	0.31 x 0.26 x 0.07 mm
Θ-Bereich [°]	2.3 -24.9
Indexbereich	$-16 \le h \le 16$
	$0 \le k \le 20$
	$0 \leq I \leq 45$
Anzahl gemessener Reflexe	25096

9	An	ha	ng
---	----	----	----

Symmetrieunabhängige Reflexe	25096 [<i>R</i> _{int} = 0.0000]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	20648 / 28 / 679
<i>GOOF</i> on F ²	1.073
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0556, 0.1471
R1, wR2 (gesamt)	0.0698, 0.1554
Flack-Parameter	0.01(2)
Vollständigkeit bis Θ = 24.0°	99.9 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.843 und -0.959 eÅ

Die Zelle enthält 2 Moleküle Diethylether, die als diffuser Beitrag zur Gesamtelektronendichte mit Squeeze/Platon behandelt wurden.^[231k]

9.1.8 Struktur von [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)-pentamethyl- η^5 cyclopentadienylrhodium(III)-tetrafluoridoborat · C₃H₆O (**74a**, Abbildung 3.23)

Summenformel	$C_{24}H_{35}BCIF_4RhN_2O_4\cdotC_3H_6O$
Molmasse [gmol ⁻¹]	640.71 (ohne Aceton)
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [pm]	8.5697(4)
<i>b</i> [pm]	15.5205(7)
<i>c</i> [pm]	23.1856(10)
α [°]	90.000

β[°]	90.000
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	3083.8(2)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.505
μ [mm ⁻¹]	0.703
F(000)	1440
Kristallgröße	0.42 x 0.05 x 0.05 mm
Θ-Bereich [°]	1.8 -27.0
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$
	$-19 \le k \le 17$
	$-29 \leq \leq 29$
Anzahl gemessener Reflexe	35507
Symmetrieunabhängige Reflexe	6730 [<i>R</i> _{int} = 0.1405]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5757 / 6 / 378
<i>GOOF</i> on F ²	1.008
R1, wR2 (2σ)	0.0560, 0.1152
R1, wR2 (gesamt)	0.0673, 0.1199
Flack-Parameter	0.02(3)
Vollständigkeit bis Θ = 27.0°	100.8 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.44 und -1.15 eÅ

9.1.9 Struktur von [7-4-S]-Chlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid)-pentamethyl- η^5 cyclopentadienylrhodium(III)tetrafluoridoborat · CH₂Cl₂ (**75**, Abbildung 3.23)

Summenformel	$C_{24}H_{35}BCIF_4RhN_2O_4 \cdot CH_2Cl_2$
Molmasse [gmol ⁻¹]	640.71
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [pm]	1273.270(10)
<i>b</i> [pm]	1285.280(10)
<i>c</i> [pm]	2042.570(10)
α [°]	90.000
β[°]	90.000
γ [°]	90.000
V [nm ³]	3342.68(4)
Ζ	5
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.802
μ [mm ⁻¹]	1.005
F(000)	1850
Kristallgröße	0.30 x 0.28 x 0.12 mm
Θ-Bereich [°]	3.0 -37.6
Indexbereich	$-21 \le h \le 21$
	$-21 \leq k \leq 21$
	$-34 \leq \leq 34$
Anzahl gemessener Reflexe	101905

Symmetrieunabhängige Reflexe	17199 [<i>R</i> _{int} = 0.0446]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	16079 / 0 / 394
<i>GOOF</i> on F ²	1.040
R1, wR2 (2σ)	0.0292, 0.0643
R1, wR2 (gesamt)	0.0338, 0.0670
Flack-Parameter	-0.028(12)
Vollständigkeit bis Θ = 25.0°	98.5 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.850 und -0.769 eÅ

9.1.10 Struktur von [T-4-S]-η⁶-Benzolchlorido(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)ruthenium(II)tetrafluoridoborat (**76**, Abbildung 3.23)

Summenformel	$C_{20}H_{26}BCIF_4N_2O_4Ru$
Molmasse [gmol ⁻¹]	581.76
Temperatur [K]	293(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
<i>a</i> [pm]	2388.42(4)
<i>b</i> [pm]	4505.59(6)
<i>c</i> [pm]	932.400(10)
α [°]	90.000
β[°]	90.000
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	10033.8(2)

Ζ	17
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.642
μ [mm ⁻¹]	0.838
F(000)	5032
Kristallgröße	0.38 x 0.08 x 0.05 mm
Θ-Bereich [°]	2.8 -27.0
Indexbereich	$-30 \le h \le 30$
	$-57 \leq k \leq 57$
	-11 ≤ I ≤ 11
Anzahl gemessener Reflexe	137657
Symmetrieunabhängige Reflexe	21852 [<i>R</i> _{int} = 0.0771]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	19981 / 0 / 1247
<i>GOOF</i> on F ²	1.219
R1, wR2 (2σ)	0.0924, 0.1924
R1, wR2 (gesamt)	0.0999, 0.1962
Flack-Parameter	0.05(5)
Vollständigkeit bis Θ = 27.0°	99.7 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.003 und -1.475 eÅ

9.1.11 Struktur von *cis*-Dibromido{(*S*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}palladium(II) (**97**)

Summenformel	$C_{20}H_{16}Br_2N_2Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	550.58
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [pm]	1936.6(2)
<i>b</i> [pm]	753.62(8)
<i>c</i> [pm]	1277.37(13)
α [°]	90.000
β[°]	97.8540(10)
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	1846.8(3)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.980
μ [mm ⁻¹]	5.337
F(000)	1064
Kristallgröße	0.30 x 0.06 x 0.02 mm
Θ-Bereich [°]	2.5 - 28.2
Indexbereich	$-24 \le h \le 20$
	$-9 \le k \le 9$
	$-16 \leq \mid \leq \mid 14$
Anzahl gemessener Reflexe	6310
Symmetrieunabhängige Reflexe	3890 [<i>R</i> _{int} = 0.0250]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3602 / 1 / 226
<i>GOOF</i> on F ²	0.752
R1, wR2 (2σ)	0.0240, 0.0523
R1, wR2 (gesamt)	0.0269, 0.0539
Flack-Parameter	0.009(7)
Vollständigkeit bis Θ = 28.2°	96.5 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.802 und -0.621 eÅ



9.1.12 Struktur von *cis*-Dibromido{(*R*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}palladium(II) (**98**)

Summenformel	$C_{20}H_{16}Br_2N_2Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	550.58
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [pm]	1933.63(7)
<i>b</i> [pm]	753.75(3)
<i>c</i> [pm]	1276.58(5)
α [°]	90.000
β[°]	97.8410(10)
γ [°]	90.000
V [nm ³]	1843.19(12)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.984

μ [mm ⁻¹]	5.347
F(000)	1064
Kristallgröße	0.30 x 0.07 x 0.02 mm
Θ-Bereich [°]	2.5 - 32.5
Indexbereich	$-27 \le h \le 27$
	$-10 \le k \le 10$
	$-18 \leq \leq 18$
Anzahl gemessener Reflexe	20789
Symmetrieunabhängige Reflexe	5415 [<i>R</i> _{int} = 0.0289]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	5081/1/226
<i>GOOF</i> on F ²	0.898
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0194, 0.0370
R1, wR2 (gesamt)	0.0222, 0.0378
Flack-Parameter	0.024(4)
Vollständigkeit bis Θ = 32.5°	98.9 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.431 und -0.472 eÅ



9.1.13 Struktur von *cis*-Dichlorido{(*S*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}palladium(II) (**99**)

Summenformel	$C_{20}H_{16}CI_2N_2Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	461.68
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [pm]	1932.8(3)
<i>b</i> [pm]	744.78(13)
<i>c</i> [pm]	1257.7(2)
α [°]	90.000
β[°]	97.270(2)
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	1796.0(5)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.707
μ [mm ⁻¹]	1.335
F(000)	920
Kristallgröße	0.41 x 0.22 x 0.02 mm
Θ-Bereich [°]	2.5 - 28.1
Indexbereich	$-24 \le h \le 24$
	$-9 \le k \le 9$
	$-16 \leq \mid \leq \mid 16$
Anzahl gemessener Reflexe	9675
Symmetrieunabhängige Reflexe	3953 [<i>R</i> _{int} = 0.0234]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²

Daten / Restraints / Parameter	3786 / 1 / 226
<i>GOOF</i> on F ²	1.074
R1, wR2 (2σ)	0.0219, 0.0512
R1, wR2 (gesamt)	0.0238, 0.0525
Flack-Parameter	-0.01(2)
Vollständigkeit bis Θ = 28.1°	98.2 %
Größtes diff. Peak und Loch	0.646 und -0.381 eÅ



9.1.14 Struktur von *cis*-Dichlorido{(*R*)-2,2'-diamino-1,1'binaphthalin}palladium(II) (**100**)

Summenformel	$C_{20}H_{16}Cl_2N_2Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	461.68
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2

	9 Anhang
<i>a</i> [pm]	1935.8(14)
<i>b</i> [pm]	746.0(5)
<i>c</i> [pm]	1262.6(9)
α [°]	90.000
β[°]	97.421(10)
γ [°]	90.000
V [nm ³]	1808(2)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.696
μ [mm ⁻¹]	1.326
F(000)	920
Kristallgröße	0.34 x 0.14 x 0.02 mm
Θ-Bereich [°]	2.9 - 23.6
Indexbereich	$-17 \le h \le 22$
	$-8 \le k \le 6$
	$-14 \leq \leq 9$
Anzahl gemessener Reflexe	2331
Symmetrieunabhängige Reflexe	1674 [<i>R</i> _{int} = 0.0436]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	1351 / 19 / 226
<i>GOOF</i> on F ²	1.022
R1, wR2 (2σ)	0.0600, 0.1526
R1, wR2 (gesamt)	0.0788, 0.1665
Flack-Parameter	-0.12(12)
Vollständigkeit bis Θ = 23.6°	76.3 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.630 und -1.379 eÅ



9.1.15 Struktur von *cis*-Dibromido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)palladium(II) · ²/₃ CH₂Cl₂
(103, Abbildungen 3.53 und 3.54)

Summenformel	$C_{14.75}H_{21.5}Br_2Cl_{1.5}N_2O_4Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	610.23
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	P4(3)2(1)2
<i>a</i> [pm]	1576.790(10)
<i>b</i> [pm]	1576.790(10)
<i>c</i> [pm]	3272.15(5)
α [°]	90.000
β[°]	90.000
γ [°]	90.000
V [nm ³]	8135.44(14)
Ζ	16

ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.993
μ [mm ⁻¹]	5.060
F(000)	4760
Kristallgröße	0.34 x 0.14 x 0.02 mm
Θ-Bereich [°]	2.2 - 30.45
Indexbereich	$-23 \le h \le 23$
	$-23 \le k \le 23$
	$-48 \leq I \leq 48$
Anzahl gemessener Reflexe	217705
Symmetrieunabhängige Reflexe	14551 [<i>R</i> _{int} = 0.0442]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	13223 / 6 / 492
<i>GOOF</i> on F ²	1.045
R1, wR2 (2σ)	0.0298, 0.0642
R1, wR2 (gesamt)	0.0362, 0.0666
Flack-Parameter	0.012(4)
Vollständigkeit bis Θ = 30.5°	99.3 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.502 und -1.046 eÅ

Eines der beiden cokristallisierten Moleküle Dichlormethan weist eine dreifache Fehlordnung auf.

9.1.16 Struktur von η³-Allyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)palladium(II)tetrafluoridoborat
 (108, Abbildung 3.61)

Summenformel	$C_{17}H_{25}BF_4N_2O_4Pd$
Molmasse [gmol ⁻¹]	514.62
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2
<i>a</i> [pm]	1881.59(3)
<i>b</i> [pm]	862.420(10)
<i>c</i> [pm]	1246.86(2)
α [°]	90.000
β[°]	95.54
γ [°]	90.000
<i>V</i> [nm ³]	2013.87(5)
Ζ	4
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.697
μ [mm ⁻¹]	0.984
F(000)	1040
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.10 mm
Θ-Bereich [°]	2.2 - 33.1
Indexbereich	$-26 \le h \le 26$
	$-12 \le k \le 12$
	$-17 \leq \mid \leq 17$
Anzahl gemessener Reflexe	22770
Symmetrieunabhängige Reflexe	5752 [<i>R</i> _{int} = 0.0303]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²

Daten / Restraints / Parameter	5557 / 28 / 277
<i>GOOF</i> on F ²	1.176
R1, wR2 (2σ)	0.0435, 0.0976
R1, wR2 (gesamt)	0.0446, 0.0986
Flack-Parameter	0.02(3)
Vollständigkeit bis Θ = 33.1°	99.7 %
Größtes diff. Peak und Loch	2.290 und -1.332 eÅ

Der Allylligand ist zu einem geringen Prozentsatz fehlgeordnet. Dieses hat zur Folge, dass sich die C-C-Abstände der Allylgruppe stark unterscheiden. Daher können die Strukturdaten der Allylgruppe nicht diskutiert werden. Eines der Anionenmoleküle Tetrafluoridoborat ist fehlgeordnet.

> 9.1.17 Struktur von [SP-4-2]-Chlorido-η²-cycloocten(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)platin(II)tetrafluoridoborat ([SP-4-2]-111, Abbildung 3.70)

Summenformel	$C_{22}H_{34}BCIF_4N_2O_4Pt$
Molmasse [gmol ⁻¹]	707.85
Temperatur [K]	153(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
<i>a</i> [pm]	1261.26(2)
<i>b</i> [pm]	900.140(10)
<i>c</i> [pm]	1377.10(4)
α [°]	90.000
β[°]	111.675(2)

γ[°]	90.000
V [nm ³]	1452.89(5)
Ζ	2
ρ (ber.) [gcm ⁻³]	1.618
μ [mm ⁻¹]	4.974
F(000)	696
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.03 mm
Θ -Bereich [°]	3.0 - 30.0
Indexbereich	$-17 \le h \le 16$
	$-12 \leq k \leq 12$
	$0 \le I \le 19$
Anzahl gemessener Reflexe	7990
Symmetrieunabhängige Reflexe	7990 [<i>R</i> _{int} = 0.0000]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	6352 / 1 / 323
<i>GOOF</i> on F ²	1.049
R1, wR2 (2σ)	0.0372, 0.0946
R1, wR2 (gesamt)	0.0525, 0.1004
Flack-Parameter	-0.016(9)
Vollständigkeit bis Θ = 30.0°	96.9 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.084 und -0.578 eÅ

Das [*SP*-4-2]-**111** kristallisiert in zwei Lagen im Verhältnis 1:1 in der Raumgruppe *P*2(1), wobei nur die beiden Lagen der Pt-Cl-Einheit identifiziert werden konnten. Entsprechend liegt bei den organischen Liganden eine Fehlordnung vor, die nicht berücksichtigt wurde. Dies ist auch an den Schwingungsellipsoiden der Ligandenatome erkennbar. Daher konnten die Strukturdaten der Liganden nicht diskutiert werden.

 9.1.18 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchloridoη⁵-cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3dideoxy-α-D-gulopyranosid)wolfram(II)hexafluoridophosphat - Isomer a (114a, Abbildung 3.82)

Summenformel	$C_{21}H_{25}F_6N_2O_6PW$
Molmasse [gmol ⁻¹]	730.24
Temperatur [K]	100(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)
<i>a</i> [pm]	1024.66(6)
<i>b</i> [pm]	1029.73(6)
<i>c</i> [pm]	1192.39(6)
α [°]	90.000
β[°]	98.1410(10)
γ [°]	90.000
V [nm ³]	1245.44(12)
Ζ	2
ho (ber.) [gcm ⁻³]	1.979
μ [mm ⁻¹]	4.789
F(000)	724
Kristallgröße	0.22 x 0.22 x 0.06 mm
Θ-Bereich [°]	2.4 - 32.8
Indexbereich	$-10 \le h \le 10$
	$-10 \le k \le 10$
	-12 ≤ I ≤ 12
Anzahl gemessener Reflexe	9224

Symmetrieunabhängige Reflexe	2651 [<i>R</i> _{int} = 0.0514]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	2606 / 26 / 288
<i>GOOF</i> on F ²	1.143
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (2σ)	0.0391, 0.0895
R1, wR2 (gesamt)	0.0396, 0.0897
Flack-Parameter	0.122(18)
Vollständigkeit bis Θ = 32.8°	21.0 %
Größtes diff. Peak und Loch	1.859 und -1.148 eÅ

Aufgrund technischer Probleme mit dem Detektor des Diffraktometers sind die Intensitäten der Reflexe und damit der Datensatz fehlerhaft und die Strukturdaten daher nicht diskutabel. Lediglich die inneren Reflexe konnten zur Verfeinerung benutzt werden. Die C-Atome des Cyclopentadienylliganden wurden mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert, da hier eine Rotationsfehlordnung vorliegt.

- 9.2 DFT-Rechnungen
 - 9.2.1 Struktur von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid (**10**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diaminohexopyranosids **10** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



л	n
4	υ

Coordinates from ORCA-job GluBP86\Glu

С	-0.013310	-0.313094	1.219134
Н	-0.161169	-1.295475	1.698576
0	-0.012502	-0.450264	-0.214352
С	1.029076	-1.320022	-0.670230
Н	0.961263	-1.254896	-1.772207
С	2.431009	-0.876612	-0.191337
Н	2.638592	0.093974	-0.669647
С	2.474408	-0.631309	1.332537
Н	2.315356	-1.603546	1.844326
С	1.312263	0.278815	1.696880
Н	1.468236	1.262379	1.207820
С	-1.146899	0.619440	1.632602
Н	-1.053205	1.582967	1.095632
Н	-2.132489	0.189186	1.415597
0	1.249138	0.468364	3.124346
0	-1.087767	0.821271	3.053435
С	0.172580	1.351346	3.449513
Н	0.336050	2.301081	2.890764
С	0.177141	1.600870	4.941076
С	0.230476	2.144512	7.694658

С	-1.009986	1.598310	5.683832
С	1.391229	1.882236	5.584496
С	1.417200	2.151925	6.954367
С	-0.980865	1.867106	7.055779
Н	-1.952441	1.377860	5.183908
Н	2.317061	1.880313	5.007789
Н	2.368167	2.366575	7.446173
Н	-1.911214	1.858050	7.627400
Н	0.250667	2.355861	8.765721
0	0.838092	-2.662249	-0.253529
Н	-1.236530	-2.785760	-0.577675
С	-0.299540	-3.292775	-0.853454
Н	-0.210855	-3.303998	-1.954512
Н	-0.319378	-4.323724	-0.482160
Ν	3.509825	-1.797106	-0.566569
Н	3.198050	-2.759214	-0.405389
Н	3.731792	-1.711565	-1.560853
Ν	3.752048	0.003903	1.659995
Н	3.873433	0.027666	2.675234
Н	4.497000	-0.580401	1.266324

B3LYP (Abbildung 3.2; xyz):

40

Coordinates from ORCA-job GluB3LYP\Glu

С	-0.010296	-0.295499	1.213342
Н	-0.167976	-1.262829	1.698229
0	0.000628	-0.448143	-0.207589
С	1.026708	-1.321643	-0.659971
Н	0.966880	-1.260372	-1.752456
С	2.427946	-0.887297	-0.181606
Н	2.642165	0.068927	-0.664591
С	2.468913	-0.630155	1.336574
Н	2.308677	-1.587783	1.853675
С	1.314034	0.288053	1.690732
Н	1.478264	1.256709	1.197743
С	-1.134875	0.645391	1.616067
Н	-1.042091	1.593822	1.072126
Н	-2.114485	0.219414	1.407624
0	1.244089	0.489761	3.105419
0	-1.069494	0.861660	3.026062
С	0.182297	1.373306	3.436483
Н	0.356805	2.321944	2.901450
С	0.182631	1.603945	4.928698
С	0.234792	2.106805	7.676992

С	-0.991799	1.545698	5.675515
С	1.383530	1.920460	5.565945
С	1.409545	2.169858	6.932619
С	-0.963370	1.794557	7.044955
Н	-1.922281	1.300060	5.184332
Н	2.298773	1.961968	4.989718
Н	2.347711	2.411517	7.417432
Н	-1.881502	1.742490	7.617685
Н	0.254458	2.301175	8.742548
0	0.817634	-2.650354	-0.243186
Н	-1.242706	-2.775252	-0.564794
С	-0.313816	-3.282480	-0.832663
Н	-0.225287	-3.305670	-1.924516
Н	-0.336979	-4.302063	-0.454476
Ν	3.491215	-1.817646	-0.552729
Н	3.188212	-2.770949	-0.382280
Н	3.725732	-1.738151	-1.535487
Ν	3.741715	-0.001048	1.671018
Н	3.842765	0.063602	2.677875
Н	4.492836	-0.581788	1.311487

9.2.2 Struktur von Methyl-2,3-diazido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**19a**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diazidohexopyranosids **19a** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



•	\mathbf{n}
4	
-	v

Coordinates from ORCA-job DAzMan\DAzMan

Н	-0.139731	0.363741	-0.141588
С	-0.137511	0.406933	0.960881
0	-0.313856	-0.956256	1.361987
С	-0.397133	-1.083798	2.792655
Н	0.508432	-0.672033	3.267795
С	-1.617530	-0.330892	3.336688
Н	-2.537097	-0.762888	2.897677
0	1.056201	0.982176	1.442537
С	2.241309	0.410861	0.865217
Н	3.087464	0.964245	1.286115
Н	2.237883	0.527217	-0.232014
Н	2.339001	-0.656560	1.113065
С	-0.533714	-2.552234	3.182635
Н	0.357384	-3.130921	2.910839
С	-1.515144	1.148511	2.976756
Н	-0.624968	1.562924	3.480211
С	-1.294702	1.310155	1.451680
Н	-1.008815	2.350715	1.261395
Ν	-2.503829	1.126987	0.629881
Ν	-2.723154	1.915150	3.350328

0	-1.657566	-0.490353	4.759335
С	-1.773894	-1.884517	5.085544
Ν	-2.820453	2.271161	4.529931
Ν	-3.035659	0.016940	0.521405
Ν	-3.669411	-0.913130	0.296362
Ν	-3.056418	2.689752	5.570886
Н	-1.415187	-2.997611	2.683951
Н	-2.686389	-2.267561	4.575895
0	-0.657244	-2.629458	4.611694
С	-1.883730	-2.038999	6.584814
С	-2.179124	-2.371783	9.355356
С	-1.403145	-3.196655	7.212384
С	-2.516941	-1.050582	7.351386
С	-2.660959	-1.217585	8.731050
С	-1.549787	-3.359538	8.592410
Н	-0.904681	-3.961930	6.617940
Н	-2.885424	-0.144783	6.870125
Н	-3.149640	-0.438903	9.319699
Н	-1.167818	-4.262424	9.072980
Н	-2.293544	-2.500879	10.433429

B3LYP (xyz):



40								
Соо	rdinates from	ORCA-job D	AzMan\DAzMar	1				
Н	-0.132278	0.361458	-0.119886		0	-1.678997	-0.508842	4.740876
С	-0.134962	0.400941	0.972602		С	-1.790717	-1.889489	5.078913
0	-0.312712	-0.951603	1.375823		Ν	-2.826245	2.241587	4.519476
С	-0.406068	-1.090870	2.794216		Ν	-3.039356	0.044601	0.519568
Н	0.487656	-0.685509	3.274940		Ν	-3.670350	-0.873054	0.318680
С	-1.627029	-0.342748	3.328871		Ν	-3.039164	2.640395	5.555379
Н	-2.534688	-0.768638	2.885254		Н	-1.404502	-3.004371	2.673207
0	1.052762	0.964084	1.455758		Н	-2.701030	-2.275429	4.591378
С	2.241111	0.410979	0.889445		0	-0.685461	-2.629693	4.599249
Н	3.074461	0.958426	1.322202		С	-1.886576	-2.034254	6.578079
Н	2.249640	0.539773	-0.197467		С	-2.158238	-2.349894	9.340384
Н	2.341134	-0.650417	1.123454		С	-1.406298	-3.183718	7.205389
С	-0.541662	-2.555598	3.180207		С	-2.507616	-1.045422	7.341462
Н	0.349381	-3.124800	2.923507		С	-2.640064	-1.203644	8.716757
С	-1.526134	1.134525	2.973956		С	-1.541048	-3.338380	8.581003
Н	-0.649232	1.545728	3.482980		Н	-0.918065	-3.948206	6.617526
С	-1.289957	1.303659	1.455321		Н	-2.875925	-0.147977	6.864254
Н	-0.996867	2.334386	1.276923		Н	-3.118140	-0.426696	9.300618
Ν	-2.485722	1.136329	0.615369		Н	-1.160249	-4.232603	9.059329
Ν	-2.734817	1.891816	3.344623		Н	-2.262497	-2.471635	10.411687

9.2.3 Struktur von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dmannopyranosid (**20**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diaminohexopyranosids **20** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (B3LYP: VeryTightSCF; BP86: ExtremeSCF; SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (B3LYP: Grid6; BP86: Grid7; NoFinalGrid) wurden keine imaginären Mode gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



40

Coordinates from ORCA-job MAnBP86\Man

		J	
С	0.017048	-0.122762	1.144066
Н	-0.314151	-1.067820	1.606606
0	0.076680	-0.261879	-0.286766
С	0.987854	-1.306642	-0.687336
Н	0.979394	-1.246950	-1.789152
С	2.408191	-1.053317	-0.161360
С	2.400462	-0.842778	1.384926
Н	2.044993	-1.779846	1.854994
С	1.391190	0.244352	1.707512
Н	1.723672	1.197958	1.248318
С	-0.966751	0.983133	1.509373
Н	-0.686095	1.920958	0.992108
Н	-1.996703	0.725265	1.233893
0	1.284392	0.435124	3.132500
0	-0.954709	1.167395	2.935856
С	0.350397	1.486630	3.416663
Н	0.702043	2.408399	2.904712
С	0.287432	1.688446	4.907187
С	0.193305	2.058495	7.684035
С	-0.220809	0.678203	5.735882

0.746169	2.881463	5.476587
0.700265	3.067810	6.861612
-0.267229	0.863787	7.118348
-0.581223	-0.248656	5.288459
1.141564	3.671348	4.833092
1.059160	4.002155	7.297395
-0.665151	0.074496	7.759245
0.155416	2.201850	8.765736
0.575551	-2.583630	-0.248676
-1.486570	-2.390673	-0.631098
-0.630244	-3.037846	-0.875500
-0.514246	-3.076404	-1.972921
-0.817085	-4.048987	-0.496592
3.741742	-0.440441	1.834509
3.678748	-0.087851	2.793837
4.359177	-1.257043	1.863290
2.991593	-1.965336	-0.370421
3.000614	0.046417	-0.928791
2.334566	0.823298	-0.985312
3.805354	0.392877	-0.393817
	0.746169 0.700265 -0.267229 -0.581223 1.141564 1.059160 -0.665151 0.155416 0.575551 -1.486570 -0.630244 -0.514246 -0.817085 3.741742 3.678748 4.359177 2.991593 3.000614 2.334566 3.805354	0.7461692.8814630.7002653.067810-0.2672290.863787-0.581223-0.2486561.1415643.6713481.0591604.002155-0.6651510.0744960.1554162.2018500.575551-2.583630-1.486570-2.390673-0.630244-3.037846-0.514246-3.076404-0.817085-4.0489873.741742-0.4404413.678748-0.0878514.359177-1.2570432.991593-1.9653363.0006140.0464172.3345660.8232983.8053540.392877

B3LYP (Abbildung 3.2; xyz):

40							
Соо	rdinates from	orca-job M	IAnB3LYP\Ma	1			
С	0.016153	-0.120952	1.150046	C	0.820881	2.828584	5.483681
Н	-0.300321	-1.054569	1.623170	C	0.785573	3.000207	6.864602
0	0.074191	-0.280392	-0.267965	C	-0.349453	0.888115	7.089192
С	0.988461	-1.305855	-0.671297	Н	-0.74364	5 -0.164405	5.256635
Н	0.977420	-1.254265	-1.763242	Н	1.276879	3.587658	4.858175
С	2.405758	-1.034219	-0.155007	Н	1.212376	5 3.890950	7.309090
С	2.401127	-0.810589	1.384265	Н	-0.80822	5 0.131110	7.713634
Н	2.058692	-1.739671	1.857085	Н	0.169500	2.160869	8.743851
С	1.384501	0.266958	1.702933	0	0.591412	2 -2.576474	-0.228667
Н	1.702867	1.210506	1.238692	Н	-1.460093	1 -2.435512	-0.608626
С	-0.977560	0.972181	1.508611	C	-0.597931	-3.064084	-0.841639
Н	-0.722303	1.899753	0.980519	Н	-0.48341	5 -3.118818	-1.929568
Н	-1.997440	0.695313	1.248948	Н	-0.764222	2 -4.064901	-0.449648
0	1.275981	0.468538	3.115701	N	3.734593	3 -0.403959	1.834055
0	-0.951936	1.172890	2.923873	Н	3.679775	-0.062061	2.788198
С	0.337587	1.499668	3.409846	Н	4.362278	3 -1.202114	1.841974
Н	0.678072	2.422801	2.916184	Н	2.991857	7 -1.934586	-0.357243
С	0.273959	1.689090	4.900142	Ν	2.981654	4 0.058152	-0.935774
С	0.200065	2.029496	7.669014	Н	2.325332	0.829166	-1.007572
С	-0.312875	0.717621	5.711284	Н	3.798473	3 0.408806	-0.444155

9.2.4 Struktur von Methyl-2,3-diazido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid (**27a**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diazidohexopyranosids **27a** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



40

Coordinates from ORCA-job GulN3BP86\GulN3

н	-0.155309	0.623516	-0.157661
C	0.051622	0.541604	0.926334
0	-0.473253	-0.739522	1.259750
c	-0.468136	-1.055148	2.668030
H	0.569434	-1.115501	3.040422
С	-0.712825	1.642723	1.689801
C	-1.232979	-0.011910	3.495168
Н	-1.067403	-0.228688	4.568627
С	-0.743572	1.413520	3.212244
Н	2.054760	0.161778	-0.769287
С	2.241868	-0.109241	0.284340
н	3.283290	0.118228	0.535734
н	2.057524	-1.186117	0.416511
0	1.430600	0.678625	1.168283
С	-1.154051	-2.407742	2.823996
н	-0.759602	-3.127577	2.096902
н	-0.959571	-2.789361	3.845725
0	-2.634883	-0.048542	3.197815
0	-2.565457	-2.326506	2.586897
С	-3.175217	-1.362680	3.428981

Н	-2.972938	-1.626691	4.490920
С	-4.655212	-1.320991	3.156773
С	-7.409031	-1.182582	2.660175
С	-5.133434	-1.327640	1.839276
С	-5.561114	-1.245659	4.220939
С	-6.935274	-1.175612	3.974884
С	-6.506035	-1.259689	1.593804
Н	-4.423330	-1.396624	1.014733
Н	-5.190479	-1.241374	5.249056
Н	-7.635746	-1.118988	4.810171
Н	-6.874564	-1.268187	0.566161
Н	-8.482048	-1.130303	2.465594
Н	-1.464957	2.123551	3.650506
Н	-1.762575	1.563623	1.358457
Ν	-0.231668	3.017291	1.453632
Ν	0.561500	1.523716	3.891979
Ν	0.167359	3.319345	0.326660
Ν	1.097807	2.632914	3.977438
Ν	0.568373	3.752478	-0.657287
Ν	1.723522	3.572962	4.172517

B3LYP (Abbildung 3.6; xyz):

40

Coordinates from ORCA-job GulN3B3LYP\GulN3

Н	-0.202253	0.625637	-0.135836	Н	-2.980448	-1.643967	4.489793
С	0.027242	0.540654	0.933112	С	-4.638090	-1.319293	3.151832
0	-0.476812	-0.733748	1.276933	С	-7.374120	-1.155249	2.633874
С	-0.460969	-1.062584	2.672321	С	-5.105452	-1.350984	1.838200
н	0.570464	-1.127671	3.031219	С	-5.546522	-1.206647	4.201077
С	-0.722350	1.636039	1.712084	С	-6.911668	-1.123749	3.944761
С	-1.217858	-0.027548	3.509991	С	-6.468582	-1.270018	1.581908
н	-1.045894	-0.245367	4.571385	Н	-4.397917	-1.449304	1.026002
С	-0.736693	1.396219	3.229385	н	-5.188107	-1.182840	5.224052
н	2.006200	0.168310	-0.791456	н	-7.611302	-1.038032	4.767072
С	2.205866	-0.098426	0.251790	Н	-6.826679	-1.297989	0.559974
н	3.241415	0.133541	0.487387	Н	-8.436455	-1.093321	2.431448
Н	2.032502	-1.168104	0.385188	н	-1.449076	2.096085	3.675034
0	1.403135	0.677745	1.139055	Н	-1.766243	1.567512	1.392455
С	-1.145179	-2.412820	2.820612	Ν	-0.236780	3.006647	1.481592
Н	-0.761183	-3.117828	2.086560	Ν	0.573364	1.509507	3.891435
н	-0.943200	-2.805657	3.826186	Ν	0.145236	3.305892	0.355759
0	-2.613235	-0.071012	3.224404	Ν	1.069060	2.625972	4.017477
0	-2.549762	-2.324209	2.601487	Ν	0.526726	3.714207	-0.627927
С	-3.162787	-1.371204	3.437639	Ν	1.641413	3.576603	4.229733

9.2.5 Struktur von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dgulopyranosid (**28**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diaminohexopyranosids **28** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



40

Coordinates from ORCA-job GulBP86\Gul

Н	-0.043101	0.726314	-0.075129
С	0.078988	0.560796	1.007581
0	-0.475298	-0.735506	1.236132
С	-0.496898	-1.130721	2.619636
Н	0.537785	-1.263392	2.990067
С	-0.671838	1.650847	1.786278
С	-1.214510	-0.108312	3.513144
Н	-1.045792	-0.403156	4.571970
С	-0.703027	1.333927	3.302914
Н	2.220756	0.321591	-0.578786
С	2.301086	-0.099780	0.437841
Н	3.330888	0.019521	0.794547
Н	2.046295	-1.170770	0.403438
0	1.461103	0.615706	1.350922
С	-1.219330	-2.471638	2.697917
Н	-0.853990	-3.150605	1.917640
Н	-1.020064	-2.926390	3.689200
0	-2.630576	-0.108838	3.246973
0	-2.630953	-2.342677	2.492385
С	-3.197276	-1.414106	3.406244

Н	-2.985632	-1.756419	4.444957
С	-4.680908	-1.323289	3.163236
С	-7.438840	-1.100723	2.716791
С	-5.171556	-1.149141	1.861702
С	-5.576985	-1.385097	4.236139
С	-6.953120	-1.273741	4.015630
С	-6.545542	-1.039593	1.640996
Н	-4.468588	-1.109646	1.029048
Н	-5.196797	-1.521655	5.251764
Н	-7.645723	-1.324811	4.858034
Н	-6.923128	-0.906512	0.625141
Н	-8.513218	-1.015354	2.541538
Н	-1.449538	1.998906	3.769444
Н	-1.709324	1.583304	1.427497
Ν	-0.146984	2.966085	1.422276
Н	-0.817705	3.686820	1.703270
Н	0.701698	3.133920	1.971864
Ν	0.594057	1.625678	3.916617
Н	0.571288	1.463504	4.925588
н	1.333293	1.052941	3.501549

B3LYP (Abbildung 3.2; xyz):

40

Coordinates from ORCA-job GulB3LYP\Gul

Н	-0.081969	0.729079	-0.047183	Н	-3.002904	-1.784706	4.436620
С	0.058400	0.555478	1.021825	С	-4.671775	-1.320483	3.155065
0	-0.481299	-0.735337	1.253494	С	-7.411005	-1.053160	2.695376
С	-0.496169	-1.149088	2.621558	С	-5.156204	-1.207621	1.852015
н	0.531070	-1.290329	2.978641	С	-5.565267	-1.299054	4.222552
С	-0.684434	1.632488	1.817205	С	-6.931847	-1.165118	3.995741
С	-1.204409	-0.137506	3.529182	С	-6.520391	-1.075496	1.624597
Н	-1.028802	-0.436216	4.574465	н	-4.459923	-1.232935	1.024655
С	-0.699159	1.304062	3.327726	н	-5.193725	-1.387307	5.237364
н	2.190229	0.375111	-0.584862	Н	-7.619601	-1.151383	4.832481
С	2.275028	-0.069438	0.411707	н	-6.891155	-0.990690	0.610253
Н	3.297785	0.045516	0.764961	н	-8.474375	-0.951038	2.515358
Н	2.030212	-1.132492	0.349619	Н	-1.437363	1.957428	3.801405
0	1.435974	0.609317	1.340027	н	-1.717538	1.567304	1.473421
С	-1.221824	-2.484876	2.685748	Ν	-0.172984	2.947974	1.458788
Н	-0.868507	-3.145995	1.897035	н	-0.829621	3.664639	1.750131
Н	-1.018016	-2.955274	3.657831	н	0.690270	3.117864	1.964844
0	-2.612656	-0.139473	3.274558	Ν	0.594404	1.590537	3.939199
0	-2.625503	-2.343921	2.498095	н	0.579318	1.434682	4.940198
С	-3.193029	-1.429742	3.409637	Н	1.339762	1.045207	3.522661

9.2.6 Struktur von Methyl-2,3-diazido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid (**30**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diazidohexopyranosids **30** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (SlowConv; BP86: VeryTightSCF; B3LYP: ExtremeSCF) sowie eines großen Integrationsgitters (NoFinalGrid; BP86: Grid6; B3LYP: Grid7) wurden keine imaginären Moden gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



40

Coordinates from ORCA-job DAzTal\DAzTal

С	-2.037034	-1.269118	2.157637
С	-3.208304	-2.257584	1.927631
Н	-3.905810	-1.719071	1.269481
С	-2.549180	-0.037922	2.934046
Н	-1.700405	0.580029	3.276429
С	-3.997594	-2.559894	3.205118
Н	-4.943250	-3.065412	2.919113
С	-4.362730	-1.254278	3.936788
Н	-5.125200	-0.716179	3.344513
0	-3.216753	-0.401236	4.137569
0	-3.367197	0.691025	2.038607
Н	-1.704222	-0.929552	1.168706
С	-4.945640	-1.588234	5.307366
Н	-5.975700	-1.971076	5.163132
Н	-4.988520	-0.688543	5.933379
0	-3.237794	-3.427974	4.052120
0	-4.163082	-2.547124	6.024630
С	-3.970367	-3.724444	5.257256
Н	-4.962331	-4.125994	4.951791
С	-3.213912	-4.744936	6.063271

С	-1.805399	-6.677636	7.521994
С	-3.598205	-6.090396	6.008321
С	-2.120089	-4.368439	6.854109
С	-1.419946	-5.334033	7.579979
С	-2.895898	-7.055973	6.733935
Н	-4.450908	-6.386329	5.391920
Н	-1.821044	-3.321606	6.893928
Н	-0.566766	-5.036208	8.192392
Н	-3.201296	-8.102826	6.684845
Н	-1.254770	-7.429883	8.090386
С	-3.710358	1.999838	2.519041
Н	-4.287143	1.951812	3.455147
Н	-4.318132	2.467763	1.736989
Н	-2.804140	2.606479	2.687398
Ν	-2.845896	-3.446108	1.147139
Ν	-0.839357	-1.878642	2.756618
Ν	-0.659340	-1.856802	3.979295
Ν	-2.046018	-4.275524	1.610088
Ν	-0.302558	-1.910055	5.066298
Ν	-1.348530	-5.154383	1.834909

B3LYP (xyz):



40 Cov

Coo	rdinates from	ORCA-job DA	\zTalB3LYP\DAzTal
С	-2.057076	-1.307177	2.161558
С	-3.244668	-2.270277	1.937703
Н	-3.927078	-1.727612	1.283325
С	-2.540832	-0.068665	2.934410
Н	-1.685273	0.525214	3.270530
С	-4.034072	-2.553250	3.215329
Н	-4.978513	-3.041418	2.935860
С	-4.370778	-1.244972	3.946655
Н	-5.125191	-0.699638	3.369309
0	-3.215258	-0.417048	4.127755
0	-3.340950	0.675899	2.051505
Н	-1.724945	-0.976896	1.179831
С	-4.939620	-1.565083	5.322293
Н	-5.969447	-1.927238	5.198989
Н	-4.956621	-0.669914	5.940554
0	-3.288192	-3.424773	4.057842
0	-4.166003	-2.530739	6.022445
С	-3.986261	-3.708539	5.272783
Н	-4.973408	-4.115232	4.998818

C	-3.209849	-4./20821	6.068660
С	-1.762047	-6.638123	7.485067
С	-3.480696	-6.076894	5.895891
С	-2.210265	-4.326851	6.956455
С	-1.490596	-5.284441	7.661653
С	-2.758762	-7.034421	6.599496
Н	-4.256661	-6.388095	5.205460
Н	-1.999445	-3.275586	7.089915
Н	-0.713380	-4.972469	8.348460
Н	-2.975088	-8.086088	6.457439
Н	-1.198446	-7.381532	8.035686
С	-3.651398	1.991214	2.509543
Н	-4.219844	1.969844	3.441514
Н	-4.248436	2.458979	1.730580
Н	-2.738677	2.575610	2.662880
Ν	-2.909411	-3.466548	1.163172
Ν	-0.868200	-1.937886	2.751255
Ν	-0.694213	-1.933783	3.968714
Ν	-2.134401	-4.306851	1.630791
Ν	-0.365381	-1.996402	5.046814
Ν	-1.461439	-5.177957	1.876383

9.2.7 Struktur von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-Dtalopyranosid (**31**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diaminohexopyranosids **31** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



40					
Cool	Coordinates from ORCA-job TalBP86\Tal				
Н	-0.039790	0.787156	-0.104438		
С	0.050537	0.645427	0.984797		
0	-0.507319	-0.656303	1.208938		
С	-0.525335	-1.039810	2.592958		
Н	0.509879	-1.122690	2.975354		
С	-0.731218	1.743140	1.717078		
Н	-0.152838	2.672716	1.614751		
С	-1.283246	-0.028622	3.468286		
Н	-1.114169	-0.301761	4.532402		
С	-0.812890	1.418831	3.231265		
Н	0.215823	1.478620	3.622381		
Н	2.250515	0.250838	-0.463204		
С	2.289118	-0.065448	0.594119		
Н	3.301102	0.100069	0.981899		
Н	2.046786	-1.138660	0.650216		
0	1.406898	0.724152	1.398343		
С	-1.194225	-2.407196	2.687506		
Н	-0.807851	-3.078795	1.911169		
Н	-0.971975	-2.844280	3.681459		
0	-2.702205	-0.096175	3.199929		

0	-2.613336	-2.339681	2.491731
С	-3.209898	-1.424419	3.394142
Н	-2.967293	-1.729675	4.437195
С	-4.700241	-1.400424	3.173960
С	-7.472222	-1.281078	2.776498
С	-5.225513	-1.396693	1.874410
С	-5.569283	-1.345781	4.269947
С	-6.951946	-1.285445	4.073713
С	-6.606759	-1.338243	1.678383
Н	-4.545201	-1.453080	1.024087
Н	-5.162346	-1.351536	5.284381
Н	-7.622927	-1.245884	4.933975
Н	-7.010902	-1.338378	0.664156
Н	-8.551940	-1.236517	2.620536
Ν	-1.617254	2.435234	3.917535
Н	-2.608305	2.195214	3.820349
Н	-1.413293	2.428589	4.920336
Ν	-2.008118	1.945137	1.026567
Н	-2.629077	1.152757	1.214331
Н	-2.461742	2.778692	1.408558

B3LYP (Abbildung 3.2; xyz):

40

Coo	rdinates from	ORCA-job Ta	alB3LYP\Tal
н	-0.075018	0.780548	-0.084078
С	0.027783	0.638249	0.993659
0	-0.513724	-0.656411	1.229950
С	-0.525389	-1.048206	2.602024
н	0.502583	-1.133549	2.974164
С	-0.748465	1.729811	1.733100
н	-0.176555	2.652271	1.629054
С	-1.279240	-0.044082	3.482369
н	-1.101570	-0.311430	4.535711
С	-0.814770	1.401129	3.242814
н	0.209835	1.460846	3.618311
н	2.222537	0.281332	-0.469078
С	2.267307	-0.043473	0.576021
н	3.271150	0.128806	0.958816
н	2.041336	-1.111734	0.620957
0	1.380729	0.719805	1.385366
С	-1.192455	-2.412880	2.691000
н	-0.814472	-3.071109	1.911524
н	-0.965014	-2.857624	3.669600
0	-2.689466	-0.120014	3.225653

0	-2.603781	-2.339634	2.509724
С	-3.205792	-1.434686	3.403978
Н	-2.984594	-1.747682	4.438008
С	-4.691764	-1.401188	3.168531
С	-7.446535	-1.258649	2.746794
С	-5.204541	-1.424998	1.871740
С	-5.565156	-1.307731	4.249331
С	-6.939072	-1.235834	4.041317
С	-6.576752	-1.354679	1.663455
Н	-4.525274	-1.510775	1.034330
Н	-5.171710	-1.291865	5.259628
Н	-7.610752	-1.165964	4.888191
Н	-6.969171	-1.376041	0.654055
Н	-8.515811	-1.205341	2.581763
Ν	-1.605391	2.409259	3.944236
Н	-2.592939	2.193410	3.856611
Н	-1.387477	2.411989	4.934783
Ν	-2.027519	1.934723	1.059266
Н	-2.654393	1.158629	1.241735
Н	-2.468695	2.774773	1.415584

9.2.8 Struktur von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3bis(picolinamido)-α-D-glucopyranosid (**CCCIX**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Bis(picolinamido)hexopyranosids **CCCIX** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Strukturen wurden durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



62

Coordinates from	ORCA-job D	PicGlu\DPicGlu
------------------	------------	----------------

		-	
С	-0.742825	5.530869	0.653990
С	-0.425725	6.941296	2.706262
С	-2.070106	5.228714	2.814599
0	-1.710569	6.562049	3.218022
С	-2.105081	5.108226	1.274293
С	-0.420639	6.929490	1.172623
Н	0.353963	6.246288	3.060106
Н	-2.879083	5.805704	0.935087
Н	-1.201010	7.639847	0.819408
Н	0.036781	4.829403	0.988471
Н	-3.085316	5.084310	3.215048

0	-1.176209	4.255761	3.304152
С	-1.301187	4.016945	4.711770
Н	-0.584548	3.225752	4.958730
Н	-2.320067	3.676243	4.963363
Н	-1.067871	4.918909	5.298783
0	0.861146	7.369398	0.705150
С	-0.086549	8.350787	3.180296
Н	0.037730	8.392927	4.269090
Н	-0.893074	9.050435	2.886856
0	1.167763	8.747815	2.604089
С	1.126073	8.691212	1.182016
Н	0.290484	9.344766	0.838889
---	-----------	-----------	-----------
С	2.446657	9.171234	0.623406
С	4.848701	10.141904	-0.456187
С	3.188217	10.143228	1.309408
С	2.913204	8.690078	-0.607530
С	4.110398	9.173372	-1.142308
С	4.384380	10.624348	0.771021
Н	2.831148	10.509200	2.271947
Н	2.343314	7.926143	-1.135722
Н	4.469504	8.786513	-2.098074
Н	4.957983	11.376860	1.315895
Н	5.783905	10.518314	-0.875518
Ν	-2.469963	3.768009	0.844245
Н	-1.702269	3.096614	0.769989
Ν	-0.763026	5.484036	-0.795168
Н	-1.043231	6.296213	-1.348623
С	-3.645350	3.284871	0.333800
С	-0.276278	4.423132	-1.496610
0	-3.714291	2.145868	-0.142287
0	0.143679	3.380450	-0.981937

С	-0.295428	4.621971	-2.996777
С	-0.337850	5.011663	-5.702449
Ν	-0.741621	5.806029	-3.462553
С	0.143300	3.585774	-3.827973
С	0.120819	3.788474	-5.207823
С	-0.758086	5.985943	-4.791271
Н	0.486178	2.655483	-3.376034
Н	0.454786	3.003317	-5.888481
Н	-1.124232	6.955363	-5.140282
Н	-0.372713	5.212631	-6.774094
С	-4.898039	4.140723	0.364920
С	-7.257367	5.536782	0.453987
С	-5.891216	3.856204	-0.585351
Ν	-5.054122	5.072075	1.326783
С	-6.217917	5.743017	1.363191
С	-7.083606	4.574923	-0.545045
Н	-5.709907	3.071338	-1.318700
Н	-6.316932	6.481220	2.164150
Н	-7.871140	4.382400	-1.276008
Н	-8.178669	6.116137	0.530971

B3LYP (xyz, Abbildung 3.21):

\sim	2
ь	2

Coo	Coordinates from ORCA-job DPicGlu\DPicGlu				
С	-0.841544	5.449974	0.884020		
С	-0.285399	6.800362	2.925247		
С	-1.926380	5.104197	3.167968		
0	-1.496902	6.394976	3.566502		
С	-2.120853	5.014474	1.640966		
С	-0.464355	6.836135	1.409071		
Н	0.522753	6.104178	3.163874		
Н	-2.916321	5.708581	1.391409		
Н	-1.276277	7.540060	1.167223		
Н	-0.022384	4.764070	1.102459		
н	-2.887621	4.965658	3.672339		
0	-1.029081	4.091141	3.542383		
С	-0.959210	3.847843	4.945770		
н	-0.256326	3.030395	5.085904		
Н	-1.937653	3.554092	5.339581		
н	-0.606065	4.727869	5.486427		
0	0.743755	7.293911	0.820173		
С	0.104874	8.191308	3.401019		
н	0.358144	8.198643	4.459490		
Н	-0.726857	8.888739	3.234896		
0	1.270714	8.607849	2.692732		
С	1.087594	8.583087	1.281923		
Н	0.257799	9.268391	1.038487		

С	2.366304	9.041136	0.624446
С	4.715711	9.959746	-0.571002
С	2.879890	10.296630	0.952429
С	3.033621	8.247488	-0.305752
С	4.205872	8.708675	-0.899026
С	4.049313	10.754238	0.358263
Н	2.369161	10.909922	1.684761
Н	2.640020	7.272691	-0.556696
Н	4.721427	8.083873	-1.618281
Н	4.441933	11.728978	0.621700
Н	5.627858	10.315157	-1.035179
Ν	-2.552173	3.677601	1.282315
Н	-1.981489	2.926621	1.651039
Ν	-1.053232	5.428374	-0.545589
Н	-1.969349	5.662771	-0.913383
С	-3.690169	3.228889	0.683162
С	-0.127692	4.943053	-1.407733
0	-3.950036	2.032420	0.648806
0	0.968240	4.507298	-1.079187
С	-0.544280	4.971851	-2.862879
С	-1.295935	5.022020	-5.480195
Ν	-1.737480	5.491198	-3.171907
С	0.328768	4.456811	-3.818806

С	-0.057286	4.484071	-5.151475	(С	-5.989528	3.790050	-0.072529
С	-2.098271	5.511241	-4.454485	I	N	-4.223401	5.364630	-0.456870
Н	1.277830	4.051553	-3.498800	(С	-5.099552	6.152021	-1.084784
Н	0.596068	4.091827	-5.921010	(С	-6.895366	4.626070	-0.707461
Н	-3.072158	5.936706	-4.672047	I	Н	-6.278290	2.827342	0.323052
Н	-1.638014	5.063353	-6.506195	I	Н	-4.702545	7.075657	-1.490790
С	-4.659967	4.200862	0.039803	I	Н	-7.934721	4.337254	-0.802173
С	-6.443479	5.832019	-1.230832	I	Н	-7.113013	6.510973	-1.742581

9.2.9 Struktur von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3bis(picolinamido)-α-D-idopyranosid (**33**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Bis(picolinamido)hexopyranosids **33** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit den Funktionalen BP86 und B3LYP durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Strukturen wurden durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz):



~	2
ь	2
-	

Coo	rdinates from	ORCA-job DI	PicId\DPicId
0	-0.014367	0.096625	0.833275
С	0.009823	1.316071	2.983800
С	-1.486835	-0.710231	2.640334
С	-1.299196	0.616170	3.402581
С	-1.264292	-0.524768	1.123366
С	0.168628	1.383199	1.458925
Н	-0.564890	2.106305	1.057576
Н	0.003177	2.344163	3.392045
Н	-2.509535	-1.084206	2.780960
Н	-1.232908	0.414663	4.481665
Н	-1.202470	-1.507773	0.630758
0	-2.370257	0.214963	0.623872
0	1.107099	0.581837	3.570488
С	1.574744	1.859928	1.113626
Н	1.653809	2.938883	1.351735
Н	1.778370	1.716078	0.045678
0	2.587057	1.128552	1.818621
С	2.371445	1.175109	3.214574
Н	2.337014	2.236773	3.545238
С	3.466174	0.425865	3.931617
С	5.454257	-0.974781	5.324820
С	4.142726	-0.634065	3.314428
С	3.788945	0.779695	5.248313
С	4.778566	0.081463	5.944242
С	5.134518	-1.330030	4.010597
Н	3.894821	-0.899712	2.286837
Н	3.261038	1.605278	5.731792
Н	5.026669	0.366118	6.968538
Н	5.661377	-2.152639	3.523158
Н	6.232508	-1.517706	5.864965
Ν	-0.582245	-1.722703	3.163579

Н	0.375050	-1.427649	3.359850
Ν	-2.437394	1.496776	3.187522
Н	-2.960704	1.451085	2.309121
С	-0.913225	-3.055363	3.113716
С	-2.838015	2.388135	4.135459
0	-1.984426	-3.465134	2.668485
0	-2.270647	2.544036	5.223574
С	0.131593	-3.988681	3.696947
С	1.909700	-5.802700	4.724048
Ν	0.318857	-5.141985	3.027292
С	0.802561	-3.678896	4.889784
С	1.702807	-4.608577	5.414055
С	1.197345	-6.014754	3.537924
Н	0.607164	-2.738778	5.407644
Н	2.230164	-4.401770	6.347061
Н	1.336707	-6.937097	2.965858
Н	2.602976	-6.559826	5.094122
С	-4.062997	3.192022	3.753930
С	-6.278592	4.631262	3.048897
С	-4.595317	4.097384	4.679229
Ν	-4.585861	2.994499	2.527738
С	-5.672209	3.705741	2.193256
С	-5.726297	4.828707	4.316586
Н	-4.115061	4.203425	5.651633
Н	-6.075662	3.523835	1.193309
Н	-6.171709	5.541971	5.012527
Н	-7.163144	5.180860	2.723922
С	-2.458556	0.218406	-0.807679
Н	-1.574895	0.686982	-1.267557
Н	-3.354453	0.794515	-1.064024
Н	-2.563531	-0.809557	-1.193232

B3LYP (xyz, Abbildung 3.21):

Cool	rdinates from	ORCA-job DI	PicId\DPicId
0	-0.013292	0.115900	0.843262
С	0.010361	1.333719	2.978850
С	-1.474364	-0.696084	2.638996
С	-1.292393	0.630946	3.396698
С	-1.249587	-0.514150	1.126801
С	0.173946	1.396135	1.457631
Н	-0.547613	2.113824	1.052360
Н	0.000281	2.352650	3.382182
Н	-2.489469	-1.062750	2.777461
Н	-1.224595	0.428773	4.465291
Н	-1.181399	-1.489910	0.642800
0	-2.348057	0.212840	0.620732

0	1.102582	0.608371	3.562340
С	1.580392	1.864706	1.116964
н	1.663240	2.936323	1.342544
н	1.785406	1.712114	0.059528
0	2.577993	1.139851	1.830995
С	2.367795	1.176307	3.219637
Н	2.359999	2.224553	3.558603
С	3.446674	0.400077	3.927342
С	5.391522	-1.054465	5.301153
С	4.074991	-0.682302	3.313643
С	3.797012	0.749306	5.230501
С	4.765247	0.024871	5.916925

С	5.044704	-1.405503	3.999809	C	1.244887	-5.953881	3.543332
н	3.809341	-0.945005	2.298998	Н	0.591326	-2.722657	5.425655
н	3.309655	1.589633	5.711722	Н	2.222469	-4.356969	6.357308
н	5.033640	0.305859	6.927957	Н	1.402307	-6.861171	2.969291
н	5.531782	-2.243350	3.516059	Н	2.637215	-6.484710	5.097143
н	6.150277	-1.616801	5.831868	C	-4.060015	3.194556	3.746218
Ν	-0.573692	-1.704545	3.168288	C	-6.282751	4.609505	3.065007
н	0.370022	-1.411757	3.380676	C	-4.578672	4.102947	4.665578
Ν	-2.435155	1.502284	3.182524	Ν	-4.601371	2.985760	2.540858
н	-2.962272	1.438773	2.319945	C	-5.689212	3.681807	2.214147
С	-0.894044	-3.031133	3.121518	C	-5.713373	4.821885	4.314789
С	-2.827502	2.400866	4.114596	Н	-4.089444	4.223090	5.621533
0	-1.946924	-3.446525	2.668709	Н	-6.104560	3.488588	1.231153
0	-2.250242	2.577257	5.181793	Н	-6.146899	5.535117	5.004781
С	0.150332	-3.955861	3.711062	Н	-7.167802	5.147279	2.750888
С	1.939995	-5.741744	4.731601	C	-2.454699	0.206618	-0.800850
Ν	0.364455	-5.092248	3.040269	Н	-1.583234	0.667519	-1.270848
С	0.802225	-3.647800	4.905932	Н	-3.346009	0.777339	-1.050511
С	1.709199	-4.563180	5.426362	Н	-2.564627	-0.815442	-1.175393

9.2.10 Struktur von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3triazolyl)-α-D-gulopyranosid (**34**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Bis(1,2,3-triazolyl)hexopyranosids **34** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

BP86 (xyz; Abbildung 3.18):

68			
Cool	rdinates from	ORCA-job cli	ckGulBP86\clickGul
0	-0.023828	0.937592	0.874398
С	0.117622	1.801669	3.202748
С	-1.612989	0.162053	2.493679
С	-1.317480	1.312518	3.487587
С	-1.403860	0.595400	1.032207
С	0.399753	2.039148	1.707918
Н	-0.821848	-0.577180	2.688555
Н	-0.116580	2.963343	1.403887
Н	0.292984	2.749675	3.739870
Н	-1.308315	0.895235	4.506548
Н	-1.553144	-0.262223	0.356374
0	-2.270682	1.649062	0.722289
0	0.965143	0.766013	3.734733
С	1.902213	2.202283	1.510147
Н	2.211469	3.184485	1.917147
Н	2.151835	2.167084	0.443150
0	2.653847	1.152638	2.136853
С	2.357511	1.069851	3.516859
Н	2.563524	2.052190	3.996605
С	3.178852	-0.022346	4.149750
С	4.654265	-2.069141	5.368326
С	3.370874	-1.241791	3.486106
С	3.729375	0.166296	5.422848
С	4.464795	-0.854030	6.032509
С	4.107413	-2.260099	4.094501
Н	2.950496	-1.378307	2.489374
Н	3.583439	1.117525	5.940843
Н	4.893791	-0.698080	7.024106
Н	4.258241	-3.206842	3.572106
Н	5.231391	-2.866310	5.841021
Ν	-2.893261	-0.511766	2.722775
Ν	-3.848473	-0.624435	1.750151
Ν	-4.829519	-1.328673	2.250550
С	-3.283090	-1.174393	3.849853

Н	-2.652495	-1.238552	4.729358
С	-4.535407	-1.692847	3.547055
С	-5.455682	-2.498663	4.356948
С	-7.243144	-4.054719	5.881910
С	-5.181445	-2.795530	5.705228
С	-6.643417	-2.993624	3.785756
С	-7.526350	-3.763114	4.543528
С	-6.066005	-3.567395	6.459039
Н	-4.269816	-2.419107	6.174651
Н	-6.859392	-2.765273	2.741874
Н	-8.442838	-4.139448	4.084789
Н	-5.836149	-3.787327	7.503403
Н	-7.935330	-4.657616	6.472541
Ν	-2.276812	2.420833	3.475364
Ν	-1.880184	3.696156	3.172133
Ν	-2.931649	4.464338	3.264201
С	-4.027584	3.713098	3.624832
С	-3.605918	2.398163	3.767775
Н	-4.124278	1.490926	4.052192
С	-5.354501	4.308027	3.814862
С	-7.889019	5.479124	4.194771
С	-6.510156	3.508932	3.898282
С	-5.490982	5.705331	3.917758
С	-6.747293	6.282372	4.104161
С	-7.764211	4.090026	4.090177
Н	-6.433135	2.424795	3.793249
Н	-4.598412	6.327649	3.847501
Н	-6.835750	7.367964	4.181863
Н	-8.649786	3.454245	4.149791
Н	-8.870986	5.932734	4.342191
С	-2.466305	1.834978	-0.686554
Н	-1.516965	2.047166	-1.202816
Н	-3.138913	2.692336	-0.793560
Н	-2.939437	0.943755	-1.130808

9.2.11 Struktur von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(1,2,3triazolyl)-α-D-talopyranosid (**35**)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Bis(1,2,3-triazolyl)hexopyranosids **35** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt (**35a**: Sesselkonformation; **35b**: Bootkonformation). Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Strukturen wurden durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

35a (BP86, xyz; Abbildung 3.18):

Coordinates from ORCA-job	clickTalBP86\clickTal
---------------------------	-----------------------

0	-0.075629	-0.126355	0.826200
С	0.402590	1.598934	2.538914
С	-1.682842	0.089506	2.688120
С	-1.047456	1.457547	3.013974
С	-1.450241	-0.205247	1.185630
С	0.517123	1.168820	1.065330
Н	-1.623794	2.164914	2.395018
Н	0.019101	1.926248	0.433791
Н	0.683883	2.665742	2.615644
Н	-2.767325	0.163820	2.842974
Н	-1.728586	-1.249505	0.966983
0	-2.267001	0.699088	0.471294
0	1.266290	0.821719	3.374063
С	1.989757	1.082647	0.673309
Н	2.386378	2.110995	0.566256
Н	2.099224	0.558813	-0.283965
0	2.765549	0.352766	1.630022
С	2.621531	0.919994	2.924523
Н	2.877618	2.002334	2.864420
С	3.523381	0.209142	3.906136
С	5.242222	-1.010379	5.756181
С	4.643073	-0.506858	3.461681

С	3.270284	0.315734	5.281550
С	4.126536	-0.294301	6.200912
С	5.497173	-1.115605	4.386033
Н	4.837468	-0.590952	2.392764
Н	2.397625	0.869494	5.628234
Н	3.918435	-0.211445	7.269117
Н	6.366254	-1.673588	4.031804
Н	5.910811	-1.485561	6.476594
Ν	-1.297651	-1.069873	3.490423
Ν	-1.199180	1.897178	4.404785
Ν	-2.278285	-1.643832	4.272798
Ν	-1.771150	-2.720648	4.803018
Ν	-0.683881	3.121177	4.741044
Ν	-0.989644	3.339718	5.992760
С	-0.472605	-2.885432	4.373255
С	-0.168321	-1.828491	3.523810
Н	0.717193	-1.560281	2.964411
С	-1.710537	2.276696	6.487702
С	-1.852112	1.345953	5.464575
Н	-2.344995	0.381662	5.410990
С	0.348156	-4.026386	4.793532
С	1.894108	-6.241477	5.592998

С	1.738211	-4.047596	4.574751
С	-0.254054	-5.130521	5.426024
С	0.514203	-6.225422	5.822155
С	2.501604	-5.147281	4.968744
Н	2.231883	-3.191588	4.110535
Н	-1.329972	-5.114708	5.602383
Н	0.031592	-7.073833	6.311699
Н	3.579208	-5.144625	4.793992
Н	2.493395	-7.099917	5.902554
С	-2.197366	2.237645	7.871032
С	-3.134144	2.195924	10.528879
С	-2.769123	1.071224	8.413556

С	-2.099311	3.382305	8.684730
С	-2.562733	3.358245	10.000320
С	-3.234411	1.053022	9.728909
Н	-2.842390	0.165312	7.808363
Н	-1.653699	4.286490	8.269149
Н	-2.478882	4.255137	10.617606
Н	-3.673574	0.138452	10.132338
Н	-3.497136	2.179619	11.558342
С	-2.386735	0.378808	-0.924447
Н	-1.412246	0.414143	-1.434308
Н	-3.055312	1.130457	-1.357297
Н	-2.828136	-0.622896	-1.059552

35b (BP86, xyz):



00							
Coo	Coordinates from ORCA-job clickTalBoot2						
С	-5.196742	-3.655844	3.738465				
Н	-5.889833	-4.473644	4.018749				
С	-5.869986	-2.297331	4.039548				
Н	-6.958034	-2.379788	3.881883				
С	-5.669298	-1.869594	5.492659				
Н	-6.414517	-2.403676	6.116016				
Н	-5.843371	-0.790819	5.582929				
0	-3.953887	-3.826736	4.431566				
0	-4.355763	-2.126074	5.987092				
С	-4.033868	-3.498464	5.815897				
Н	-4.849592	-4.106567	6.273364				
С	-2.708554	-3.800239	6.476746				
С	-0.301632	-4.420191	7.776067				
С	-1.867891	-4.797678	5.964656				
С	-2.339669	-3.115996	7.643334				
С	-1.139698	-3.425256	8.288278				
С	-0.668334	-5.103311	6.613172				
Н	-2.145768	-5.320998	5.050264				

Н	-2.987271	-2.330885	8.033959
Н	-0.856874	-2.882738	9.192537
Н	-0.015907	-5.876267	6.202681
Н	0.636155	-4.660656	8.280750
С	-4.820111	-3.718124	2.246980
0	-5.352117	-1.289697	3.151990
Н	-3.843690	-3.217382	2.181143
С	-5.757332	-2.915497	1.315460
Н	-5.280158	-2.897238	0.327215
С	-5.855021	-1.420591	1.841857
Н	-5.195729	-0.791435	1.219942
0	-7.176052	-0.919690	1.809630
С	-7.565574	-0.379109	0.537853
Н	-6.870107	0.417800	0.221543
Н	-8.563028	0.050357	0.679266
Н	-7.615397	-1.150101	-0.247129
Ν	-4.556763	-5.069097	1.776135
Ν	-7.039236	-3.555137	1.035778

Ν	-7.277797	-3.945143	-0.262822	Н	-10.505718	-5.950448	-0.724297
Ν	-8.455201	-4.501229	-0.296119	Н	-10.504455	-4.275319	3.251514
Ν	-3.327806	-5.346832	1.231446	Н	-12.726197	-5.264476	3.676437
Ν	-3.330487	-6.606215	0.894160	Н	-12.752693	-6.934144	-0.300591
С	-5.338641	-6.184844	1.773784	Н	-13.870074	-6.598627	1.905343
Н	-6.352811	-6.188034	2.155168	С	-4.836410	-8.588350	0.945096
С	-4.547882	-7.173877	1.203934	С	-5.353319	-11.314922	0.455048
С	-8.104360	-3.883813	1.818640	С	-3.794199	-9.462347	0.582304
Н	-8.152071	-3.654186	2.874341	С	-6.141918	-9.103313	1.051859
С	-9.014631	-4.491365	0.963279	С	-6.396287	-10.454012	0.811641
С	-10.341411	-5.056462	1.231738	С	-4.053513	-10.811251	0.339165
С	-12.884849	-6.168123	1.717294	Н	-2.782725	-9.065537	0.492303
С	-10.997915	-5.806953	0.237857	Н	-6.971620	-8.441151	1.308158
С	-10.983889	-4.869412	2.470151	Н	-7.416211	-10.834400	0.896146
С	-12.242342	-5.421848	2.710496	Н	-3.233524	-11.475198	0.058023
С	-12.257457	-6.355000	0.481215	Н	-5.553698	-12.371002	0.264654

9.2.12 Struktur von [T-4-R]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)- η^5 pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([T-4-R]-**73**)

Die Strukturoptimierung des Rhodium(III)-Komplex-Kations [*T*-4-*R*]-**73** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.38):

07							
Coo	rdinates from	ORCA-job Rł	nCpNNManR				
Н	-0.187083	2.120190	0.853240	Н	-2.540363	-0.077088	3.191386
С	-0.083701	1.404890	1.692604	0	1.264279	1.173402	1.997603
0	-0.787891	0.247619	1.240167	С	2.026587	0.748544	0.848332
С	-0.761187	-0.804652	2.229801	Н	3.066058	0.660862	1.183708
Н	0.277879	-1.066079	2.485936	Н	1.952128	1.499748	0.042869
С	-1.500130	-0.330969	3.478517	н	1.663535	-0.221581	0.476894

С	-1.493830	-2.038567	1.710662	Rh	-3.049460	2.955998	4.630884
Н	-0.968578	-2.509456	0.870522	С	-2.313625	4.871549	5.359692
С	-0.821279	0.894657	4.063272	С	-2.944094	4.151233	6.446922
Н	0.189011	0.613958	4.393608	С	-4.322214	3.919567	6.109358
С	-0.716017	1.978635	2.980152	С	-4.563912	4.511872	4.800641
Н	-0.097219	2.812823	3.338737	С	-3.329788	5.095364	4.351057
0	-1.535142	-1.360173	4.463773	С	-0.911748	5.383018	5.331774
С	-2.234802	-2.511420	3.907972	Н	-0.857199	6.393039	5.771822
Н	-2.516556	-1.754734	1.395436	Н	-0.533221	5.451722	4.302271
Н	-3.243127	-2.160731	3.603792	Н	-0.238670	4.735609	5.910889
0	-1.542943	-3.005711	2.771115	С	-2.265119	3.714927	7.700532
С	-2.310756	-3.569025	4.964609	Н	-1.194060	3.530065	7.532232
С	-2.468070	-5.503166	6.975528	Н	-2.730435	2.809128	8.111314
С	-1.167883	-4.294255	5.326516	Н	-2.340356	4.506367	8.464567
С	-3.528753	-3.812173	5.607877	С	-5.350442	3.223098	6.931068
С	-3.608486	-4.779424	6.614153	Н	-4.889284	2.634744	7.734700
С	-1.248902	-5.260694	6.330380	Н	-5.945056	2.549003	6.298609
Н	-0.227702	-4.104580	4.808217	Н	-6.030022	3.960153	7.390309
Н	-4.415047	-3.245198	5.314451	С	-5.874323	4.505493	4.093657
Н	-4.560502	-4.973238	7.109976	Н	-5.759967	4.772649	3.035281
Н	-0.361911	-5.831456	6.608769	Н	-6.559079	5.232682	4.560718
Н	-2.529270	-6.262190	7.756740	Н	-6.330955	3.507589	4.156661
Ν	-1.624994	1.405168	5.221534	С	-3.116401	5.803576	3.056279
Н	-1.007478	1.756819	5.958130	Н	-2.080980	5.685950	2.704044
Н	-2.144293	0.607726	5.614991	Н	-3.294332	6.884355	3.182452
Ν	-2.079449	2.517123	2.726003	Н	-3.809482	5.440354	2.285549
Н	-2.029101	3.339772	2.118138	Cl	-4.597463	1.188237	4.093947
Н	-2.654033	1.810816	2.244836				

9.2.13 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)- η^5 pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([*T*-4-*S*]-**73**)

Die Strukturoptimierung des Rhodium(III)-Komplex-Kations [*T*-4-*S*]-**73** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.38):

67 62

Coo	rdinates from	ORCA-job Rł	nCpNNManS				
Н	0.037065	0.043433	-0.209037	Ν	-2.093556	1.837350	3.489030
С	0.111054	0.107973	0.892783	Н	-1.831472	2.828170	3.408634
0	-0.175310	-1.237694	1.328967	Н	-2.268221	1.619376	4.476305
С	-0.130802	-1.336331	2.766297	Ν	-2.289054	0.793359	0.905753
Н	0.838099	-0.975880	3.146937	Н	-2.392082	1.276755	0.007971
С	-1.254457	-0.478099	3.357307	Н	-2.384040	-0.217040	0.752346
Н	-2.216202	-0.808441	2.910442	Cl	-3.142880	3.706721	1.247242
0	1.361256	0.575021	1.297692	Rh	-3.847377	1.610635	2.219402
С	2.452519	-0.150941	0.692258	С	-5.137682	0.074945	3.083118
Н	3.372316	0.337673	1.032203	С	-5.515050	0.297838	1.705174
Н	2.381068	-0.095710	-0.407523	С	-5.916360	1.670822	1.552959
Н	2.441845	-1.204965	1.008838	С	-5.802329	2.311587	2.856811
С	-0.337261	-2.777906	3.209846	С	-5.319856	1.328494	3.787272
Н	0.497172	-3.425385	2.914612	С	-4.748986	-1.221365	3.706967
С	-0.994173	0.971799	2.990562	Н	-4.051825	-1.057716	4.539871
Н	-0.028189	1.278994	3.418625	Н	-4.271666	-1.890037	2.977136
С	-0.933354	1.086294	1.461634	Н	-5.635212	-1.742350	4.106850
Н	-0.686596	2.116369	1.175883	С	-5.036781	1.542148	5.235952
0	-1.330804	-0.614077	4.774803	Н	-4.198997	0.911898	5.570734
С	-1.478502	-2.022467	5.118756	Н	-5.917143	1.264042	5.838726
Н	-1.280253	-3.175311	2.785344	Н	-4.804775	2.594494	5.446231
Н	-2.400156	-2.377099	4.607293	С	-6.139336	3.733922	3.139720
0	-0.392384	-2.784785	4.645112	Н	-5.721316	4.060415	4.100497
С	-1.607850	-2.119991	6.613663	Н	-7.234256	3.859030	3.179617
С	-1.941039	-2.259538	9.391106	Н	-5.743278	4.382740	2.346159
С	-2.667976	-1.444163	7.234084	С	-6.393353	2.344679	0.312881
С	-0.717590	-2.871853	7.387316	Н	-5.941325	3.342894	0.228120
С	-0.886232	-2.937868	8.774161	Н	-7.489542	2.461049	0.340839
С	-2.835573	-1.510766	8.617773	Н	-6.134856	1.764077	-0.582183
Н	-3.363918	-0.859687	6.627652	С	-5.479531	-0.730863	0.626691
Н	0.101323	-3.402618	6.903920	Н	-4.688321	-1.472160	0.809279
Н	-0.189348	-3.523991	9.374429	н	-5.326329	-0.270632	-0.358417
Н	-3.662652	-0.983165	9.094706	н	-6.437650	-1.275834	0.595386
н	-2.069634	-2.316058	10.472686				

9.2.14 Struktur von [*T*-4-*R*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)- η^{5} -

pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([T-4-R]-74)

Die Strukturoptimierung des Rhodium(III)-Komplex-Kations [*T*-4-*R*]-**74** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur

mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

r	-
ь	1

Coo	rdinates from	ORCA-job Rl	nCpNNGulR
С	0.631213	0.047022	0.762169
Н	-0.007670	-0.792218	1.097061
0	1.857233	-0.155647	1.426018
С	2.844969	0.863222	1.157253
Н	3.120153	0.842487	0.085467
С	0.013478	1.389358	1.176154
С	2.336781	2.263152	1.535768
Н	3.076929	3.005154	1.165758
С	0.962407	2.563734	0.931201
0	0.760218	0.000327	-0.658556
0	2.178397	2.383157	2.945874
С	4.073134	0.539353	2.002580
Н	4.355501	-0.515057	1.888483
Н	4.908203	1.183310	1.660654
С	1.225104	-1.294394	-1.093124
Н	2.233950	-1.500123	-0.706387
Н	1.241912	-1.277929	-2.190297
Н	0.536377	-2.083378	-0.744714
0	3.819978	0.750728	3.390821
С	3.416701	2.085565	3.639434
Н	4.188731	2.783193	3.245752
С	3.187937	2.287702	5.105490
С	2.717536	2.709583	7.827230
С	2.479912	1.333085	5.847365
С	3.659713	3.449177	5.725189
С	3.424355	3.661771	7.086510
С	2.247513	1.545251	7.207297
Н	2.131605	0.425128	5.354443
Н	4.215514	4.185584	5.140486
Н	3.796703	4.565962	7.569510
Н	1.702754	0.800203	7.788882
Н	2.536989	2.871408	8.890843
Н	-0.140509	1.315830	2.262044
н	0 547420	3 459585	1 410960

Ν	-1.278758	1.654064	0.478194
Н	-1.870436	2.241712	1.078125
Н	-1.771830	0.775678	0.292340
Ν	1.010586	2.856184	-0.526239
Н	1.533497	2.122792	-1.018407
Н	1.458825	3.764083	-0.674634
Cl	-1.436112	4.726978	0.140732
Rh	-1.031812	2.877228	-1.340335
С	-0.597312	2.133983	-3.336045
С	-0.864716	3.566185	-3.383789
С	-2.223013	3.773420	-2.949186
С	-2.775630	2.498841	-2.568905
С	-1.768978	1.479189	-2.837640
С	-1.945272	0.013411	-2.635651
Н	-0.989001	-0.465162	-2.392946
Н	-2.348910	-0.452053	-3.550289
Н	-2.661924	-0.189739	-1.826535
С	0.679192	1.476867	-3.735398
Н	1.530919	2.160523	-3.609457
Н	0.647651	1.185120	-4.798177
Н	0.852891	0.574856	-3.135764
С	0.063307	4.622223	-3.882183
Н	1.113042	4.330012	-3.740977
Н	-0.113290	5.572399	-3.361078
Н	-0.091959	4.792386	-4.960848
С	-2.918350	5.085376	-2.866172
Н	-2.208166	5.893916	-2.653855
Н	-3.677348	5.079851	-2.074546
Н	-3.415022	5.296976	-3.828494
С	-4.162949	2.259202	-2.076133
Н	-4.216444	1.350587	-1.460700
Н	-4.854502	2.126246	-2.925047
н	-4.517560	3.110641	-1.480621

 9.2.15 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)-η⁵ pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-Kation ([*T*-4-*S*]-**74**)

Die Strukturoptimierung des Rhodium(III)-Komplex-Kations [*T*-4-*S*]-**74** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

Сооі	rdinates from	ORCA-job Rl	nCpNNGulS
С	0.352978	-0.114212	0.509812
Н	-0.261045	-0.970896	0.842939
0	1.522975	-0.184810	1.294639
С	2.480242	0.845700	0.983265
Н	2.824540	0.736293	-0.061294
С	-0.394220	1.215381	0.734287
С	1.883626	2.246551	1.179667
Н	2.606510	2.984184	0.766932
С	0.524668	2.424578	0.492976
0	0.601418	-0.201018	-0.880972
0	1.638653	2.518250	2.558689
С	3.661952	0.673820	1.932038
Н	3.992928	-0.372074	1.949521
Н	4.491802	1.317300	1.577713
С	1.097886	-1.490355	-1.293190
Н	2.088612	-1.682692	-0.854054
Н	1.159039	-1.459678	-2.386737
Н	0.397654	-2.281964	-0.977366
0	3.309732	1.017837	3.274025
С	2.843639	2.348982	3.350809
Н	3.610858	3.035598	2.928280
С	2.513679	2.698158	4.769510
С	1.856986	3.384361	7.397660
С	1.772009	1.808892	5.558395

С	2.926565	3.926073	5.296167
С	2.598285	4.270986	6.610567
С	1.446251	2.153247	6.871370
Н	1.472906	0.847534	5.139927
Н	3.513790	4.608539	4.677457
Н	2.927708	5.225574	7.022735
Н	0.877057	1.458693	7.490840
Н	1.605598	3.648412	8.425852
Н	-0.709950	1.236338	1.783944
Н	0.053285	3.312697	0.937970
Cl	-1.183303	1.414474	-3.283236
Ν	-1.586542	1.315900	-0.169618
Н	-1.577149	0.539711	-0.848055
Ν	0.587342	2.668322	-0.969339
Н	1.215150	3.446098	-1.187836
Н	0.895576	1.822388	-1.473068
Н	-2.459263	1.281180	0.360001
Rh	-1.483746	3.046536	-1.546188
С	-2.040108	4.696167	-2.839232
С	-1.404292	5.215442	-1.655842
С	-2.183124	4.827715	-0.500854
С	-3.320175	4.070386	-0.988091
С	-3.240802	3.987102	-2.420358
С	-0.138187	6.002180	-1.615362

Н	0.500307	5.770797	-2.478615	Н	-4.820910	2.582099	-0.604924
н	0.417848	5.811201	-0.685722	Н	-5.201326	4.202409	0.016026
н	-0.361588	7.081466	-1.645195	C	-4.195490	3.311988	-3.342700
С	-1.919339	5.215800	0.915670	Н	-3.644094	2.727547	-4.092789
н	-0.844171	5.352850	1.099016	Н	-4.810414	4.062523	-3.866471
н	-2.297638	4.457286	1.614996	Н	-4.867880	2.636786	-2.798080
н	-2.418640	6.168950	1.158218	C	-1.595387	4.854174	-4.251926
С	-4.386884	3.474223	-0.133813	Н	-0.548959	5.180650	-4.308348
н	-3.999258	3.211329	0.861006	Н	-2.218938	5.605769	-4.764040
				Н	-1.693906	3.898165	-4.785154

9.2.16 Struktur von [*T*-4-*R*]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*R*]-**78**)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*R*]-**78** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.38):

66						
Coor	rdinates from	ORCA-job Cy	RuNNManR			
Н	0.631149	1.609038	0.359619	0	1.742740	1.016997
С	0.506319	1.175196	1.371238	C	2.678500	0.248851
0	-0.189689	-0.048191	1.133126	Н	3.619213	0.242631
С	-0.452451	-0.751349	2.368119	Н	2.829996	0.724889
Н	0.486692	-0.937831	2.912829	Н	2.314518	-0.779528
С	-1.395047	0.092418	3.222558	С	-1.160050	-2.073248
Н	-2.320878	0.267090	2.639914	Н	-0.511393	-2.786716

2.011005 1.225323

1.787112

0.240962

1.081314

2.084622 1.561515

С	-0.748743	1.422461	3.562675	R	u	-2.824579	3.658949	2.997321
н	0.132493	1.233823	4.191988		Cl	-4.330894	1.811692	2.693883
С	-0.312115	2.124138	2.274022		С	-2.391088	5.611614	2.054547
Н	0.306211	2.997803	2.517930		С	-4.114034	4.930291	4.283605
0	-1.728790	-0.584111	4.430889		С	-1.884825	5.638110	3.387103
С	-2.385644	-1.841295	4.095641		С	-3.772619	5.285210	1.844084
Н	-2.066518	-1.883607	1.477728		С	-4.603759	4.945873	2.940312
н	-3.274296	-1.587734	3.480510		С	-2.736987	5.264479	4.470086
0	-1.510907	-2.668280	3.343419		Н	-0.833688	5.851891	3.568645
С	-2.770011	-2.523668	5.371282		Н	-4.155336	5.207474	0.827616
С	-3.507531	-3.745842	7.773574		Н	-5.603714	4.558821	2.746513
С	-1.793051	-3.118679	6.180332		Н	-2.313845	5.173411	5.472466
С	-4.112372	-2.541438	5.764082		С	-4.990352	4.494097	5.419093
С	-4.482383	-3.152336	6.965880		Н	-4.389459	4.172292	6.280836
С	-2.163798	-3.729618	7.379316		Н	-5.634676	3.661621	5.103347
Н	-0.752081	-3.109541	5.856537		Н	-5.635579	5.325367	5.746075
Н	-4.867178	-2.080779	5.122871		С	-1.536911	5.919282	0.847519
Н	-5.530336	-3.171846	7.267728		Н	-1.862451	5.233327	0.044245
Н	-1.405764	-4.199515	8.007469		С	-1.851233	7.356210	0.383378
Н	-3.794759	-4.228004	8.709063		Н	-1.287674	7.584907	-0.532196
Ν	-1.726624	2.296825	4.298946		Н	-1.556849	8.076423	1.161499
н	-1.240290	2.812121	5.037162		Н	-2.922965	7.485951	0.177250
Н	-2.404749	1.673970	4.762093		С	-0.033600	5.747364	1.077136
Ν	-1.533000	2.625231	1.581429		Н	0.507710	5.897401	0.133240
н	-1.261262	3.233425	0.802291		Н	0.218380	4.750270	1.467186
н	-2.060172	1.830733	1.190587		н	0.340612	6.493395	1.794025

9.2.17 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-cymol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy-α-D-mannopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*S*]-**78**)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*S*]-**78** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, VerySlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.38):

00

Cool	rdinates from	i ORCA-job Cy	RuNNManS
Н	0.437160	-0.327656	-0.196623
С	0.277109	-0.088841	0.871591
0	-0.262190	-1.314084	1.412052
С	-0.526057	-1.189671	2.824260
Н	0.392240	-0.917848	3.367706
С	-1.587859	-0.111521	3.042248
Н	-2.497418	-0.409254	2.477523
0	1.454160	0.328742	1.489452
С	2.557087	-0.576464	1.263222
Н	3.430919	-0.120060	1.740991
Н	2.736633	-0.692057	0.180799
Н	2.349519	-1.560811	1.709447
С	-1.084056	-2.503129	3.368953
Н	-0.335731	-3.304529	3.364227
С	-1.115370	1.226330	2.512168
Н	-0.238964	1.564247	3.083896
С	-0.739266	1.056979	1.037263
Н	-0.329064	1.995254	0.644504
0	-1.923056	-0.009543	4.423229
С	-2.448094	-1.282779	4.855472
Н	-1.958577	-2.810542	2.761701
Н	-3.289377	-1.527894	4.161231
0	-1.473315	-2.301279	4.738777
С	-2.944176	-1.183144	6.272384
С	-4.020836	-1.052865	8.856296
С	-3.178637	-2.359714	6.996832
С	-3.249104	0.057673	6.846133
С	-3.784486	0.121646	8.135660
С	-3.713211	-2.292445	8.285455
Н	-2.928907	-3.323038	6.551926
Н	-3.052190	0.973193	6.290311
Н	-4.008368	1.091404	8.582691
н	-3.886984	-3.211033	8.847063

Н	-4.436817	-1.002482	9.863214
Cl	-2.658680	3.672888	-0.045762
Ν	-1.986974	0.762297	0.262578
Н	-1.864489	1.101075	-0.697764
Н	-2.129067	-0.254635	0.238619
Ν	-2.226157	2.216870	2.600844
Н	-1.872797	3.163327	2.406429
Н	-2.611266	2.197115	3.551942
Ru	-3.719084	1.819923	1.067112
С	-5.444913	1.519938	-0.300185
С	-5.251754	1.342996	2.592699
С	-5.671907	2.658140	0.537946
С	-5.113263	0.296290	0.355210
С	-5.041668	0.191822	1.776877
С	-5.596547	2.580123	1.952265
Н	-5.788423	3.634930	0.068868
Н	-4.842924	-0.565255	-0.258321
Н	-4.744998	-0.746285	2.245736
Н	-5.699320	3.486814	2.542960
С	-5.467360	1.647614	-1.793717
Н	-4.994528	2.590954	-2.101493
Н	-6.505758	1.646436	-2.162308
Н	-4.938090	0.810613	-2.269715
С	-5.053567	1.224697	4.087038
Н	-4.099870	0.693566	4.237621
С	-6.164248	0.348757	4.696126
Н	-7.142659	0.843400	4.601627
Н	-5.949268	0.185351	5.761823
Н	-6.220860	-0.631100	4.200419
С	-4.979844	2.569955	4.813255
Н	-5.950143	3.088200	4.777563
Н	-4.227065	3.248626	4.381001
Н	-4.731356	2.399879	5.869148

9.2.18 Struktur von [*T*-4-*R*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)ruthenium(II)-Kation
 ([*T*-4-*R*]-**79b**)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*R*]-**79b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

Сооі	rdinates from	ORCA-job Ru	JC6H6NNGulR
С	0.282317	-0.187622	1.088227
Н	-0.345666	-0.950747	1.586082
0	1.558770	-0.352730	1.663819
С	2.548223	0.580201	1.178416
Н	2.725353	0.408441	0.099317
С	-0.248092	1.224437	1.381872
С	2.122394	2.039703	1.410926
Н	2.845283	2.693944	0.877162
С	0.704966	2.314069	0.902442
0	0.273747	-0.409669	-0.317543
0	2.099942	2.351502	2.798673
С	3.838839	0.317307	1.949569
Н	4.076041	-0.754161	1.952951
Н	4.658562	0.874416	1.453187
С	0.644095	-1.765093	-0.645964
Н	1.678635	-1.975984	-0.337182
Н	0.548862	-1.862445	-1.734670
Н	-0.033819	-2.478093	-0.145959
0	3.720324	0.718831	3.313393
С	3.389317	2.091031	3.416144
Н	4.142459	2.695936	2.864750
С	3.303999	2.494729	4.855172
C	3 103260	3 293449	7 524880

С	2.646130	1.674394	5.781162
С	3.860552	3.710476	5.265333
С	3.759962	4.111510	6.600467
С	2.548606	2.074807	7.114790
Н	2.231515	0.721671	5.450831
Н	4.377119	4.340926	4.538152
Н	4.198528	5.057507	6.920095
Н	2.043872	1.434537	7.839575
Н	3.028331	3.602280	8.568433
Н	-0.314756	1.295268	2.476738
Н	0.362837	3.283609	1.286549
Ν	-1.584357	1.476196	0.759939
Н	-2.050760	2.232727	1.280070
Н	-2.168713	0.637022	0.825074
Ν	0.624512	2.400198	-0.586121
Н	1.145225	1.620685	-1.003753
Н	1.031026	3.290695	-0.888254
Ru	-1.440674	2.267409	-1.266609
Н	-0.048460	2.612463	-3.876215
С	-0.961417	2.234959	-3.416963
С	-3.275400	1.317333	-2.035187
С	-2.053050	3.109877	-3.212479
С	-1.014108	0.884229	-2.928006

С	-2.162754	0.429684	-2.238971	Н	-2.161747	-0.562931	-1.792287
С	-3.219223	2.646106	-2.513862	Н	-4.008157	3.350545	-2.258371
Н	-1.970519	4.159914	-3.484983	Н	-4.128785	0.996236	-1.439164
Н	-0.142420	0.237051	-3.007120	Cl	-1.671404	4.377250	-0.143446

9.2.19 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido- η^6 -benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)ruthenium(II)-Kation ([*T*-4-*S*]-**79b**)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*S*]-**79b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

54			
Coo	rdinates from	ORCA-job Ru	C6H6NNGulS
С	0.259649	-0.170100	0.850367
Н	-0.291711	-1.030880	1.270788
0	1.547423	-0.256414	1.415901
С	2.443316	0.769283	0.944665
Н	2.585875	0.671552	-0.146850
С	-0.428242	1.159266	1.225152
С	1.907984	2.170945	1.269181
Н	2.544355	2.910683	0.735008
С	0.443113	2.369979	0.861651
0	0.259707	-0.229345	-0.563704
0	1.930014	2.423381	2.672081
С	3.779592	0.572448	1.653487
Н	4.095708	-0.476455	1.593453
Н	4.535469	1.213933	1.158129

С	0.682916	-1.508055	-1.081252
Н	1.735406	-1.700060	-0.823676
Н	0.554351	-1.456250	-2.168066
Н	0.051348	-2.310230	-0.664266
0	3.688703	0.898304	3.041570
С	3.262453	2.232173	3.222523
Н	3.942795	2.918265	2.670712
С	3.208768	2.564815	4.681467
С	3.066499	3.222696	7.393323
С	2.631467	1.665845	5.588079
С	3.714781	3.788271	5.132087
С	3.643641	4.118931	6.488442
С	2.562822	1.996163	6.942597
Н	2.257947	0.708032	5.224990

Н	4.172939	4.478361	4.419894	Н	-0.840658	5.568411	0.464767
Н	4.045531	5.069980	6.839918	С	-1.713339	5.130529	-0.020128
Н	2.122433	1.294239	7.652106	С	-3.905780	3.830643	-1.300286
Н	3.016152	3.475824	8.453238	С	-2.692648	4.472178	0.763161
Н	-0.577382	1.157874	2.310975	С	-1.828379	5.159800	-1.453413
Н	0.075109	3.245692	1.414129	С	-2.913665	4.508958	-2.083333
Ν	-1.753016	1.289326	0.521920	С	-3.783504	3.805153	0.109183
Н	-2.525037	1.206707	1.185735	Н	-2.578482	4.412445	1.844587
Н	-1.840068	0.535656	-0.179252	н	-1.044126	5.612398	-2.058085
Ν	0.223067	2.661174	-0.580779	Н	-2.937839	4.424424	-3.167965
Н	0.424070	1.826850	-1.156835	н	-4.489502	3.218447	0.696710
Н	0.821196	3.431496	-0.890839	н	-4.680978	3.248673	-1.793527
Ru	-1.901154	3.065312	-0.760260	Cl	-1.842248	1.464751	-2.536640

9.2.20 Struktur von [*T*-4-*R*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II)-Kation
 ([*T*-4-*R*]-80b)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*R*]-**80b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

54							
Cool	rdinates from	orca-job Ru	uC6H6NNTalR				
С	0.152900	-0.132308	1.067132	Н	-1.559540	1.156607	1.041631
Н	-0.296401	-1.028557	1.537987	C	1.695804	2.280652	1.427067
0	1.503292	-0.161825	1.488648	Н	2.256419	3.094016	0.923071
С	2.274696	0.934980	0.964388	C	0.197975	2.409645	1.118852
Н	2.295811	0.895397	-0.138386	Н	0.074433	2.556877	0.039103
С	-0.573328	1.145328	1.523317	0	-0.006810	-0.162693	-0.331992

0	1.828189	2.408216	2.845842	н	ł	3.139505	3.066267	8.597966
С	3.690564	0.802952	1.517522	N	J	-0.806482	1.222293	2.988497
Н	4.079404	-0.207600	1.341686	Н	ł	0.092429	1.354046	3.485405
Н	4.338165	1.541993	1.006277	н	ł	-1.251261	0.368552	3.335881
С	0.494437	-1.382852	-0.915739	N	1	-0.391018	3.579942	1.867796
Н	1.578566	-1.479884	-0.750724	н	ł	0.314783	3.940226	2.532521
Н	0.278751	-1.323711	-1.988563	н	ł	-0.649933	4.329963	1.224908
Н	-0.019716	-2.255068	-0.476153	R	lu	-2.005604	3.015266	3.249379
0	3.721334	1.012182	2.932787	C	1	-0.420792	3.605123	4.930711
С	3.218185	2.279850	3.277000	н	ł	-3.671539	3.132648	0.740902
Н	3.785286	3.072646	2.742634	C	2	-3.702324	3.202726	1.827310
С	3.239941	2.476321	4.760844	C		-3.647218	3.365201	4.677396
С	3.164653	2.901851	7.519889	C	2	-3.473201	4.461423	2.480623
С	2.952281	1.410608	5.622572	C	2	-3.875867	2.036400	2.611109
С	3.492289	3.750384	5.278683	C	2	-3.856104	2.117434	4.046970
С	3.453570	3.964821	6.658472	C		-3.459496	4.551043	3.892737
С	2.917827	1.625364	7.001467	н	ł	-3.244556	5.345999	1.886461
Н	2.776626	0.418389	5.206039	н	ł	-3.969698	1.066268	2.122782
Н	3.721290	4.574544	4.599440	н	ł	-3.925230	1.212598	4.648721
Н	3.654739	4.957837	7.061895	н	ł	-3.194203	5.486431	4.379976
Н	2.703121	0.795312	7.675906	Н	ł	-3.511180	3.410080	5.75604

9.2.21 Struktur von [*T*-4-*S*]-Chlorido-η⁶-benzol(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-talopyranosid)ruthenium(II)-Kation
 ([*T*-4-*S*]-**80b**)

Die Strukturoptimierung des Ruthenium(II)-Komplex-Kations [*T*-4-*S*]-**80b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (xyz; Abbildung 3.24):

54								
Coo	rdinates from	ORCA-job Ru	C6H6NNTalS					
С	-0.075433	-0.015187	1.205252	C	2	3.480797	3.934161	6.726817
Н	-0.532233	-0.912086	1.664137	C	2	3.102524	1.563463	7.065067
0	1.296472	-0.089293	1.600468	н	ł	2.980177	0.362641	5.262040
С	2.082578	0.994153	1.071486	н	ł	3.667498	4.569887	4.665877
Н	2.047980	0.986875	-0.031586	н	ł	3.640331	4.933469	7.133434
С	-0.723585	1.269739	1.738039	н	1	2.966854	0.715587	7.737793
Н	-1.751980	1.349684	1.366883	н	1	3.274421	3.005976	8.667447
С	1.568541	2.354243	1.583805	N	J	-0.798288	1.279676	3.225182
Н	2.130122	3.154673	1.058816	н	1	0.119926	1.010758	3.602765
С	0.074752	2.492078	1.286826	н	1	-1.508341	0.606941	3.528935
Н	-0.023990	2.573667	0.194412	N	١	-0.523825	3.695361	1.949986
0	-0.258301	-0.001084	-0.183716	н	1	0.148149	4.468583	1.947039
0	1.785395	2.474015	2.997479	н	ł	-1.358297	3.983233	1.421708
С	3.515207	0.795201	1.545204	R	₹u	-1.311717	3.272529	3.945632
Н	3.850915	-0.229560	1.345902	н	1	1.150889	4.792742	4.630918
Н	4.171238	1.510621	1.012931	C	2	0.178674	4.494304	5.017737
С	0.132919	-1.242126	-0.807200	C	2	-2.384058	3.561030	5.847317
Н	1.208242	-1.430511	-0.663151	C	2	0.065679	3.254076	5.684805
Н	-0.093539	-1.136501	-1.874091	C	2	-0.992401	5.289333	4.766999
н	-0.445895	-2.079778	-0.381962	C	2	-2.263038	4.827034	5.179952
0	3.623845	0.991453	2.962348	C	2	-1.228494	2.783183	6.092463
С	3.189915	2.272280	3.332852	H	1	0.948619	2.629574	5.807358
Н	3.765840	3.045941	2.778745	н	1	-0.917784	6.209544	4.188659
С	3.295415	2.449280	4.819560	Н	ł	-3.160915	5.368900	4.889914
С	3.278075	2.850478	7.587968	н	1	-1.331854	1.788925	6.525668
С	3.108594	1.360235	5.682190	н	ł	-3.371732	3.158158	6.061507
С	3.494070	3.730740	5.344063	C		-3.364054	2.922023	2.732857

9.2.22 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer a (**112a**)

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **112a** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte

überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.81; xyz):

Cool	rdinates from	ORCA-job M	oCpNNGlu2
Н	0.203913	-0.246681	0.007733
С	0.054045	-0.126897	1.095846
0	0.320057	-1.416282	1.632712
С	0.138364	-1.464948	3.060557
Н	0.780049	-0.718712	3.557122
С	-1.326311	-1.165961	3.405415
Н	-1.961297	-1.908818	2.872529
0	0.892091	0.887731	1.606841
С	2.275787	0.706341	1.229725
Н	2.824291	1.562190	1.638823
Н	2.369966	0.685900	0.130801
Н	2.667382	-0.231711	1.649314
С	0.466530	-2.853168	3.598270
Н	1.528304	-3.102465	3.481948
С	-1.654732	0.229061	2.917797
Н	-1.013540	0.953204	3.443411
С	-1.390894	0.318716	1.421633
0	-1.542880	-1.245175	4.806515
С	-1.177377	-2.579939	5.278747
Н	-0.149672	-3.612437	3.079521
Н	-1.812447	-3.302156	4.722890
0	0.186527	-2.848151	5.007168
С	-1.430874	-2.639535	6.752513
С	-1.944368	-2.732473	9.497628
С	-2.526120	-3.363174	7.235550
С	-0.588114	-1.961663	7.643616
С	-0.845897	-2.010394	9.014445

С	-2.784359	-3.409857	8.608673
н	-3.171290	-3.898591	6.535311
н	0.273005	-1.416090	7.256852
Н	-0.186201	-1.491061	9.710864
Н	-3.634308	-3.980599	8.984462
Н	-2.140234	-2.773043	10.569962
Ν	-3.058954	0.645996	3.151882
Н	-3.236322	0.656172	4.161339
Н	-3.693132	-0.059635	2.763599
Н	-2.085147	-0.349054	0.890630
Ν	-1.685170	1.716109	0.999279
Н	-0.839974	2.270669	1.185143
Н	-1.836729	1.749287	-0.011251
Мо	-3.418553	2.677892	2.180575
Н	-2.425023	5.475041	1.536469
С	-2.698071	4.870455	2.396064
С	-1.796098	4.135981	3.230915
Н	-4.918011	5.218983	2.579771
Н	-0.721264	4.048358	3.090001
С	-2.546910	3.531530	4.267837
Н	-2.145423	2.895591	5.053975
С	-3.925272	3.880700	4.094031
Н	-4.744146	3.601381	4.750028
С	-4.018689	4.734021	2.945163
С	-4.043848	3.094975	0.349586
С	-5.273994	2.021285	2.090232
0	-4.426891	3.359187	-0.715468
0	-6.386841	1.683284	2.062074

9.2.23 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer b (**112b**)

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **112b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid7, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.81; xyz):

Cool	rdinates from	ORCA-job M	oCpNNGlu1
Н	0.105209	-0.692820	-0.159681
С	0.024818	-0.458797	0.917888
0	0.271542	-1.701070	1.565938
С	0.177114	-1.597223	2.999816
Н	0.875501	-0.833814	3.379301
С	-1.252349	-1.201355	3.392544
Н	-1.943123	-1.964143	2.964816
0	0.923629	0.562938	1.277661
С	2.278083	0.292749	0.852032
Н	2.872535	1.166853	1.139978
Н	2.311429	0.154828	-0.242112
Н	2.663145	-0.610120	1.348048
С	0.484151	-2.938906	3.655194
Н	1.528119	-3.241755	3.508545
С	-1.559113	0.153609	2.787273
Н	-0.864712	0.902014	3.197003
С	-1.382864	0.075778	1.277167
0	-1.397415	-1.143477	4.802258
С	-1.055344	-2.439681	5.380813
Н	-0.187052	-3.718492	3.245658
Н	-1.742271	-3.187478	4.929304

0	0.282910	-2.787459	5.068904
С	-1.229859	-2.352482	6.864167
С	-1.581906	-2.182126	9.630363
С	-2.248984	-3.081108	7.485766
С	-0.382318	-1.537418	7.626626
С	-0.559869	-1.454018	9.008215
С	-2.426081	-2.996678	8.869983
Н	-2.898551	-3.721930	6.885126
Н	0.416362	-0.983580	7.132532
Н	0.101523	-0.824250	9.604625
Н	-3.217273	-3.569941	9.354549
Н	-1.715908	-2.117644	10.711001
Ν	-2.935639	0.642283	3.068364
Н	-3.004214	0.833199	4.072253
Н	-3.597744	-0.121245	2.888002
Н	-2.131016	-0.614384	0.858598
Ν	-1.654386	1.433649	0.737937
Н	-0.812209	1.998274	0.897977
Н	-1.784518	1.396173	-0.276761
Мо	-3.494318	2.406880	1.715463
Н	-4.315119	0.868374	-0.923413

С	-4.732580	1.539262	-0.175776	C	-5.813558	2.322195	1.705986
С	-4.666116	2.970629	-0.199907	Н	-6.393909	2.352349	2.623156
Н	-5.647743	0.119908	1.286962	C	-5.434402	1.143779	0.988229
Н	-4.230499	3.578914	-0.986751	С	-3.575673	3.331020	3.461699
С	-5.360816	3.459972	0.956540	С	-2.383194	4.023554	1.522299
Н	-5.544121	4.501377	1.200207	0	-3.650425	3.894511	4.474747
				0	-1.769092	5.002174	1.388310

9.2.24 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-gulopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer a (**114a**_{Mo})

Die Strukturoptimierung des Wolfram(II)-Komplex-Kations **114a** wurde zur Vereinfachung das entsprechende Molybdän(II)-Komplex-Kation **114a**_{Mo} berechnet. Es wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise das Funktional BP86 verwendet. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.80; xyz):

Coordinates from ORC	CA-job cisMoCpCO2NN	√Gul

С	-1.900749	-0.964829	3.474416
С	-3.168223	-1.556927	2.865976
С	-2.216681	0.080503	4.558401
Н	-1.295142	0.370110	5.096841
С	-4.114965	-2.029947	3.973942
Н	-5.111615	-2.261350	3.539039
С	-4.315672	-0.960379	5.059090
Н	-4.925757	-0.128958	4.658472

0	-3.056286	-0.449527	5.549674
0	-2.762498	1.232967	3.909583
С	-5.037663	-1.596659	6.243942
Н	-6.081594	-1.810946	5.939663
Н	-5.041366	-0.916834	7.105326
0	-3.521306	-3.204754	4.510966
0	-4.386204	-2.794313	6.665048
С	-4.311307	-3.735575	5.612170

-5.331444	-3.930062	5.214350	Н	-0.608389	0.474866	2.713069
-3.654271	-4.993763	6.086876	Н	-0.323865	-1.030900	2.128084
-2.405724	-7.354001	6.908386	Ν	-3.773552	-0.526665	1.978479
-4.173558	-6.232330	5.696184	Н	-4.619787	-0.900059	1.542714
-2.508926	-4.933243	6.891743	Н	-4.028651	0.285474	2.557254
-1.887867	-6.114002	7.302284	Мо	-2.238271	0.238734	0.482424
-3.549212	-7.413748	6.105888	Н	-0.006936	2.151131	-0.293776
-5.071108	-6.270398	5.074823	C	-1.079733	2.153973	-0.126486
-2.125259	-3.961375	7.203195	C	-1.745793	2.525255	1.085677
-1.000840	-6.070372	7.935721	Н	-1.911228	1.601611	-2.146551
-3.957999	-8.379057	5.805167	Н	-1.269078	2.793183	2.024743
-1.920239	-8.275102	7.233672	C	-3.141291	2.444356	0.870036
-2.959021	2.329723	4.829773	Н	-3.909200	2.640283	1.613772
-3.699938	2.065625	5.598203	C	-3.365832	2.022040	-0.479201
-3.315366	3.179104	4.234631	Н	-4.331668	1.898552	-0.959501
-2.004867	2.588323	5.319141	C	-2.086098	1.862537	-1.107850
-1.357034	-1.773507	3.979903	C	-3.207484	-0.999664	-0.706452
-2.904158	-2.416900	2.235218	C	-0.860311	-0.870970	-0.392344
-1.068150	-0.376300	2.375388	0	-3.781870	-1.699331	-1.437237
			0	-0.047525	-1.496949	-0.940799
	-5.331444 -3.654271 -2.405724 -4.173558 -2.508926 -1.887867 -3.549212 -5.071108 -2.125259 -1.000840 -3.957999 -1.920239 -2.959021 -3.699938 -3.315366 -2.004867 -1.357034 -2.904158 -1.068150	-5.331444-3.930062-3.654271-4.993763-2.405724-7.354001-4.173558-6.232330-2.508926-4.933243-1.887867-6.114002-3.549212-7.413748-5.071108-6.270398-2.125259-3.961375-1.000840-6.070372-3.957999-8.379057-1.920239-8.275102-2.9590212.329723-3.6999382.065625-3.3153663.179104-2.0048672.588323-1.357034-1.773507-2.904158-2.416900-1.068150-0.376300	-5.331444-3.9300625.214350-3.654271-4.9937636.086876-2.405724-7.3540016.908386-4.173558-6.2323305.696184-2.508926-4.9332436.891743-1.887867-6.1140027.302284-3.549212-7.4137486.105888-5.071108-6.2703985.074823-2.125259-3.9613757.203195-1.000840-6.0703727.935721-3.957999-8.3790575.805167-1.920239-8.2751027.233672-2.9590212.3297234.829773-3.6999382.0656255.598203-3.3153663.1791044.234631-2.0048672.5883235.319141-1.357034-1.7735073.979903-2.904158-2.4169002.235218-1.068150-0.3763002.375388	-5.331444-3.9300625.214350H-3.654271-4.9937636.086876H-2.405724-7.3540016.908386N-4.173558-6.2323305.696184H-2.508926-4.9332436.891743H-1.887867-6.1140027.302284Mo-3.549212-7.4137486.105888H-5.071108-6.2703985.074823C-2.125259-3.9613757.203195C-1.000840-6.0703727.935721H-3.957999-8.3790575.805167H-1.920239-8.2751027.233672C-2.9590212.3297234.829773H-3.6999382.0656255.598203C-3.3153663.1791044.234631H-2.0048672.5883235.319141C-1.357034-1.7735073.979903C-2.904158-2.4169002.235218C-1.068150-0.3763002.375388O	-5.331444-3.9300625.214350H-0.608389-3.654271-4.9937636.086876H-0.323865-2.405724-7.3540016.908386N-3.773552-4.173558-6.2323305.696184H-4.619787-2.508926-4.9332436.891743H-4.028651-1.887867-6.1140027.302284Mo-2.238271-3.549212-7.4137486.105888H-0.006936-5.071108-6.2703985.074823C-1.079733-2.125259-3.9613757.203195C-1.745793-1.000840-6.0703727.935721H-1.911228-3.957999-8.3790575.805167H-1.269078-1.920239-8.2751027.233672C-3.141291-2.9590212.3297234.829773H-3.909200-3.6999382.0656255.598203C-3.365832-3.3153663.1791044.234631H-4.331668-2.0048672.5883235.319141C-2.086098-1.357034-1.7735073.979903C-3.207484-2.904158-2.4169002.235218C-0.860311-1.068150-0.3763002.375388O-3.781870O-0.047525-0.3763002.375388O-3.781870	-5.331444-3.9300625.214350H-0.6083890.474866-3.654271-4.9937636.086876H-0.323865-1.030900-2.405724-7.3540016.908386N-3.773552-0.526665-4.173558-6.2323305.696184H-4.619787-0.900059-2.508926-4.9332436.891743H-4.0286510.285474-1.887867-6.1140027.302284Mo-2.2382710.238734-3.549212-7.4137486.105888H-0.0069362.151131-5.071108-6.2703985.074823C-1.0797332.153973-2.125259-3.9613757.203195C-1.7457932.525255-1.000840-6.0703727.935721H-1.9112281.601611-3.957999-8.3790575.805167H-1.2690782.793183-1.920239-8.2751027.233672C-3.1412912.444356-2.9590212.3297234.829773H-3.9092002.640283-3.699382.0656255.598203C-3.3658322.022040-3.3153663.1791044.234631H-4.3316681.898552-2.0048672.5883235.319141C-2.0860981.862537-1.357034-1.7735073.979903C-3.207484-0.999664-2.904158-2.4169002.235218C-0.860311-0.870970-1.068150-0.3763002.375388O-3.781870-1.699331 <tr< td=""></tr<>

9.2.25 Struktur von [*SPY*-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵cyclopentadienyl(methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-gulopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer b (**114b**_{Mo})

Die Strukturoptimierung des Wolfram(II)-Komplex-Kations **114b** wurde zur Vereinfachung das entsprechende Molybdän(II)-Komplex-Kation **114b**_{Mo} berechnet. Es wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise das Funktional BP86 verwendet. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.80; xyz):

55								
Coor	dinates from	ORCA-job ci	sMoCpCO1NN	lGul				
С	-1.853089	-0.773688	3.351425	(С	-3.608279	2.372704	4.243484
С	-2.915757	-1.604186	2.633631	H	Н	-4.392780	2.049303	4.943148
С	-2.488122	0.265379	4.295232	ŀ	Н	-4.011134	3.088328	3.518173
Н	-1.714004	0.743741	4.923361	H	Н	-2.780363	2.832942	4.807903
С	-3.942425	-2.150548	3.631169	ŀ	Н	-1.256396	-1.446180	3.980545
н	-4.821522	-2.549312	3.078849	ŀ	Н	-2.433819	-2.456803	2.133923
С	-4.450046	-1.067573	4.596021	1	N	-0.988605	-0.098911	2.325266
н	-5.106881	-0.363284	4.052573	H	Н	-0.809865	0.864437	2.620705
0	-3.361615	-0.347014	5.210858	H	Н	-0.079685	-0.564753	2.274281
0	-3.115271	1.248820	3.478173	1	N	-3.509995	-0.745545	1.576530
С	-5.238592	-1.740987	5.715358	H	Н	-4.255118	-1.240927	1.081121
н	-6.187240	-2.125982	5.291252	H	Н	-3.908294	0.093109	2.023280
н	-5.461214	-1.024463	6.515876	1	Мо	-1.862810	-0.031665	0.189048
0	-3.277043	-3.198382	4.326684	H	Н	-0.047576	-2.617056	0.389108
0	-4.492340	-2.804663	6.308144	(С	-0.613963	-2.039599	-0.337863
С	-4.137802	-3.778654	5.348398	(С	-0.133433	-0.911989	-1.079219
н	-5.052907	-4.142550	4.831286	H	Н	-2.600579	-3.057270	-0.319149
С	-3.390776	-4.899096	6.002042	H	Н	0.873011	-0.505798	-1.044705
С	-1.976146	-7.000445	7.180682	(С	-1.191756	-0.467985	-1.943119
С	-3.702907	-6.222687	5.675132	H	Н	-1.128940	0.329822	-2.675895
С	-2.370142	-4.623688	6.921891	(С	-2.331344	-1.301888	-1.697609
С	-1.665624	-5.675247	7.510299	H	Н	-3.287403	-1.241983	-2.208735
С	-2.995426	-7.274833	6.263709	(С	-1.957305	-2.275808	-0.717574
н	-4.507315	-6.428617	4.965358	(С	-3.228033	1.284946	-0.335814
н	-2.151084	-3.587803	7.182183	(С	-0.957301	1.725463	0.188065
Н	-0.876951	-5.464362	8.233835	(0	-4.025621	2.053333	-0.693953
Н	-3.244707	-8.306809	6.014042	(0	-0.430780	2.761972	0.162317
н	-1.427540	-7.820308	7.646335					

```
    9.2.26 Struktur von [OC-6-42]-fac-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)technetium(I) – Isomer a (115a<sub>Tc</sub>)
```

Die Strukturoptimierung des Technetium(I)-Komplexes **115a**_{Tc} wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die

Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.106; xyz):

Coo	Coordinates from ORCA-job facReNNGlu2					
С	-2.224236	-1.168620	2.871000			
С	-3.719856	-1.407837	2.626142			
С	-2.006855	-0.178086	4.034570			
Н	-0.941217	-0.140185	4.330025			
С	-4.357976	-1.823244	3.937067			
С	-4.093540	-0.755150	5.002562			
Н	-4.529140	0.198520	4.661742			
0	-2.678788	-0.616958	5.218830			
0	-2.441477	1.082672	3.586200			
С	-4.772105	-1.197034	6.293292			
Н	-4.712330	-0.429011	7.075000			
С	-2.137521	2.136509	4.513159			
Н	-2.672413	1.987614	5.464344			
Н	-2.462269	3.070491	4.039630			
Н	-1.050856	2.172971	4.710665			
Н	-1.749438	-2.120703	3.152418			
Ν	-1.617905	-0.722476	1.597878			
Н	-1.972919	0.217349	1.369523			
Н	-0.600465	-0.670952	1.681265			
Н	-4.168686	-0.471126	2.264164			
Н	-3.894297	-2.773424	4.287569			
0	-5.762537	-2.012142	3.768761			
С	-6.351502	-2.410613	5.020651			
н	-5.845747	-3.344218	5.352834			
Н	-4.298831	-2.130184	6.657781			

0	-6.165878	-1.412302	6.020400
С	-7.819673	-2.627605	4.807309
С	-10.554499	-3.038161	4.397442
С	-8.628095	-1.568745	4.373496
С	-8.380401	-3.887607	5.034703
С	-9.748240	-4.094802	4.830447
С	-9.993103	-1.775409	4.169442
Н	-8.177621	-0.591671	4.197811
Н	-7.742218	-4.707131	5.372786
Н	-10.183101	-5.079406	5.008103
Н	-10.622794	-0.951693	3.829855
Н	-11.621780	-3.197463	4.235844
Ν	-3.895313	-2.402506	1.536201
Н	-4.817148	-2.253432	1.113763
Н	-3.876836	-3.352793	1.916704
Тс	-2.339020	-2.064967	-0.076467
С	-0.998546	-1.547147	-1.357154
С	-3.174852	-3.173762	-1.411458
0	-0.181116	-1.224504	-2.115886
0	-3.687092	-3.847167	-2.205891
С	-1.259546	-3.521581	0.520465
0	-0.605559	-4.408753	0.911138
Br	-3.898540	0.008883	-0.609677

9.2.27 Struktur von [OC-6-42]-fac-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)technetium(I)
 – Isomer b (115b_{Tc})

Die Strukturoptimierung des Technetium(I)-Komplexes **115b**_{Tc} wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.106; xyz):

Coo	rdinates from	ORCA-job fa	cReNNGlu1
С	-2.248546	-1.166374	2.854608
С	-3.743284	-1.406953	2.616272
С	-2.018306	-0.178626	4.012225
Н	-0.952305	-0.150542	4.303478
С	-4.372167	-1.816473	3.934296
С	-4.109424	-0.736302	4.986935
Н	-4.547727	0.213621	4.637755
0	-2.695014	-0.592211	5.199956
0	-2.437130	1.092177	3.555104
С	-4.785072	-1.165946	6.283619
Н	-4.727427	-0.389406	7.057044
С	-2.105894	2.145235	4.474590
Н	-2.631269	2.006212	5.432361
Н	-2.422705	3.083513	4.003701
Н	-1.016659	2.166077	4.658698
Н	-1.787026	-2.128841	3.120546
Ν	-1.612954	-0.732938	1.585983
Н	-1.704068	0.282484	1.489925
Н	-0.618682	-0.980688	1.605109
Н	-4.216479	-0.479450	2.260828
Н	-3.903163	-2.761508	4.285364
0	-5.778332	-2.007588	3.768944

С	-6.364160	-2.397187	5.027171
Н	-5.854319	-3.326188	5.364097
Н	-4.308296	-2.093287	6.657323
0	-6.178928	-1.388630	6.015147
С	-7.831735	-2.621385	4.816166
С	-10.561666	-3.050725	4.390788
С	-8.663369	-1.547227	4.473391
С	-8.367175	-3.906108	4.945492
С	-9.732306	-4.122692	4.733053
С	-10.025899	-1.763065	4.261878
Н	-8.233338	-0.549827	4.379484
Н	-7.711422	-4.737436	5.213702
Н	-10.147312	-5.126396	4.835083
Н	-10.674126	-0.926873	3.995333
Н	-11.627132	-3.217105	4.224397
Ν	-3.889399	-2.420775	1.546122
Н	-4.880214	-2.529327	1.317844
Н	-3.535970	-3.329720	1.879529
Тс	-2.499962	-1.896715	-0.155823
Br	-1.028759	-3.831927	0.923706
С	-1.137576	-1.420274	-1.431002
С	-3.312896	-3.049863	-1.463126

С	-3.592203	-0.436203	-0.722071	0	-3.816173	-3.749195	-2.241112
0	-0.310970	-1.120954	-2.189383	0	-4.259549	0.463906	-1.050981

9.2.28 Struktur von [OC-6-24]-mer-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)technetium(I)
 – Isomer c (115c_{Tc})

Die Strukturoptimierung des Technetium(I)-Komplexes **115c**_{Tc} wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.106; xyz):

Coordinates from ORCA-job merReNNGlu1				
С	-2.236224	-1.148804	2.898993	
С	-3.730955	-1.406908	2.651278	
С	-2.023003	-0.158647	4.062209	
Н	-0.957981	-0.112764	4.357055	
С	-4.369881	-1.809824	3.968259	
С	-4.110042	-0.736194	5.028388	
Н	-4.550386	0.214509	4.685062	
0	-2.695055	-0.587675	5.244849	
0	-2.460480	1.102277	3.601119	
С	-4.786804	-1.175904	6.321197	
Н	-4.727774	-0.405863	7.101028	
С	-2.159945	2.163019	4.523605	
Н	-2.693167	2.014029	5.475294	
Н	-2.490243	3.093849	4.047660	
Н	-1.073445	2.205200	4.718791	
Н	-1.761465	-2.102459	3.174986	

Ν	-1.608849	-0.694448	1.631478
Н	-1.839234	0.294324	1.496213
Н	-0.591191	-0.754624	1.703522
Н	-4.197560	-0.477244	2.291625
Н	-3.906027	-2.758133	4.321823
0	-5.773484	-1.994367	3.797979
С	-6.366140	-2.392727	5.051048
Н	-5.860695	-3.326764	5.380946
Н	-4.311267	-2.107055	6.687520
0	-6.179499	-1.393818	6.049434
С	-7.833153	-2.609911	4.831869
С	-10.560179	-3.029097	4.381513
С	-8.666345	-1.525172	4.528914
С	-8.365365	-3.900193	4.908788
С	-9.729069	-4.111676	4.683617
С	-10.027642	-1.736049	4.305174

Н	-8.239045	-0.523673	4.474986	Тс	-2.365507	-1.944265	-0.065568
Н	-7.708180	-4.740211	5.144352	С	-1.058745	-1.479845	-1.369411
Н	-10.141409	-5.119819	4.743176	0	-0.244089	-1.180038	-2.151283
Н	-10.677092	-0.891837	4.068799	С	-1.211744	-3.481200	0.418089
Н	-11.624446	-3.191669	4.204347	0	-0.510600	-4.377706	0.641357
Ν	-3.863170	-2.410739	1.576840	Br	-3.839345	-3.590245	-1.479025
Н	-4.808152	-2.423229	1.182178	С	-3.485474	-0.466807	-0.786763
Н	-3.693901	-3.355284	1.934050	0	-4.099062	0.388640	-1.269189

```
    9.2.29 Struktur von [OC-6-34]-mer-Bromidotricarbonyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid)technetium(I)
    – Isomer d (115d<sub>Tc</sub>)
```

Die Strukturoptimierung des Technetium(I)-Komplexes **115d**_{Tc} wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 3.106; xyz):

48			
Соо	rdinates from	ORCA-job m	erReNNGlu2
С	-2.238829	-1.186019	2.890501
С	-3.736587	-1.436015	2.656153
С	-2.026949	-0.176593	4.038473
Н	-0.962109	-0.126195	4.330270
С	-4.376040	-1.823576	3.975385
С	-4.112802	-0.734913	5.019857
Н	-4.550753	0.211553	4.661825
0	-2.699063	-0.590124	5.232083
0	-2.470847	1.073620	3.562375

С	-4.793469	-1.153231	6.317440
Н	-4.735475	-0.371172	7.085072
С	-2.144376	2.153364	4.453362
Н	-2.652782	2.026559	5.421981
Н	-2.485059	3.074355	3.965781
Н	-1.053091	2.197259	4.617741
Н	-1.769254	-2.135838	3.188986
Ν	-1.633505	-0.767246	1.613166
Н	-1.822681	0.224758	1.444880

Н	-0.616120	-0.883571	1.589446	н	-7.725026	-4.727904	5.229590
н	-4.196045	-0.508543	2.282957	Н	-10.159274	-5.111052	4.836337
н	-3.911938	-2.766628	4.342695	Н	-10.679047	-0.903424	4.033999
0	-5.780320	-2.014185	3.805240	Н	-11.634622	-3.194878	4.237108
С	-6.374579	-2.388198	5.067022	Ν	-3.905811	-2.461258	1.592386
н	-5.870058	-3.316916	5.413226	Н	-4.887209	-2.474661	1.305726
н	-4.322371	-2.079853	6.700181	Н	-3.711745	-3.388000	1.983048
0	-6.187182	-1.372252	6.044917	Тс	-2.487717	-2.027223	-0.079115
С	-7.841624	-2.607950	4.850186	C	-1.342661	-3.581734	0.376773
С	-10.569766	-3.031009	4.409422	0	-0.688205	-4.516471	0.582017
С	-8.670796	-1.529776	4.514119	C	-3.585911	-0.521370	-0.768144
С	-8.378556	-3.893487	4.965396	0	-4.228006	0.324915	-1.230236
С	-9.742857	-4.106937	4.745124	C	-3.276272	-3.110188	-1.430879
С	-10.032581	-1.742627	4.295046	0	-3.777065	-3.779703	-2.246382
н	-8.240152	-0.531608	4.432063	Br	-0.438466	-1.058389	-1.405048

9.2.30 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-mannopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer a (**116a**)

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **116a** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 6.1; xyz):

 55

 Coordinates from ORCA-job MoCpNNman1

 H
 -0.388032
 1.788433
 0.196410
 O
 -1.179862
 0.108641
 0.961392

 C
 -0.238328
 1.182387
 1.110564
 C
 -1.119400
 -0.805838
 2.080329

Н	-0.100154	-1.206947	2.192174	Н	-4.304227	-2.024901	6.199623
С	-1.522842	-0.062605	3.352364	Н	-0.667543	-3.944280	4.919306
Н	-2.550363	0.338376	3.208290	Н	-0.683201	-5.351704	6.982832
0	1.087797	0.769524	1.241646	Н	-4.329284	-3.430460	8.260241
С	1.586024	0.108985	0.056103	Н	-2.514162	-5.092009	8.649652
Н	2.640949	-0.113588	0.250138	N	-1.069087	1.868110	4.782041
Н	1.495132	0.777565	-0.816864	Н	-0.325735	2.479014	5.131610
Н	1.028465	-0.820480	-0.132729	Н	-1.267741	1.189407	5.526597
С	-2.109576	-1.951725	1.894352	N	-1.914878	2.632526	2.256496
Н	-1.834409	-2.608367	1.060064	Н	-1.854388	3.473609	1.676510
С	-0.576527	1.095640	3.604632	Н	-2.513074	1.974419	1.743071
Н	0.434010	0.703387	3.790370	Мо	-2.892832	3.151856	4.269553
С	-0.564141	2.005125	2.378190	Н	-2.893297	4.332245	7.070454
Н	0.178367	2.806176	2.498194	С	-2.859427	4.658241	6.035386
0	-1.519090	-0.928463	4.477647	C	-3.992484	4.914795	5.194241
С	-2.465440	-2.018316	4.234876	Н	-0.658708	4.917942	5.660410
Н	-3.124266	-1.542331	1.722905	Н	-5.035443	4.824588	5.479933
Н	-3.455209	-1.544906	4.060371	C	-3.497775	5.359980	3.921621
0	-2.084322	-2.752874	3.086198	Н	-4.103851	5.665429	3.074047
С	-2.479797	-2.898518	5.444458	C	-2.068376	5.415604	4.001149
С	-2.503369	-4.472645	7.751734	Н	-1.395725	5.733776	3.207995
С	-3.510341	-2.753072	6.379680	C	-1.680406	4.988028	5.293516
С	-1.457991	-3.831993	5.661533	C	-4.504139	2.575421	3.287861
С	-1.473271	-4.618737	6.814507	C	-3.796906	1.819061	5.409103
С	-3.522316	-3.539863	7.534748	0	-4.361112	1.063695	6.089946

9.2.31 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵ cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α D-mannopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer b (**116b**)

0

-5.471138 2.248321

2.730213

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **116b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 6.1; xyz):

55							
Coor	dinates from	ORCA-job M	oCpNNman2				
Н	0.383612	0.370832	-0.241779	С	-3.471262	-2.909241	7.948347
С	0.375316	0.325642	0.863719	Н	-4.025486	-2.780125	5.859204
0	0.010565	-1.039485	1.141820	н	0.125206	-2.032197	6.739848
С	-0.052815	-1.289436	2.562119	н	-0.319827	-2.423417	9.165773
Н	0.905054	-1.036265	3.042669	н	-4.477212	-3.166149	8.282035
С	-1.172557	-0.432324	3.153887	н	-2.620497	-2.986630	9.932057
Н	-2.103975	-0.688799	2.608039	N	-1.977614	1.876712	3.444152
0	1.601945	0.705635	1.405559	н	-1.657598	2.839066	3.575195
С	2.718131	0.003438	0.812452	Н	-2.243811	1.528476	4.373027
Н	3.621084	0.421664	1.270424	N	-2.004277	1.101589	0.787652
Н	2.735058	0.172047	-0.277592	Н	-1.985160	1.550389	-0.130717
Н	2.650831	-1.075424	1.017799	Н	-2.123898	0.095876	0.612162
С	-0.397653	-2.750707	2.827116	Мо	-3.789865	1.820184	2.057130
Н	0.416332	-3.428580	2.543733	н	-4.163923	-1.308786	1.754406
С	-0.853087	1.036508	2.946211	С	-4.662739	-0.442357	2.182834
Н	0.078803	1.279100	3.477640	С	-5.568543	0.424939	1.495550
С	-0.677630	1.292086	1.449892	н	-3.854340	-0.392499	4.265504
Н	-0.361837	2.328996	1.273856	н	-5.909904	0.309560	0.471240
0	-1.371837	-0.695073	4.537177	С	-6.005667	1.430839	2.421017
С	-1.675822	-2.115013	4.709771	н	-6.740839	2.204859	2.226018
Н	-1.314818	-3.023924	2.268679	С	-5.329372	1.200091	3.664489
Н	-2.582465	-2.325139	4.098276	н	-5.463396	1.770217	4.578764
0	-0.606672	-2.910221	4.240160	С	-4.513346	0.030828	3.508960
С	-1.926654	-2.368463	6.161353	С	-3.929134	3.701789	2.612445
С	-2.427638	-2.810043	8.873124	С	-4.163378	2.846770	0.403387
С	-3.218964	-2.688520	6.591031	0	-4.405962	3.457591	-0.554535
С	-0.880039	-2.270603	7.088136	0	-4.073254	4.802489	2.961785
С	-1.133052	-2.492702	8.442314				

9.2.32 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido- η^5 cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy- α -D-talopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer a (**117a**)

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **117a** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte

überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 6.1; xyz):

Coo	Coordinates from ORCA-job MoCpNNTal1					
С	0.301758	-0.440075	0.917513			
Н	-0.113325	-1.366667	1.358335			
0	1.613937	-0.361495	1.459349			
С	2.353350	0.780596	0.984276			
н	2.491134	0.714478	-0.108671			
С	-0.529647	0.787526	1.330734			
н	-1.524292	0.722497	0.868463			
С	1.634588	2.097466	1.326170			
н	2.168008	2.923695	0.813027			
С	0.169553	2.069916	0.878561			
н	0.153582	2.105484	-0.219159			
0	0.263125	-0.481162	-0.484577			
0	1.637844	2.331190	2.740457			
С	3.710518	0.769657	1.680573			
н	4.175026	-0.220692	1.600535			
н	4.361934	1.523892	1.198139			
С	0.860156	-1.682718	-1.018438			
н	1.928260	-1.736561	-0.757569			
н	0.737802	-1.631564	-2.106118			
н	0.341777	-2.572883	-0.622914			
0	3.583261	1.050508	3.079230			
С	2.989667	2.302685	3.295848			
н	3.561125	3.091120	2.758553			
С	2.851824	2.602215	4.760350			
С	2.478322	3.226419	7.459113			
С	2.986182	1.603221	5.731223			
С	2.532082	3.912180	5.140755			
С	2.341974	4.224003	6.487561			

С	2.802192	1.920380	7.080094
н	3.246209	0.589077	5.429466
н	2.430731	4.689025	4.380176
Н	2.093456	5.244836	6.779394
н	2.914063	1.144102	7.837996
н	2.336249	3.469077	8.512919
Ν	-0.708634	0.869107	2.801296
н	0.228668	0.929597	3.228942
н	-1.171408	0.028770	3.156584
Ν	-0.571666	3.242164	1.457734
н	0.099580	3.980151	1.686460
н	-1.210170	3.627720	0.758154
Мо	-1.818725	2.771311	3.344275
н	-3.813692	0.572976	2.256157
С	-3.820943	1.574269	2.680728
С	-3.800326	2.784354	1.946508
н	-3.889098	1.180182	4.894448
н	-3.786969	2.870003	0.862294
С	-3.803458	3.873550	2.876940
Н	-3.832681	4.929570	2.626165
С	-3.853049	3.320809	4.201166
Н	-3.926952	3.881031	5.127485
С	-3.836696	1.892146	4.076328
С	-1.027142	2.408632	5.114330
С	-0.995484	4.455614	3.952643
0	-0.620161	2.208485	6.183854
0	-0.523013	5.451623	4.327434

9.2.33 Struktur von [SPY-5-14]-Dicarbonylchlorido-η⁵ cyclopentadienyl(methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-diamino-2,3-dideoxy-α D-talopyranosid)molybdän(II)-Kation – Isomer b (117b)

Die Strukturoptimierung des Molybdän(II)-Komplex-Kations **117b** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise mit dem Funktional BP86 durchgeführt. Zur optimalen Struktur mussten jedoch strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt werden. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst durch die Wahl strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr gefunden, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden. Außerdem wurde eine van-der-*Waals*-Korrektur (VDW06) durchgeführt.

BP86 (Abbildung 6.1; xyz):

Cool	Coordinates from ORCA-job MoCpNNTal2				
С	-0.004269	0.001675	1.094238		
Н	-0.448299	-0.910786	1.535239		
0	1.395444	-0.152815	1.323778		
С	2.169020	0.935183	0.787965		
Н	2.033791	0.997696	-0.305555		
С	-0.532432	1.264759	1.794990		
Н	-1.597427	1.391137	1.561459		
С	1.759953	2.277069	1.420279		
Н	2.289622	3.089391	0.882894		
С	0.247004	2.493654	1.326231		
Н	0.006454	2.667941	0.268961		
0	-0.343835	0.134178	-0.258528		
0	2.121086	2.318189	2.813448		
С	3.631214	0.662284	1.114419		
Н	3.908970	-0.357703	0.823121		
Н	4.262873	1.389055	0.568485		
С	-0.091015	-1.069801	-1.014577		
Н	0.982445	-1.314481	-1.011300		
Н	-0.431112	-0.869637	-2.036722		
Н	-0.660686	-1.912443	-0.587264		
0	3.873048	0.763026	2.525132		
С	3.542655	2.033220	3.012882		

н	4.101187	2.817265	2.457147
С	3.778216	2.108174	4.492716
С	4.030039	2.323150	7.269340
С	3.624771	0.970908	5.297739
С	4.072289	3.344878	5.076340
С	4.194485	3.454875	6.463998
С	3.753688	1.081261	6.685058
н	3.420287	0.007790	4.829882
Н	4.214983	4.222033	4.440578
н	4.428023	4.419109	6.916637
Н	3.645228	0.195525	7.312316
н	4.132183	2.405788	8.351990
Ν	-0.402009	1.182183	3.272478
Н	0.599754	1.075030	3.493428
Н	-0.899288	0.358484	3.618585
Ν	-0.179507	3.670138	2.157911
Н	0.641262	4.241548	2.380746
н	-0.817743	4.258255	1.620288
Мо	-1.120843	3.132977	4.200587
н	1.621473	4.610294	4.604294
С	0.773872	4.260279	5.186784
С	0.693808	2.990731	5.802117

Н	-0.673490	5.986748	5.133460	H	H	-2.252930	4.386235	6.649865
Н	1.467423	2.227444	5.768243	C	2	-0.445037	4.970310	5.439378
С	-0.582009	2.887536	6.442767	C	2	-2.626313	4.173705	3.473380
Н	-0.937084	2.044656	7.027975	C	2	-2.734671	2.040967	4.502641
С	-1.281444	4.125459	6.242525	C	С	-3.520791	4.810305	3.084463
				C	С	-3.690497	1.412128	4.716127

- 9.3 Spektren
 - 9.3.1 IR-Spektren

9.3.1.1 F-IR-Spektren von **97**, **98**, **99** und **100** (PE)










9.3.2 ³¹P-NMR-Spektren









9.3.2.3 ³¹P-NMR-Spektrum von **90** (CDCl₃, 400 MHz)



```
9.3.2.4 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 91 (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)
```



120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5 0 -5 -10

9.3.2.5 ³¹P-NMR-Spektrum von **92** (CDCl₃, 400 MHz)







9.3.2.7 ³¹P-NMR-Spektrum von **94** (CDCl₃, 400 MHz)







9.3.2.9 ³¹P-NMR-Spektrum von **96** (CDCl₃, 400 MHz)



-1.6 -1.8 -2.0 -2.2 -2.4 . -2.6 -2.8 -3.0 -3.2 -3.4 -3.6 -3.8 -4.0 4.2 -4.4 -4.6 -4.8 -5.0 -5.2 -5.4 -5.6 -5.8 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4 2.2 2.0 1.8 1.6

9.3.3 NOESY-NMR-Spektren

9.3.3.2 NOESY-NMR-Spektrum von 78 (CD₂Cl₂, 400 MHz)



9.3.3.1 NOESY-NMR-Spektrum von 73 (CD₂Cl₂, 400 MHz)



9.3.3.3 NOESY-NMR-Spektrum von 114 (THF-d8, 400 MHz)

9.3.4 Umsatz-Zeit-Diagramme der Transferhydrierungen

9.3.4.1 Umsatz-Zeit-Diagramme zu 7.7.1.11 (**71**), 7.7.1.15 (**76**) und 7.7.1.17 (**77**) (jeweils bei 40 °C)



9.4 Gefahrstoffe

Aceton: 02, 07; H: 225-319-336; P: 210-233-305+351+338

Aceton-d6: 02, 07; H: 225-319-336; P: 210-233-305+351+338

Acetonitril: 02, 07; H: 225-332-302-312-319; P: 210-305+351+338-403+235

Acetonitril-d3: 02, 07; H: 225-332-302-312-319; P: 210-305+351+338-403+235

Acetophenon: 07; H: 302-319; P: 305+351+338

Ammoniak: 04, 05, 06, 09; H: 221-331-314-400; P: 210-260-280-273-304+340-303+351+338

315-377-381-405-403

Ammoniumchlorid: 07; H: 302-319; P: 305+351+338

Ammoniumhexafluoridophosphat: 05; H: 314-318; P: 280-301+330+331-305+351+338-310

Benzaldehyddimethylacetal: 07; H: 302-315-319-335; P: 261-280-301+312-302+352-

305+351

Benzol: 02, 07, 08; H: 225-350-340-372-304-319-315; P: 201-210-308+313-301+310-331-305+351+338-302+352

Benzonitril: 07; H: 312-302; P: 280-301-330-302+352-312

Bis[allylchlorido-palladium(II)]: 07; H: 315-319; P: 280-302+352-305+351+338

Bis[dichlorido-η⁵**-pentamethylcyclopentadienyl-iridium(III)]:** 07; H: 315-319-335; P: 261-280-302+352-305+351+338

1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen: 06; H: 301; P: 301+310

Bis(ditoluylphosphanyl)-1,1'-binaphthalin: 07; H: 315-319-335; P: 261-280-302+352-305+351+338

Brom: 05, 06, 09; H: 330-314-400; P: 210-273-304+340+351+338-309-310-402+233

Bromwasserstoffsäure: 05; H: 314-335; P: 260-264-280-301+330+331-303+361+353-

304+340-305+351+338-310-321-403+233-405-501

*t*Butanol: 02, 07; H: 225-332-319-335; P: 210-305+351+338-403+233

Calciumhydrid: 02; H: 260; P: 231+232-370+378-422

para-Carboxysulfonsäureamid: 07; H: 312-315-302-319-332-335; P: 261-280-301+312-

302+352-304+340-305+351+338

Citronensäure: 05; H: 318; P: 305+351+338-311

Chloroform: 07, 08; H: 302-315-351-373; P: 302+352-314

1,4-Cyclohexadien: 02; H: 225; P210-240

cis-Cycloocten: 02, 09; H: 411-226; P: 210-273

Decacarbonyldirhenium: 06; H: 310-331; P: 261-264-280-304+340-311

2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin: 07; H: 319-335-315; P: 261-280-302+352-305+351+338

1,2-Dichlorethan: 02, 07, 08; H: 225-350-302-319-335-315; P: 201-210-302+352-304+340-

305+351+338-308+313

Dichlormethan: 08; H: 351; P: 281-308+313

Dichlormethan-d2: 08; H: 351; P: 281-308+313

Dicyclohexylcarbodiimid: 05, 06; H: 311-302-318-317; P: 280-305+351+338

Dicyclopentadien: 02, 07, 09; H: 225-332-302-319-335-315-411; P: 261-273-305+351+338-

311

Diethylether: 02, 07; H: 224-302-336; P: 210-240-403+235

4-(N,N-Dimethylamino)pyridin: 06; H: 310-301-315-319; P: 302+352-304+351+338

N,*N*-Dimethylformamid: 06; H: 360D-226-332-312-319; P: 201-302+352-305+351+338-308+313

1,4-Dioxan: 02, 07, 08; H: 225-351-319-335; P: 210-261-281-305+351+338

Ethanol: 02; H: 225; P: 210

Ethylacetat: 02; 07; H: 225-319-336; P: 210-240-305+351+338

Fluorbenzol: 02; H: 225-319; P: 210-243-260-305+351+338-403

n-Heptan: 02, 07, 08, 09; H: 225-304-315-336-410; P: 210-273-301+310-331-302+352-403+236

Hexacarbonylmolybdän(0): 06; H: 300-310-339; P: 280-301+310-302+350-304+340-361 Hexacarbonylwolfram(0): 06; H: 311-301-331; P: 280-301+310-302+350-304+340

Hexamethyldewarbenzol: 02; H:225; P: 210-233-240-241-242-243-280-303+361+353-370+378-403+235-501

n-Hexan: 02, 07, 08, 09; H: 225-361f-304-373-315-336-411; P: 210-240-273-301+310-331-302+352-403+235

Hypophosphorige Säure: 05; H: 314; P: 260-301+330+331-303+361+353-305+351+338-405-501

Kalium: 02, 05; H: 260-314; P: 223-231+232-280-305+351+338-370+378-422

Kaliumbromid: 07; H: 315-319-335; P: 261-305+351+338

Kaliumhydroxid: 05; H: 302-314; P: 280-301+331-305+351+338-309-310

Kaliumtbutanolat: 02, 05; H: 228-252-314; P: 210-236+410-280-305+351+338-310

Kaliumtetrachloridoplatinat: 05, 06, 08; H: 301-315-317-318-334; P: 261-264-280-285-301+310-302+352-304+341-305+351+338-321-330-333+313-342+311-362

516

Kieselgel: P260

Lithiumaluminiumhydrid: 02, 05; H: 260-314; P: 223-231+232-280-305+351+338-370+378-422

Lithiumazid: 06; H: 300; P: 233-301+310

Methanol: 02, 06, 08; H: 225-331-311-301-370; P: 210-233-280-302+352

Methansulfonsäurechlorid: 05, 06; H: 300+310+330-314-335; P: 260-264-280-284-302+350-

303+361+353-305+351+338-320-405-501

2-Methoxyethanol: 02, 07, 08; H: 226-360FD-332-312-302; P: 201-302+352-308+313

Natrium: 02, 05; H: 260-314; P: 280-301+330+331-305+351+338-309-310-370+378-422

Natriumazid: 06, 09; H: 300-400-410; P: 273-309-310

Natriumcarbonat: 07; H: 319; P: 260-305+351+338

Natriummethanolat (in Methanol): 02, 05; H: 251-314; P: 235+410-260-264-280-301+330+331-303+361+353-304+340-305+351+338-310-321-405-407

Natriumnitrit: 03, 06, 08; H: 272-301-400; P: 273-309+310

4-Nitrobenzolsulfonsäurechlorid: 05; H: 412-314; P: 273-280-301+330+331-305+351+338-

310-402+404

Quecksilber: 06, 08, 09; H: 360D, 330-372-410; P: 201-273-309+310-304+340

Pd(C): 02; H: 228; P: 233

Palladiumdibromid: 07; H: 315-319-335; P: 261-280-302+352-305+351+338

n-Pentan: 02, 07, 08, 09; H: 225-304-336-411; P: 273-301+310-331-403+235

Petrolether: 02, 07, 08, 09; H: 225-304-336-411; P: 201-210-280-301+310--403+233-501

Picolinsäure: 07; H: 302-319; P: 305+351+338

α-Phellandren: 02, 07, 08; H: 226-302-315-319-334-335; P: 261-305+351+338- 342+311
1-Phenylethanol: 07; H: 302-315-319; P: 280-302+352-305+351+338
Phosphorpentachlorid: 05, 06, 08; H: 330-302-373-314; P: 280-304+340-301+330+331-
305+351+338-309+310
Platindichlorid: 08; H: 315-317-319-334; P: 260-262-280-302+352-304+341-305+351+338-
342+311
Platindioxid: 03, 07; H: 272-319; P: 220-305+351+338
2-Propanol: 02; H: 225-319-336; P: 210-233-305+351+338
Pyridin: 02, 07; H: 225-332-312-302; P: 210-233-302+352
Pyridin-3-sulfonsäure: 02, 07; H: 302-314-318; P: 280-301+312-301+330+331-305+351+338-
310
Rhodiumtrichloridtrihydrat: 07; H: 302
Rutheniumtrichloridhydrat: 05; H: 314; P: 280-305+351+338-310
Silbertetrafluoridoborat: 05; H: 314; P: 280-301+330+331-305+351+338-309+310
Tetranbutylammoniumfluorid (in Tetrahydrofuran): 02, 05, 07; H: 314-318-335-225; P: 210-
233-240-261-280-301+330+331-305+351+338-310
1,1,2,2-Tetrachlorethan-d2: 06, 09: H: 310-341-351-411; P: 201-202-260-262-264-273-280-
281-284-302+350-304+340-308+313-310-320
Tetrachlorkohlenstoff: 351-331-311-301-372-412-420; P: 273-281-314-501
Tetrafluoridoborsäure (in Diethylether): 05; H: 314; P: 260-264-280-301+330+331-
303+361+353-304+340-305+351+338-310-321-405-501
Tetrahydrofuran: 02, 07, 08; H: 225-319-335-351; P: 210-233-243-305+351+338

Tetrahydrofuran-d8: 02, 07, 08; H: 225-319-335-351; P: 210-233-243-305+351+338

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin: 07, 09; H: 319-315-411; P: 273-305+351+338

Toluol: 02, 07, 08; H: 225-361D-304-373-315-336; P: 210-301+310-331-302+352

Toluolsulfonsäurechlorid: 05; H: 315-318; P: 280-305+351+338

Triethylamin: 02, 05, 06; H: 225-331-311-302-314; P: 210-280-303+361+353-305+351+338-

310-312

3-(Trifluormethyl)anilin: 06, 08; H: 302-312-330-373; P: 260-280-284-310

Trifluormethansulfonsäureanhydrid: 05, 07; H: 302-314; P: 260-280-301+312-303+361+353-

305+351+338-310

Trimethylsilylazid: 02, 06; H: 225-301-311-331; P: 210-261-280-301+310-311

Triphenylphosphan: 07; H: 302-317-413; P: 262-273-280-302+352

Wasserstoff: 02, 04; H: 220-280; P: 210-377-381-403

Xylol: 02, 07; H-226-312+332-315; P: 210-302+352

"Durch keine Folge aus dem Naturgesetze, sondern durch absolute Freiheit erheben wir uns zur Vernunft."

Johann Gottlieb Fichte: *Grundlage der gesamten Wissenschaftslehre als Handschrift für seine Zuhörer* (1794), Philosophische Bibliothek *246*, XXVIII, Felix Meiner Verlag, Hamburg **1997**, S. 297.