

Christian Fowelin

Diaminoglucosederivate als Liganden für Carbonylkomplexe mit Metallen der Gruppe 6

Synthese, Charakterisierung und Anwendung

Dissertation am Institut für Anorganische und
Angewandte Chemie der Universität Hamburg
zur Erlangung des Doktorgrades

März 2009



(...) Wer sie nicht konnte,
die Elemente,
ihre Kraft
und Eigenschaft,
wäre kein Meister
über die Geister. (...)

Johann Wolfgang von Goethe

Für die Überlassung der sehr interessanten Aufgabenstellung, den 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 danken.

Für die schöne Arbeitsatmosphäre sowie für so manchen Spaß gilt ein weiterer herzlicher Dank an die Mitglieder und die ehemaligen Mitglieder des Arbeitskreises: Katrin Brüggemann, Sladjana Baljak, Matthias Böge, Marina Büchert, Dr. Markus Dede, Jan Holtmann, Jasmin Jacob-Funck, Peter Kitaev, Anna Lubinus, Nils Pagels, Michael Schmidt, Dr. Sonja Schörshusen, Thomas Schuld, Dirk Schwidom, Sabrina Trtica, Sebastian Tschersich, Dr. Jörn Wochowski, Dr. Christian Wittenburg und Dr. Daniela Susanna Zeysing.

Ein besonderer Dank gilt meinem Laborkollegen Michael Schmidt für die vielen fruchtbaren und intensiven Diskussionen, die entspannte Laboratmosphäre und die Auswertung der Röntgenstrukturanalysen.

Auch sei Nino Papukashvili für die schöne Atmosphäre im Schreibraum dankbar erwähnt.

Weiterhin gilt ein Teil meiner Dankbarkeit den von mir betreuten Studenten und Auszubildenden Alexander Bär, Matthias Böge, Jana Heinsohn, Susann Kleine, Miriam Kötzler, Kathrin Kunowa, Anna Lubinus, Robert Sedelmayer und Huong Tran für ihre zum Teil sehr engagierte Mitarbeit.

Allen Mitarbeitern der Service-Abteilungen möchte ich für ihr Engagement und die gute Zusammenarbeit danken. Hervorgehoben seien der NMR-Service (Dr. Erhard Haupt, Gabriele Eggers, Sandra Fölber, Ute Gralla und Claudia Wontorra), die Röntgenstrukturabteilung (Prof. Dr. Ulrich Behrens und Isabelle Nevoigt) und Uta Sazama und Sandra Maracke für die Thermountersuchungen. Großer Dank gilt auch Stephanie Selke für ihren Einsatz bei der Überprüfung der Enantiomerenüberschüsse und Marlies Heffter für die UV-Vis und CD-Messungen.

Für ihren Einsatz bei der Korrektur dieser Arbeit gilt mein Dank Sonja, Margarete und Ulrich Fowelin, Michael Schmidt, Dr. Björn Zeysing und Dr. Daniela Zeysing.

Ein großer Dank geht an meine Eltern, die mir mein Studium ermöglicht haben.

Bei Sonja und Johanna möchte ich mich für ihre Geduld, Unterstützung 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 September 2004 und März 2009 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Heck durchgeführt.

Gutachter:

Prof. Dr. J. Heck

Prof. Dr. G. A. Luinstra

Tag der Disputation: 12. Juni 2009

Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
Ac	Acetyl
acac	Acetylacetonat
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
Bu	Butanol
CIP	Cahn-Ingold-Prelog-Konvention zur Bestimmung der absoluten Konfiguration
CIS	chemisch induzierte Verschiebung, <i>engl.</i> chemical induced shift
cod	Cycloocta-1,5-dien
CO-RM	Kohlenstoffmonoxid-freisetzendes Molekül, <i>engl.</i> : carbon monoxide releasing molecule
Cp	Cyclopentadienyl
Cp[*]	Pentamethylcyclopentadienyl
CVD	chemische Gasphasenabscheidung, <i>engl.</i> : chemical vapor deposition
deg	Grad
D	Drehsinn des linear polarisierten Lichtes ist rechts, <i>lat. dexter</i>
dba	Dibenzylidenaceton
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DYKAT	dynamische kinetische Racematspaltung, <i>engl.</i> dynamic kinetic asymmetric transformation
Et	Ethyl
en	Ethylendiamin
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
hfc	3-(Heptafluorpropylhydroxymethylen)-D-campher
HMDS	Bis(trimethylsilyl)amin

IR	Infrarot
L	Drehsinn des linear polarisierten Lichtes ist links, <i>lat. laevus</i>
LPS	Lipopolysaccharid
Me	Methyl
Mes	Mesityl
NMR	kernmagnetische Resonanz, <i>engl.</i> nuclear magnetic resonance
Nu	Nucleophil
Ph	Phenyl
PMB	4-Methoxybenzyl
Pr	Propyl
pTSA	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure-Monohydrat
R	beliebiger organischer Substituent
R	absolute Konfiguration rechts, gemäß CIP-Konvention
R_f	ratio of fronts
RF	Siedetemperatur
RT	Raumtemperatur
S	absolute Konfiguration links, gemäß CIP-Konvention
sh	Schulter, <i>engl.</i> shoulder
tbp	Hydridotris(pyrazolyl)borat
tap	1,4,5,8-Tetraazaphenanthrene
Tf	Triflat
tfc	3-(Trifluormethylhydroxymethylen)-D-campher
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
Tol	<i>o</i> -Tolyl, 2-Methylphenyl
Ts	Tosyl
X	beliebiger Substituent oder Abgangsgruppe
Zers.	Zersetzung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Metallcarbonyl-Komplexe	2
1.2	Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle	4
1.3	Stereoselektive Allylierung	9
1.3.1	Palladium-katalysierte stereoselektive Allylierung	14
1.3.2	Molybdän- und Wolfram-katalysierte stereoselektive Allylierung	15
1.3.3	Molybdän(II)- und Wolfram(II)-katalysierte Allylierung	19
1.4	Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexe	20
1.5	Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexe in der asymmetrischen Katalyse	31
2	Motivation	37
3	Ergebnisse und Diskussion	39
3.1	Das Diaminoglucose-Strukturmotiv	39
3.1.1	Vom Dihydroxyzucker zum Diaminozucker	39
3.1.2	Vorkommen	40
3.1.3	Ligand-Synthese	41
3.1.4	Struktur	49
3.2	Tetracarbonylkomplexe der Gruppe 6 mit Diaminoglucose	54
3.2.1	Vergleichbare TMEDA-Komplexe	54
3.2.2	Zur Darstellung von Carbonylkomplexen mit Metallen der Gruppe 6	55
3.2.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)	58
3.2.4	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (11)	63
3.2.5	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)	68
3.2.6	Vergleichende Diskussion von 11 , 12 und 13	75
3.3	Modifikationen an der Diaminoglucose I	83
3.3.1	Darstellung und Charakterisierung von Diiminoliganden aus 10	84
3.3.2	Versuche zur Synthese von $[\text{W}(\alpha\text{MeBdIBG})(\text{CO})_4]$	88
3.4	Zweikernige Octacarbonylkomplexe mit Metallen der Gruppe 6	90
3.4.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (25)	91
3.4.2	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{W}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (26)	96

3.4.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cr}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (24)	100
3.5	Modifikationen an der Diaminoglucose II	104
3.5.1	Darstellung, Charakterisierung und Anwendungsversuche von 17	104
3.5.2	Darstellung, Charakterisierung und Anwendungsversuche von 16	109
3.6	Charakterisierung der chiroptischen Eigenschaften	115
3.6.1	Der Circular dichroismus	116
3.6.2	Die optische Rotationsdispersion	121
3.7	Eigenschaften der dargestellten Komplexverbindungen als Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Verbindungen	123
3.7.1	Charakterisierung der CO-RM-Eigenschaften durch Thermoanalytik	123
3.8	Molybdän- und wolframkatalysierte asymmetrische Allylierung	129
3.8.1	Einsatz der dargestellten Komplexe in der katalytischen (asymmetrischen) Allylierung	130
3.8.2	Weitere Derivate von 10 in der katalytischen (asymmetrischen) Allylierung	137
4	Zusammenfassung	142
5	Summary	145
6	Experimenteller Teil	148
6.1	Synthesen zur Bildung des 2,3-Diaminoglucose-Motives	150
6.1.1	Darstellung von 2-Acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose (1)	150
6.1.2	Darstellung von Methyl-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranosid (2)	151
6.1.3	Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (3) und Methyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy- β -D-glucopyranosid (4)	152
6.1.4	Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy-3-O-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (5)	154
6.1.5	Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-O-benzyliden-2-deoxy- α -D-allopyranosid (6)	155
6.1.6	Darstellung von Methyl-2-acetamido-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (8)	156

6.1.7	Darstellung von Methyl-2-acetamido-3-amino-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (9)	157
6.1.8	Darstellung von Methyl-2,3-diamino-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (10)	158
6.2	Synthese einkerniger Tetracarbonyl-Komplexe	160
6.2.1	Darstellung von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (11)	160
6.2.2	Darstellung von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)	162
6.2.3	Darstellung von $[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)	163
6.3	Synthese weiterer Diaminoglucose-Derivate I	165
6.3.1	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[(phenylmethyl)amino]- α -D-glucopyranosid (14)	165
6.3.2	Darstellung von Methyl-2,3-bis(<i>N</i> -(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (15)	166
6.4	Synthese zweikerniger Octacarbonyl-Komplexe	168
6.4.1	Darstellung von $[\text{Cr}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (24)	168
6.4.2	Darstellung von $[\text{Mo}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (25)	170
6.4.3	Darstellung von $[\text{W}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (26)	171
6.5	Synthese weiterer Diaminoglucose-Derivate II	173
6.5.1	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[((2-hydroxyphenyl)methyl)amino]- α -D-glucopyranosid (17)	173
6.5.2	Darstellung von Dinatrium-methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[((2-hydroxyphenyl)at)methyl)amino]- α -D-glucopyranosid (29)	174
6.5.3	Darstellung von Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid (16)	174
6.6	Synthese weiterer Carbonyl-Komplexe	176
6.6.1	Darstellung von (<i>OC</i> -6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-chrom(0) (18)	176
6.6.2	Darstellung von (<i>OC</i> -6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-molybdän(0) (19)	177
6.6.3	Darstellung von (<i>OC</i> -6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-wolfram(0) (20)	177
6.6.4	Darstellung von (<i>OC</i> -6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) (21)	178

6.6.5	Darstellung von (OC-6-22)-Bis(acetonitril)tetracarbonylwolfram(0) (22) . . .	179
6.6.6	Darstellung von (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)wolfram(0) (23) . . .	180
6.6.7	Darstellung von β -[(Ru(CO) ₄ I ₂) ₂] (30)	180
6.7	Reaktionen zur stereoselektiven Allylierung	181
6.7.1	Darstellung von (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-methylcarbonat (27)	181
6.7.2	Darstellung von (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-acetat (28)	182
6.7.3	Darstellung von (2-Methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)natrium (31) .	182
6.7.4	Darstellung der Acetonitrilderivate von 12 , 13 , 25 und 26	183
6.7.5	Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Allylierung im NMR-Maßstab	184
6.7.6	Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Allylierung im präparativen Maßstab	186
6.8	Diverse Synthesen	186
6.8.1	Allgemeine Vorschrift zur Bildung von Dimethylacetalen	186
6.8.2	Allgemeine Vorschrift zur Benzylidierung von Glucopyranosiden	188
6.9	DFT-Rechnungen	190
6.9.1	Allgemeine Durchführung	190
6.9.2	Struktur von α MeBdAG (10)	190
6.9.3	Rotation der Benzylidengruppe von α MeBdAG (10)	191
6.9.4	Struktur von [Cr(α MeBdAG)(CO) ₄] (11)	192
6.9.5	Struktur von [Mo(α MeBdAG)(CO) ₄] (12)	193
6.9.6	Struktur von [Cr ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈] (24)	194
6.9.7	Struktur von [Mo ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈] (25)	195

7 Literatur 197

8 Anhang I

8.1	Kristallographische Daten	I
8.1.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Zirkoniumkomplexes	I
8.1.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Cr(α MeBdAG)(CO) ₄] (11)	II
8.1.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [Mo(α MeBdAG)(CO) ₄] (12) . . .	III
8.1.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von [W(α MeBdAG)(CO) ₄] (13)	IV
8.1.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von α MeBGdIPic (15)	V
8.1.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung von α MeBGSal (17)	VI
8.2	Gefahrstoffe	VIII

Abbildungsverzeichnis

1	CO-RMs der ersten Generation	7
2	Weitere erfolgreiche CO-RMs	7
3	Quellen der Enantiodiskriminierung der metallkatalysierten allylischen Substitution	12
4	Erfolgreiche Liganden für die Mo/W-katalysierte stereoselektive Allylierung	16
5	Palladium(II)-Kohlenhydratkomplexe	22
6	Komplexverbindungen nach <i>Heck et al.</i>	25
7	Zirkonocenkomplexe mit Glucopyranosid- bzw. Glucofuranosidliganden	28
8	Platin(II)-Kohlenhydratkomplexe als <i>cis</i> -Platin-Ersatz nach <i>Tsubomura et al.</i>	29
9	Platin(II)-Kohlenhydratkomplexe als <i>cis</i> -Platin-Ersatz nach <i>Keppler et al.</i>	30
10	Ähnlichkeit zwischen dem 2,3-Dihydroxymonosaccharid und dem 2,3-Diamino- monosaccharid	39
11	Cellulose und Chitin	40
12	¹ H-NMR-Spektrum von α MeBGAmid (3)	45
13	NMR-Spektren von α MeBdAG (10)	48
14	Modifikationsmöglichkeiten am Strukturmotiv	49
15	Molekülstruktur des Methyl-4,6- <i>O</i> -benzyliden- α -D-glucopyranosids	52
16	Berechnete Struktur von α MeBdAG (10)	52
17	Molekülstrukturen der TMEDA-Komplexe	54
18	IR-Spektrum von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)	59
19	NMR-Spektren von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)	61
20	HSQC-NMR-Spektrum von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)	62
21	Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13) mit α MeBdAG (10) .	64
22	IR-spektroskopischer Verlauf der Bildung von 11	65
23	IR-Spektrum von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (11)	66
24	NMR-Spektren von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (11)	67
25	NMR-Spektrum eines Syntheserversuchs von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)	69
26	IR-Spektrum von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)	70
27	NMR-Spektren von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)	71
28	Spektroskopische Verfolgung der Zersetzung von 12	73
29	IR-Spektrum des mit Acetonitril abgefangenen Tricarbonylkomplexes	74

30	DFT-Rechnungen: Strukturen und IR-Spektren von 11 und 12	75
31	DFT-Rechnungen: ¹³ C-NMR der Carbonylkohlenstoffatome von 11 und 12	77
32	Molekülstrukturen der Verbindungen 11 , 12 und 13	79
33	Rotation der Benzylidengruppe in 10	81
34	Blick auf die Benzylidengruppe und das Et ₂ O-Molekül in 13	82
35	Mögliche Koordinationsweisen von Metallfragmenten an die modifizierte Diaminoglucose	84
36	¹ H-NMR-Spektrum von αMeBdIBG (14)	85
37	Molekülstruktur und asymmetrische Einheit von αMeBGdIPic (15)	86
38	NMR-Spektren von αMeBGdIPic (15)	87
39	¹ H-NMR-Spektrum von des ersten Syntheserversuchs von 25	92
40	IR-Spektrum von [Mo ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (25)	92
41	Berechnete Struktur von [Mo ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (25)	93
42	NMR-Spektren von [Mo ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (25)	95
43	IR-Spektrum von [W ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (26)	98
44	NMR-Spektren von [W ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (26)	99
45	IR-Spektrum von [Cr ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (24)	100
46	NMR-Spektren von [Cr ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (24)	101
47	Berechnete Struktur von [Cr ₂ (αMeBGdIPic)(CO) ₈] (24)	103
48	Ein Mangan-Salen-Komplex und Diaminoglucose	104
49	Molekülstruktur von αMeBGSal (17)	105
50	NMR-Spektren von αMeBGSal (17)	107
51	Trost-Ligand auf Basis von Diaminocyclohexan und 10	109
52	NMR-Spektren von αMeBGdPicAmid (16)	110
53	TOCSY-NMR-Spektrum von αMeBGdPicAmid (16)	111
54	¹ H-NMR-Spektren der Syntheserversuche eines Komplexes mit 16	114
55	Linear und elliptisch polarisiertes Licht	116
56	UV/Vis-Spektren und molare Elliptizitäten der Verbindungen 11 , 12 und 13	118
57	UV/Vis-Spektren und molare Elliptizitäten der Verbindungen 24 , 25 und 26	120
58	Berechnete ORD-Spektren der Verbindungen 24 , 25 und 26	122
59	Thermoanalysen von 11 , 12 und 13	125
60	Thermoanalysen von 24 , 25 und 26	126

61	Gasphasen-IR vs. Temperatur von 11	128
62	Gasphasen-IR vs. Temperatur von 26	129
63	IR-Spektren der Acetonitrilderivate von 12 und 25	133
64	Mögliche Allylkomplexe	133
65	Auftragung der Produktbildung	135
66	¹ H-NMR-Spektren zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses	136
67	Schematischer Aufbau der Hydrierungsreaktion von α MeB3AzGAmid (8)	157

Schemaverzeichnis

1	Darstellung homoleptischer CO-Komplexe	3
2	Routen der CO-Freisetzung	6
3	Ein Acetylenhexacarbonyldicobalt-Komplex als anti-Tumor-Wirkstoff	8
4	Ein Fulleren als CO-RM	9
5	Erste Palladium-katalysierte Allylierung	10
6	Allgemeiner Mechanismus zur asymmetrischen allylischen Substitution	11
7	Diastereoselektivität der metallkatalysierten allylischen Substitution	12
8	Regioselektivität bei der allylischen Substitution	13
9	Mikrowellenunterstützte asymmetrische allylische Substitution	15
10	Totalsynthese von Tipranavir	17
11	Synthese von (<i>R</i>)-Baclofen	18
12	Synthese eines chiralen Cyclopentanons	19
13	Molybdän(II)-katalysierten Allylierung elektronenreicher Aromaten	20
14	Platin(IV)-Kohlenhydratkomplexe	21
15	Oxorhenium(V)-Kohlenhydratkomplexe	22
16	Zirkonium(IV)-Kohlenhydratkomplex, der eine Kavität besitzt	23
17	Titan(IV)-Kohlenhydratkomplex, der eine Kavität besitzt	24
18	Titan(IV)-Kohlenhydratkomplex, der keine Kavität besitzt	24
19	Titan(IV)-Kohlenhydratkomplex ohne Kavität	26
20	Titanocen und Zirkonocen-Glucopyranosidatokomplexe	27
21	Rhenium- und Technetium-Komplexe als potentielle Kontrastmittel	29
22	Diaminomannose-Palladium-Komplex	30

23	Asymmetrische Katalysen in Gegenwart verschiedener Furanosen	32
24	Allylische Alkylierung mit Ferrocenylglucosederivaten	33
25	Asymmetrische Desymmetrisierung mit Kohlenhydratliganden	33
26	Enantioselektive Cyclopropanierung mit dem <i>gluco</i> Box-Liganden	34
27	Diaminozuckerderivate als Liganden in der Cyclopropanierung	35
28	Zucker-Salen-Komplexe	35
29	Asymmetrische Hydrierung mittel Diaminoglucosederivaten	36
30	Monosaccharid-Carbonylkomplexe als CO-RMs	38
31	Syntheschema zum 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucosedihydrochlorid	42
32	Syntheschema zu 10	43
33	Modifikationen am Aglykon	50
34	Modifikationen der Benzylidengruppe	51
35	Möglichkeiten zur Darstellung heteroleptischer CO-Komplexe	56
36	Postulierter Mechanismus der CO-Substitution	57
37	Darstellung von [W(α MeBdAG)(CO) ₄] (13)	58
38	Darstellung von [Cr(α MeBdAG)(CO) ₄] (11)	64
39	Alternative Darstellung von [Cr(α MeBdAG)(CO) ₄]	68
40	Darstellung von [Mo(α MeBdAG)(CO) ₄] (12)	69
41	Abfangreaktion eines möglicherweise entstehenden Tricarbonylkomplexes	74
42	Modifikation der Diaminoglucose als Imin.	83
43	Synthese der Diiminoderivate 14 und 15 aus 10	85
44	Umsetzung von [Mo(CO) ₆] und [W(CO) ₆] mit verschiedenen Ethylendiiminliganden	89
45	Syntheseversuch durch Umsetzung von 14 mit [W(CO) ₆] und 22	89
46	Thermische Umsetzung von [Mo(CO) ₆] mit Bis(picolinimin)cyclohexan	90
47	Thermische Umsetzung von [Mo(CO) ₆] mit 15	91
48	Reaktionen zum [W ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈] (26)	97
49	Thermische Umsetzung von 18 mit 15	100
50	Ein Ruthenium-Salophen-Carbonyl-Komplex	106
51	Versuche zur Darstellung eines Salenkomplexes	108
52	Darstellung eines [Bis(dihydrooxazol)]molybdän-Komplexes	112
53	Darstellung von 16 und Folgereaktion	113
54	Darstellung eines Allylkomplexes	115

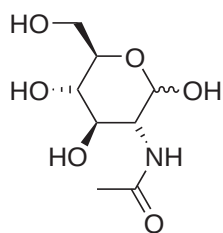
55	Präparation der Katalyse-Edukte.	130
56	Die (stereoselektive) Allylierung des Malonats 31 durch das Zimtalkoholderivat 27 . .	130
57	Darstellung der Acetonitrilderivate von 12 , 13 , 25 und 26	132
58	Mechanismus der Mo-katalysierten allylischen Substitution	139
59	Ruthenium katalysierte Carroll-Umlagerung	140

Tabellenverzeichnis

1	Valenzschwingungsbanden in Carbonylkomplexen	4
2	Wichtige Strukturparameter von α MeBdAG (10)	53
3	Vergleich α MeBdAG (10) und den TMEDA-Metall-Verbindungen der Gruppe 6 . . .	55
4	CIS durch Koordination von 10 in 13	63
5	CIS durch Koordination von 10 in 11	66
6	CIS durch Koordination von 10 in 12	72
7	Vergleich der Schwingungsmoden von 11 , 12 und 13	76
8	Betrachtung der CIS-Effekte der Aminoprotonen bei 11 und 12	77
9	Ausgewählte Strukturparameter von 11 , 12 , 13 und den TMEDA-Komplexen. . . .	80
10	Wichtige Strukturparameter von α MeBGdIPic (15)	88
11	CIS durch Koordination von 15 in 25	94
12	CIS durch Koordination von 15 in 26	98
13	CIS durch Koordination von 15 in 24	102
14	Wichtige Strukturparameter von α MeBGSal (17)	105
15	Maxima der UV/Vis-Spektren von 11 , 12 und 13	119
16	Maxima der UV/Vis-Spektren von 24 , 25 und 26	119
17	Zusammenfassung der TG/DTA-Messungen	127
18	Zusammenfassung der Katalysen mit den ein- und zweikernigen Molybdän- und Wolframkomplexen	131
19	Katalysen in Gegenwart von Acetonitril	134
20	Temperaturabhängigkeit der Katalysen	135
21	Katalysen mit verschiedenen Monosacchariden und Metallvorstufen bei Raumtem- peratur.	137

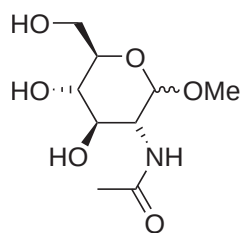
22	Katalysen mit verschiedenen Monosaccharidliganden und Metallvorstufen mit Aktivierung des Katalysators.	138
----	---	-----

Molekülverzeichnis



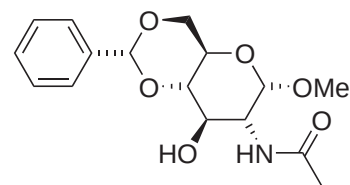
1

GAmid



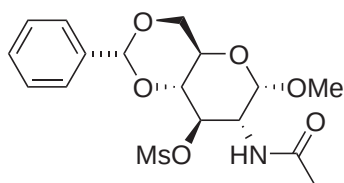
2

MeGAmid



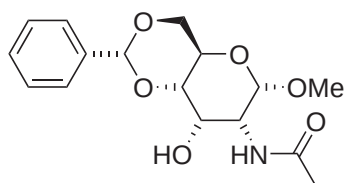
3

α MeBGAmid



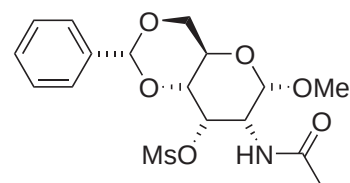
5

α MeB3MsGAmid



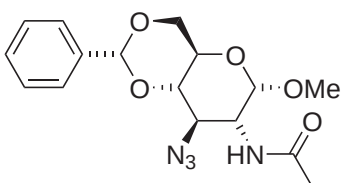
6

α MeBAAmid



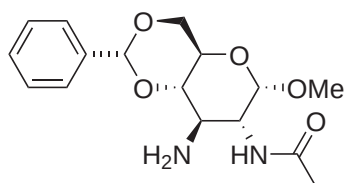
7

α MeB3MsAAmid



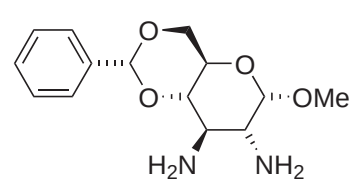
8

α MeB3AzGAmid



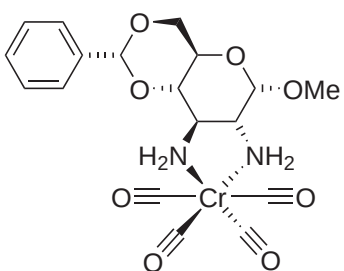
9

α MeB3AGAmid



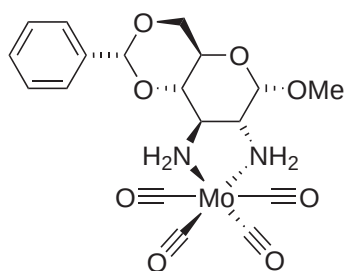
10

α MeBdAG



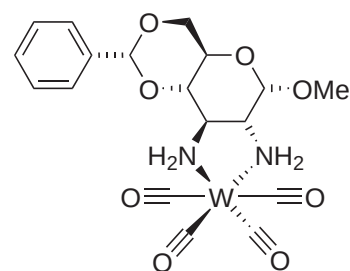
11

$[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$



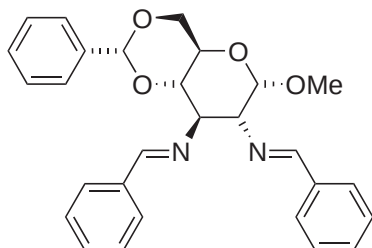
12

$[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$



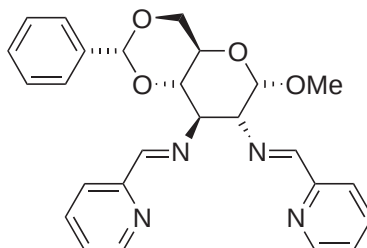
13

$[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$



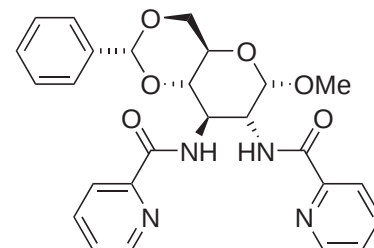
14

α MeBdIBG



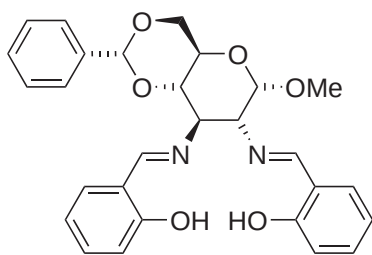
15

α MeBGdIPic

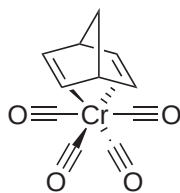


16

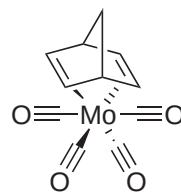
α MeBGdPicAmid



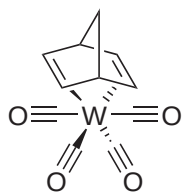
17
 α MeBGSal



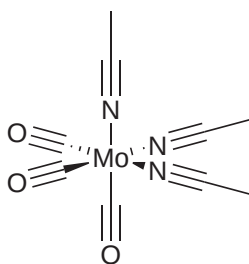
18



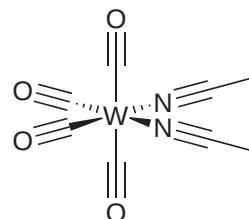
19



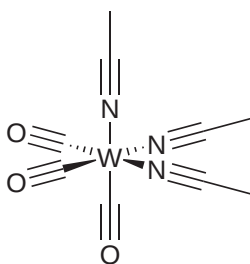
20



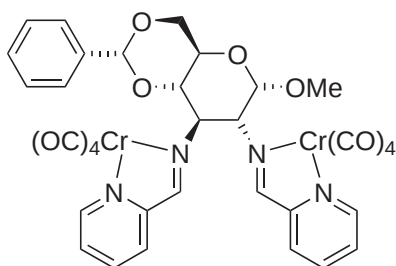
21



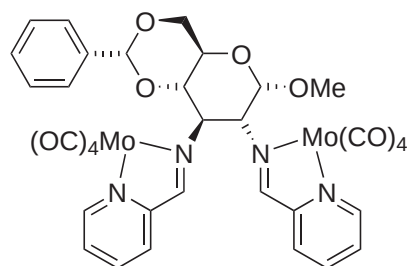
22



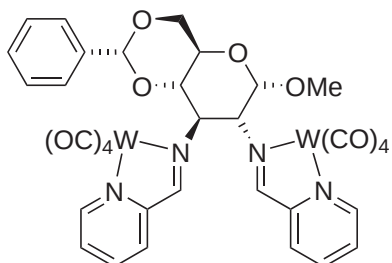
23



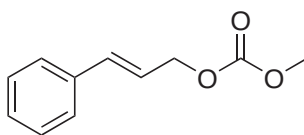
24
 $[\text{Cr}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$



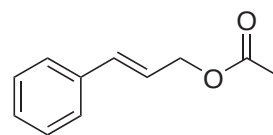
25
 $[\text{Mo}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$



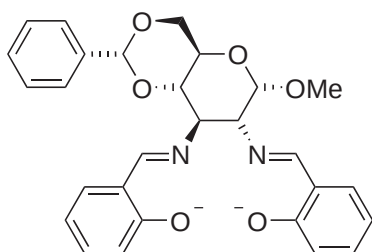
26
 $[\text{W}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$



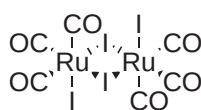
27



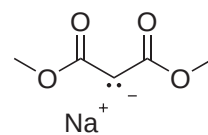
28



29



30
 $\beta\text{-}[(\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2)_2]$



31

1 Einleitung

Ca. 200×10^9 t Kohlenhydrate werden Schätzungen zufolge jedes Jahr auf natürlichem Wege durch Photosynthese gebildet.¹ Kohlenhydrate gehören damit zu den wichtigsten Klassen natürlicher Makromoleküle und sind in unserer Umwelt ubiquitär vorhanden. Sie haben eine wichtige Funktion als Rohstoffe für die chemische Industrie. In Deutschland werden die nachwachsenden Rohstoffe auf etwa 13% des Ackerlandes angebaut. Kohlenhydrate sind an der jährlich produzierten Gesamtmenge der nachwachsenden Rohstoffe in Deutschland von 2.1×10^6 t im wesentlichen in Form von Stärke (23.5%) und Cellulose (12%) beteiligt.²

Es verwundert daher nicht, daß Kohlenhydratverbindungen in der aktuellen Forschung eine wichtige Rolle spielen, vornehmlich in der organischen und bioanorganischen Chemie.³ Immer wieder finden sich auch Berichte aus der anorganischen Chemie, in denen Monosaccharide als Liganden in Koordinationsverbindungen eingesetzt werden.⁴⁻¹⁰ Bemerkenswert ist der Sachverhalt, daß Monosaccharide als Liganden in der Organometallchemie sehr viel spärlicher untersucht sind, obwohl Organometallkomplexe in katalytischen Reaktionen eine herausragende Bedeutung haben.

Neben der Darstellung neuer und interessanter Strukturen gelten diese Anstrengungen häufig dem Verständnis der Koordinationsweise des Monosaccharids an das Metallzentrum, denn dadurch kann es ermöglicht werden, gezielt katalytisch aktive Verbindungen zu synthetisieren und die natürlich vorkommende und eindeutig definierte Chiralität der Liganden auszunutzen. Die vielen vorhandenen Funktionalitäten gestatten es, die Kohlenhydrate gemäß der gewünschten Anwendung gezielt zu verändern und die Bedürfnisse der zu koordinierenden Metallspezies zu berücksichtigen.¹¹

Zudem sind Monosaccharide als Bausteine in biologischen Systemen von großer Bedeutung. Sie bilden das Rückgrad der DNS, spielen als Glycocalix¹ eine entscheidende Rolle in der interzellularen Kommunikation und sind in der Regel ungiftig; dies ermöglicht den Einsatz als Pharmazeutika.

In der vorliegenden Dissertation wird der Versuch unternommen, die Koordinationschemie von modifizierten Monosacchariden in Organometallkomplexen näher zu untersuchen und einige Aspekte der Anwendung zu beleuchten. Als große Klasse von Organometallverbindungen wurden in dieser Arbeit Carbonylkomplexe gewählt, da Wechselwirkungen von Carbonylmetallfragmenten mit Kohlenhydratliganden von besonderem Interesse sind. Dies liegt an den interes-

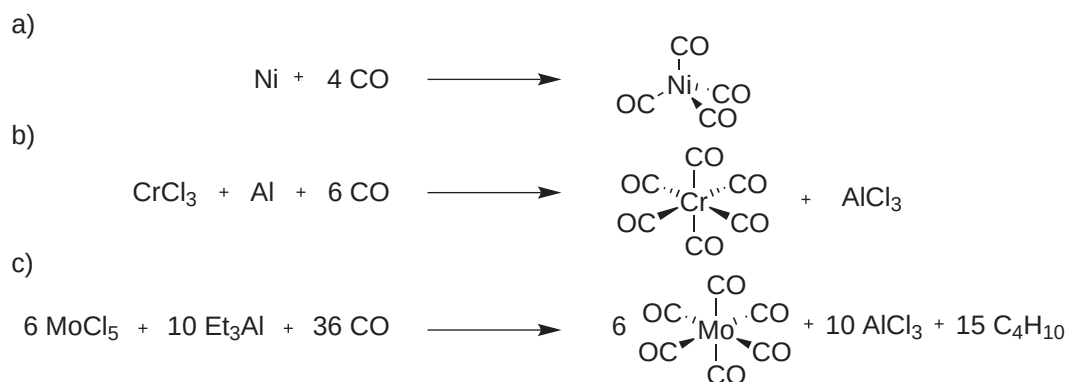
santen pharmakologischen Eigenschaften, die einige Carbonylverbindungen aufweisen, was auf den kommenden Seiten erläutert wird (Abschnitt 1.2).

Zuvor wird kurz auf Kohlenstoffmonoxidkomplexe eingegangen (Abschnitt 1.1). Es folgt eine Betrachtung der katalytischen stereoselektiven allylischen Substitution (Abschnitt 1.3), wobei die Betrachtung der durch Carbonylkomplexe katalysierten Variante im Zentrum steht. Eine Übersicht über die wichtigsten bislang veröffentlichten Metall-Kohlenhydrat-Komplexe (Abschnitt 1.4) sowie eine kurze Literaturübersicht bezüglich der allgemeinen katalytischen Eigenschaften von Metall-Kohlenhydrat-Komplexen (Abschnitt 1.5) bilden den Abschluß dieses Kapitels.

1.1 Metallcarbonyl-Komplexe

Obwohl Metallcarbonyl-Komplexe zu den ältesten bekannten Verbindungen gehören, die eine Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, nehmen sie auch heute noch eine wichtige Stellung in der Organometallchemie ein. Dies begründet sich unter anderem in aktuellen Arbeiten zum CVD-Verfahren¹² (chemische Gasphasenabscheidung, *engl.*: chemical vapor deposition), zur nicht-linearen Optik,^{13,14} zur Rolle von Carbonylmetallfragmenten in der organischen Synthese^{15–18} und in der Grundlagenforschung zu neuen kationischen Metallcarbonylkomplexen.^{19–23} Zwei weitere aktuelle Aspekte werden in den nachfolgenden Kapiteln 1.2 und 1.3 ausführlich beleuchtet. Da Carbonylkomplexe häufig als Vorläuferverbindungen für Katalysatoren und als Ausgangsverbindungen in metallorganischen Synthesen verwendet werden sowie zunehmend auch ihren Platz als Pharmazeutika zu finden scheinen, steht ihnen eine kurze allgemeine Betrachtung an dieser Stelle zu.

Nachdem *Schützenberger* 1868 bei dem Versuch Phosgen durch Reaktion von Kohlenstoffmonoxid und Chlor an Platinoberflächen herzustellen mit $[\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ und $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ die ersten CO-Komplexe synthetisierte,^{24–27} beschrieben *Mond*, *Langer* und *Quincke* in ihrer 1890 erschienenen Arbeit „Action of Carbon Monoxide on Nickel“ die erste binäre Metallcarbonylverbindung, das Tetracarbonylnickel(0) ($[\text{Ni}(\text{CO})_4]$).²⁸ Es bildet sich bereitwillig bei der Umsetzung von fein zerteiltem metallischem Nickelpulver mit Kohlenstoffmonoxid bei gemäßigten Temperaturen von $T = 25 - 80\text{ °C}$ (Schema 1a). Ein Jahr später folgte das Pentacarbonyleisen(0) ($[\text{Fe}(\text{CO})_5]$), welches sich bei Verwendung von nicht oxidiertem Eisenpulver bei Raumtemperatur in einer CO-Atmosphäre gewinnen läßt.²⁹



Schema 1: Darstellung verschiedener homoleptischer CO-Komplexe.^{28,30,31}

Die Hexacarbonyle von den Metallen der Gruppe 6 werden nicht durch die direkte Umsetzung zwischen dem Metall und dem Liganden dargestellt. Vielmehr geht man von den Metallchloriden aus, die unter Reduktion in Lösung mit CO umgesetzt werden. Im Falle des Hexacarbonylchroms wird vom Chrom(III)-chlorid ausgegangen, das mit Aluminium reduziert wird (Schema 1b).³⁰ Für die Synthese der schwereren Homologen werden die Elementchloride mit Trialkylaluminium-Verbindungen reduziert (Schema 1c).³¹ Die homoleptischen einkernigen Carbonylkomplexe sind im Regelfall leicht flüchtig und werden bis auf das $[\text{V(CO)}_6]$ nur von Elementen in den Nebengruppen mit gerader Ordnungszahl gebildet. Sie sind thermisch labil und können bereits unter milden Bedingungen ihre Liganden verlieren. Diese Eigenschaft wurde und wird stets zur Reinigung von elementarem Nickel in einer chemischen Transportreaktion³² genutzt (Mond-Verfahren³³).

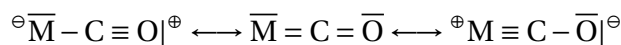
In diesen Komplexen koordiniert CO *end-on* über das Kohlenstoffatom mit dem Metallatom. Bei den weniger bis gar nicht flüchtigen mehrkernigen Carbonylkomplexen kann der Ligand verbrückend (μ und μ_3) koordinieren. CO-Brücken treten oft paarweise auf und können dann in einem dynamischen Gleichgewicht mit der nicht-verbrückenden Form stehen. Auch halb-verbrückende Koordinationsformen sind möglich, wenn ein *end-on* koordinierter Ligand zusätzliche *side-on* Koordination erfährt.

Zur Beschreibung der Bindungssituation des CO-Liganden mit einem Metall nach dem MO-Modell werden üblicherweise drei Komponenten betrachtet:³⁴ Wichtig sind die σ -Donator-Wechselwirkung („Hinbindung“), durch welche die Elektronendichte auf dem Metallatom erhöht und die π -Akzeptor-Wechselwirkung („Rückbindung“) ermöglicht wird. Die „Rückbindung“ lässt die Elektronendichte wieder absinken. Durch die Donator-Wechselwirkung wird der Bindungsgrad

Tabelle 1: Valenzschwingungsbanden in Carbonylkomplexen

	nicht-klassisch	freies CO	klassisch
$\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	> 2143	2143	< 2143

zwischen $\text{C} \equiv \text{O}$ angehoben, die Akzeptor-Wechselwirkung verringert die CO-Bindungsordnung. Eine ebenfalls vorhandene π -Donator-Wechselwirkung spielt keine wesentliche Rolle. In der Valence-Bond-Schreibweise werden die elektronischen Gegebenheiten durch die Mesomerie wiedergegeben:^{35,36}



Die Bindungsverhältnisse spiegeln sich auch in den Energien der Valenzschwingungen der CO-Liganden von Carbonylkomplexen wider. Die als „nicht-klassisch“ bezeichneten Carbonylkomplexe — zu denen amüsanterweise auch die erwähnten Platinverbindungen von *Schützenberger* gehören — zeigen energiereichere CO-Valenzschwingungen als die des freien Kohlenstoffmonoxids, während für die „klassischen“ Carbonylkomplexe kleinere Wellenzahlen gefunden werden (Tabelle 1). Dies erklärt man dadurch, daß bei den als „klassisch“ bezeichneten Verbindungen die π -Rückbindung die $\text{C} \equiv \text{O}$ -Bindung schwächt. Bei den kationischen, „nicht-klassischen“ Komplexen liegt eine solche Wechselwirkung nicht vor, woraus eine festere $\text{C} \equiv \text{O}$ -Bindung resultiert. Diese Aussagen werden möglich, da sich die CO-Streckschwingungen in erster Näherung getrennt von anderen Schwingungen im Molekül betrachten lassen. Im übrigen stehen die Schwingungsbanden im Infrarotspektrum in der Regel isoliert bzw. weisen deutlich stärkere Intensität als andere Schwingungsbanden auf, wodurch Aussagen über lokale Symmetrien und damit auch Schlüsse auf die Struktur möglich werden.

1.2 Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle

Wie eben gezeigt, stellt das Kohlenstoffmonoxidmolekül einen wichtigen Liganden dar, der unter ausgewählten Bedingungen Reaktionen wie der Substitution durch andere Liganden unterliegt. Das Kohlenstoffatom kann auch als elektrophiles Zentrum reagieren (Hiebersche Basenreaktion,^{37,38} Metallcarbene³⁹). Die Eigenschaft der Bindung zu Metallzentren in niedrigen Oxidationsstufen, im Falle von Eisenzentren führt zu der Giftigkeit, die von Kohlenstoffmonoxid als Gas

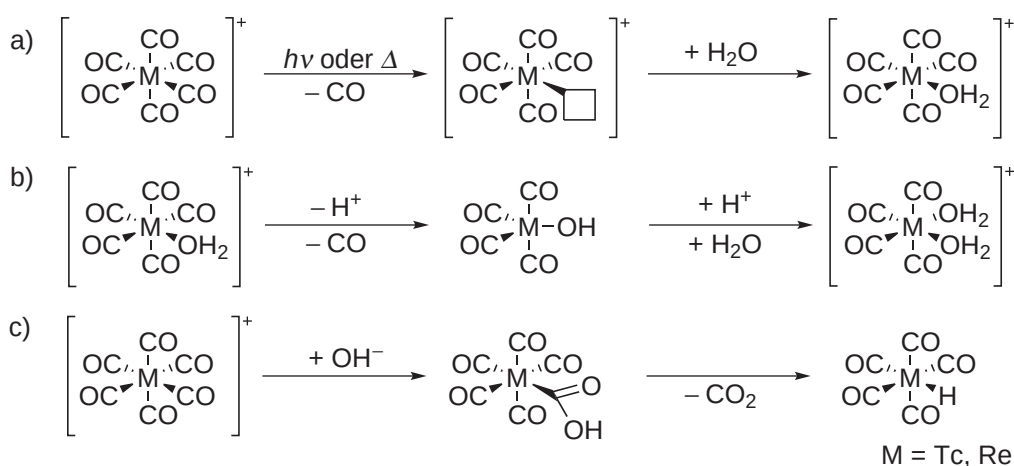
ausgeht. In diesem Zusammenhang verwundert es, daß Kohlenstoffmonoxid kontinuierlich in ähnlich geringen Mengen wie NO ($30 - 180 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ Tag}^{-1}$)⁴⁰⁻⁴² im menschlichen Körper gebildet wird.⁴³ *Coburn* und Mitarbeiter zeigten in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts, daß diese Produktion unter physiologischen Streßbedingungen erheblich ansteigt.⁴⁴⁻⁴⁶ Ebenfalls interessant ist, daß dem Kohlenstoffmonoxid, ähnlich wie dem isoelektronischen NO^+ beziehungsweise dem NO, Eigenschaften als Botenstoff zugesprochen werden.⁴⁷

Neuere Untersuchungen haben einige positive physiologische Eigenschaften von Kohlenstoffmonoxid offenbart, wenn es in *geringen* Mengen Mäusen, Ratten oder Zelllinien und Organen verabreicht wird. So konnte eine entzündungshemmende Wirkung bei Mäusen beobachtet werden, denen ein Lipopolysaccharid (LPS) verabreicht wurde, nachdem sie einer Atmosphäre ausgesetzt waren, die mit Kohlenstoffmonoxid angereichert war. Dadurch wurden entzündungshemmende Substanzen freigesetzt, die dem durch die LPS-Zugabe hervorgerufenen entzündungsfördernden Zustand entgegenwirkten.⁴⁸ Ebenfalls konnten bei Mäusen, die CO-Gas ausgesetzt wurden, künstlich erzeugte allergische Entzündungen gehemmt werden.⁴⁹ Bei Ratten, denen Mäuseherzen implantiert wurden, konnte eine Atmosphäre mit einem Kohlenstoffmonoxidgehalt von bis zu 400 ppm die Abstoßung der Transplantate deutlich mindern.⁵⁰ Neben weiteren positiven Eigenschaften⁵¹ seien nur noch folgende kurz aufgezählt: Die Verwendung von CO-Gas schützte Zellen vor Apoptose⁵² (eine Form des programmierten Zelltods) und kann eine Unterversorgung der Leber mit Blut (Ischämie) verhindern.⁵³ Es gibt auch Anzeichen, daß Kohlenstoffmonoxid eine Rolle bei der Alzheimer-Krankheit spielen könnte.⁵⁴

Vermutlich wird die Verwendung von CO-Gas aus Druckgasflaschen für medizinische Zwecke nicht praktikabel sein, da aufgrund seiner hohen Toxizität und Nichtwahrnehmbarkeit für den Menschen strenge Sicherheitsprotokolle und Auflagen durch die Zulassungsbehörden vorgeschrieben würden.⁴² Ebenso dürften die sichere Dosierung des Gases (physiologische Mengen) sowie sein schlechter Ruf für eine breite Anwendung problematisch sein. Das Gas bietet zudem keine Möglichkeit der chemischen Manipulation beziehungsweise der direkten Injizierung in lebende Zellen. Aus diesen Gründen wurde nach besser handhabbaren Quellen für Kohlenstoffmonoxid gesucht. Als sehr vielversprechend haben sich Metallcarbonylkomplexe erwiesen, da sie gut dosierbar scheinen und — wie im folgenden gezeigt wird — ihre CO-Liganden abgeben können. Für solche Verbindungen wurde vor wenigen Jahren von *Roberto Motterlini* und Mitarbeitern der Begriff CO-RM für Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle (*engl.*: carbon monoxide releasing molecule) geprägt.⁵⁵

Damit Metallcarbonylkomplexe als CO-RMs eingesetzt werden können, sind einige essentielle Voraussetzungen zu erfüllen, besonders, wenn der Einsatz *in vivo* erfolgen soll:⁴² Zunächst müssen die Komplexe für die pharmakologische Anwendung gut genug in Wasser löslich sein. Außerdem bedarf es nicht nur der Ungiftigkeit der eingesetzten Verbindungen, auch die Zersetzungs- beziehungsweise Folgeprodukte, die durch die kontrollierte Abgabe des Carbonylliganden entstehen, müssen bezüglich ihrer Toxizität untersucht und eindeutig charakterisiert sein. Eine weitere Voraussetzung ist eine geeignete Stabilität im wässrigen Medium unter physiologischen Bedingungen. Sie soll so hoch sein, daß nicht sofort eine vollständige Abgabe der Liganden erfolgt, aber auch so niedrig, daß überhaupt eine Abgabe erfolgen kann.

Die selektive Abspaltung eines CO-Liganden von einem Metallkomplex kann daraus resultieren, daß die Metall-Kohlenstoffbindung im Vergleich mit anderen Bindungen schwach genug ist. Also kann man bei einer erhöhten CO-Streckschwingungsfrequenz vermuten, daß die CO-Gruppe leichter vom Metall dissoziieren kann. Die Abspaltung eines CO-Liganden kann thermisch, photochemisch oder chemisch induziert werden.³⁴ Die dadurch freiwerdende Koordinationsstelle am Metallzentrum kann zum Beispiel durch Wasser, aber auch durch andere Lewisbasen besetzt werden (Schema 2a). Die Bestrahlung mit Licht zur Abspaltung *in vivo* eignet sich allerdings schlecht für Einsatzorte, die nicht an der Oberfläche des Körpers liegen. Die CO-Freisetzung mag basenkatalysiert ablaufen, aber auch durch den pH-Wert gesteuert, wie in



Schema 2: Mögliche Wege der CO-Freisetzung in Metallcarbonylkomplexen. Die Dissoziation eines Carbonylliganden als geschwindigkeitsbestimmender Schritt (a), die basenkatalysierte CO-Freisetzung (b) und, als Nebenreaktion, die Möglichkeit mit Wasser CO₂ abzuspalten und einen hydridischen Komplex zu erhalten (c).⁴²

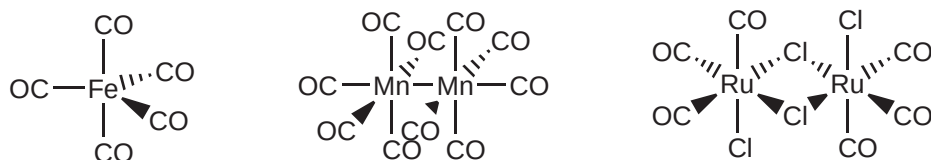


Abbildung 1: Die gezeigten Verbindungen gehören zu den ersten CO-RMs die an biologischen Systemen (*in vitro*) untersucht wurden. Sie wurden von *Motterlini et al.* verwendet und waren entweder homoleptische Carbonylkomplexe oder einfache Rutheniumcarbonylkomplexe.⁵⁵

Schema 2b skizziert, oder kann Folge einer Oxidation des Metallzentrums sein. Bei diesen Mechanismen ist die Stärke der Metall-Kohlenstoff-Bindung für die Fähigkeit der CO-Freisetzung nicht unbedingt maßgeblich. Gleichung c in Schema 2 zeigt eine Konkurrenzreaktion zur Abspaltung, der CO-Liganden mit hohen Streckschwingungsfrequenzen (geringere Elektronendichte am Kohlenstoff) unterliegen können. Der Kohlenstoff wird nucleophil angegriffen und der gebildete C-Carboxylatokomplex kann unter Bildung eines Hydridokomplexes decarboxylieren (Hiebersche Basenreaktion).

Bei der Anwendung der CO-RMs können grundsätzlich zwei Formen verwendet werden. Die Verabreichung *ex vivo* erfolgt unter photolytischer Zersetzung der in Frage kommenden Verbindungen (Abbildung 1) in räumlicher Nähe des Rezipienten. Das freiwerdende CO-Gas wird über die Gasphase transportiert und aufgenommen. Eine entsprechende einfache Apparatur wurde von *Motterlini* und *Mann* publiziert⁵⁵ und ist Gegenstand eines Patentes, welches sich mit der therapeutischen Darreichung von CO-Gas beschäftigt.⁵⁶ In einer solchen Apparatur kann man die Carbonylkomplexe quasi als feste Form des Kohlenstoffmonoxidgases ansehen. Sie sind gut dosierbar und der Grad der Freisetzung läßt sich durch die Bestrahlung leicht steuern. Der Bis(tricarbonyldichloridoruthenium)-Komplex (Abbildung 1) kann im Gegensatz zu den gezeigten homoleptischen Verbindungen durch Behandlung mit DMSO (Abbildung 2, Mitte) in Wasser gelöst werden. Er eignet sich für die Applikation *in vivo*, bei der gezeigt werden konnte, daß er pro For-

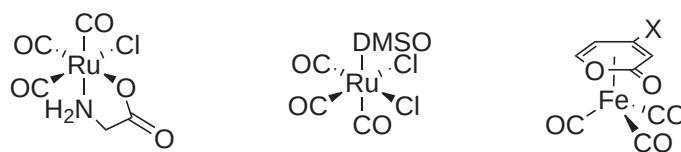
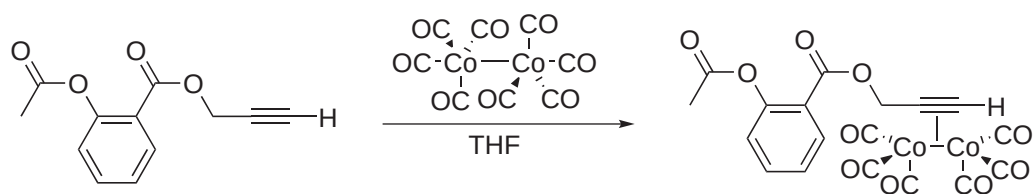


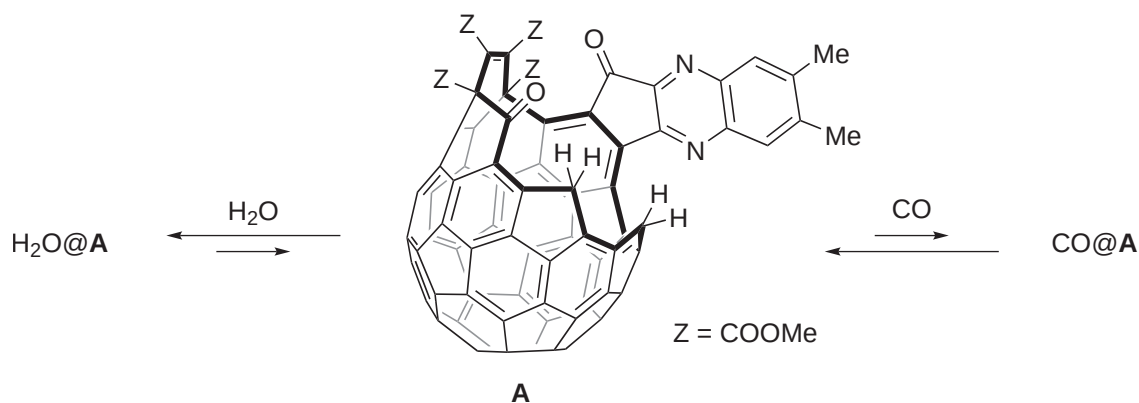
Abbildung 2: Weitere CO-Komplexe, die sich für den Einsatz als CO-RM *in vivo* eignen sollen.



Schema 3: Acetylenhexacarbonyldicobalt-Komplexe können anticancerogene Eigenschaften aufweisen.⁶¹

meleinheit ein Äquivalent CO direkt an Myoglobin abgibt und dadurch CO-Myoglobin bildet. In dem genannten Patent wurden zudem weitere Rutheniumtricarbonylkomplexe, welche zum Beispiel Aminosäuren als Liganden tragen (um die Löslichkeit im wässrigen Medium zu erhöhen), erfolgreich auf diese Fähigkeit getestet (Abbildung 2, links). Der wasserlösliche Glycinato-Komplex zeigt eine starke Abhängigkeit vom pH-Wert bezüglich seiner Kohlenstoffmonoxidfreisetzung: Bei pH 3 wird in 24 Stunden kein Kohlenstoffmonoxid abgespalten (und diese Fähigkeit über diesen Zeitraum konserviert), während im Krebs-Puffer⁵⁷ bei pH 7.4 die CO-Liganden vollständig abgegeben werden.⁵⁸ Der Mechanismus offenbart demnach eine Abhängigkeit vom verwendeten Medium, was auf die Pfade a und b in Schema 2 hindeutet. Auch gibt es Modifikationen des ursprünglichen Pentacarbonyleisen(0), bei denen η^4 -Pyrone als Liganden eingesetzt werden (Abbildung 2, rechts). Die Fähigkeit zur CO-Freisetzung variiert mit dem Substituenten X: Für X = H wurde kein Effekt beobachtet, mit steigender Elektronegativität von X (zum Beispiel bei Halogenen) nimmt die Fähigkeit zur CO-Freisetzung bei den entsprechenden Eisenverbindungen zu.^{59,60}

Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle haben den maßgeblichen Vorteil, durch geschickte Wahl der Liganden den Wirkungsort in biologischen Systemen festzulegen. *Gust* und Mitarbeiter verwenden das Hexacarbonyldicobalt-Motiv, welches, an Acetylene koordiniert, als anti-Tumor Wirkstoff aktiv ist (Schema 3).⁶¹ Die Wirkungsweise dieser Komplexe ist nicht bekannt. Neben möglichen nucleophilen Angriffen an die CO-Gruppen wird auch ein Mechanismus postuliert, in dem die CO-Liganden abgespalten und die freien Koordinationsstellen durch funktionelle Gruppen des biologischen Systems besetzt werden. Die Autoren gehen in dieser Betrachtungsweise nicht davon aus, daß das Kohlenstoffmonoxid der Wirkstoff ist sondern die Metallzentren. Dennoch ist die Freisetzung notwendig, um die Koordinationsstellen zur Verfügung zu stellen. Gestützt wird diese Aussage durch die, je nach verwendetem Liganden, unterschiedliche anticancerogene Aktivität. Die Wirkung des Kohlenstoffmonoxids in diesem System wurde



Schema 4: Durch Fullerene, deren Käfig geöffnet ist, kann ein CO-Molekül aufgenommen und wieder abgegeben werden.⁶²

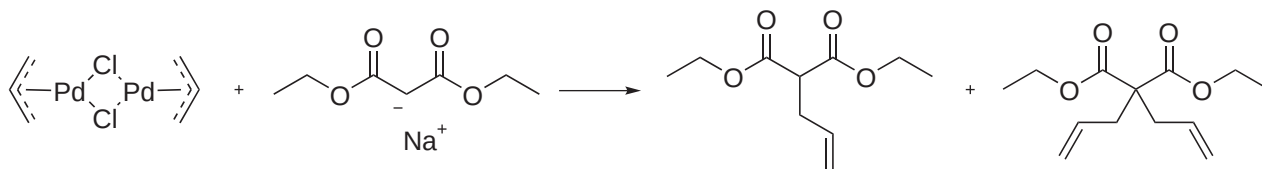
jedoch nicht weiter untersucht.

CO-RMs eignen sich auch für technische Anwendungen. Ein interessantes Beispiel wurde vor kurzem von *Iwamatsu et al.* veröffentlicht. Sie beschreiben ein offenes C₆₀-Fulleren, in das Kohlenstoffmonoxid reversibel eingelagert werden kann (Schema 4), und welches sich als CO-Speicher eignen soll.⁶² Erwähnenswert ist auch die Verwendung von selbst-anordnenden Monoschichten, deren Kopfgruppe aus einer [Ru₃(μ₃-O)(μ-CH₃COO)₆(CO)(L)₂]-Einheit besteht. Der CO-Ligand kann durch (elektrochemische) Oxidation der Ru₃-Einheit von der Oxidationsstufe Ru₃(II, III, III) nach Ru₃(III, III, III) abgegeben werden.

Durch die CO-freisetzenden Eigenschaften rücken die Metallcarbonylkomplexe erneut in den Fokus der aktuellen Chemie.⁶³ Die ausführliche Erforschung dieser Komplexe als Pharmazeutika steht noch aus, dennoch ist die biologische Aktivität der Verbindungen bereits belegt und es gibt erste Studien bezüglich der Toxizität der Metallverbindungen.⁶⁴ Besonders die vielen Möglichkeiten bei der Wahl der Liganden ermöglicht das Maßschneidern von Komplexen auf bestimmte Anwendungen beziehungsweise Ziele in biochemischen Systemen, was zum Beispiel beim Carbonylmetall-Immunassay-Verfahren^{65,66} bereits angewendet wird.

1.3 Stereoselektive Allylierung

Die allylische Substitution ist eine der klassischen Reaktionen in der organischen Chemie und ihre Palladium-katalysierte Variante wird seit über vier Jahrzehnten erforscht und verwendet.⁶⁷ Die erste Palladium-katalysierte Allylierung wurde vor mehr als 43 Jahren von *Tsuji, Takahashi*

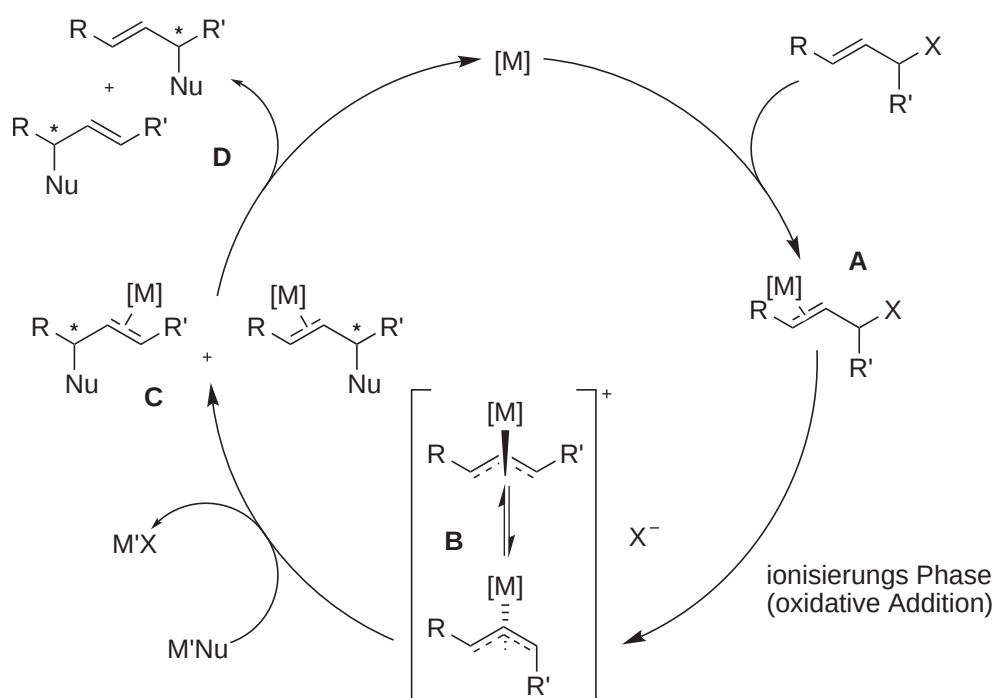


Schema 5: Die erste in der Literatur verzeichnete Palladium-katalysierte Allylierung, durchgeführt 1965 von *Tsuji, Takahashi* und *Morikawa*.⁶⁸

und *Morikawa* berichtet.⁶⁸ Sie setzten Bis(η^3 -allyl- μ -chloridopalladium(II)) mit den Natriumsalzen von Ethylacetonacetat und Ethylmalonat um (Schema 5) und erhielten jeweils ein mono- und ein diallyliertes Produkt. Hervorzuheben ist hierbei, daß formell der nucleophile Angriff von den Malonaten ausgeht, während bei anderen allylbasierten C–C-Knüpfungsreaktionen (zum Beispiel bei Kreuzkupplungen mit Allyl-Grignard-Verbindungen^{69,70}) die Allylkomponente selbst das Nucleophil ist. Wenige Jahre später wurde von *Trost* und *Strege*⁷¹ die erste Palladium-katalysierte Allylierung durchgeführt, bei der ein (geringer) Enantiomerenüberschuß erhalten wurde. Die Entwicklung effizienter Katalysatorsysteme und optimierter Reaktionsbedingungen^a seit diesen ersten Berichten hat aus dieser Reaktion ein leistungsfähiges Synthesewerkzeug gemacht, welches aus der organischen Katalyse nicht mehr wegzudenken ist, da es zur C–C-Bindungsknüpfung lediglich eine Doppelbindung voraussetzt, während andere, etablierte Reaktionen auf das Vorhandensein von weiteren typischen funktionellen Gruppen wie zum Beispiel Carbonylgruppen^{72–77} oder Halogenen^{78–81} angewiesen sind. Einzigartig ist die Fähigkeit der übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen allylischen Katalyse, verschiedene Substrate (achiral, prochiral oder racemisch) entweder über *meso*-Zwischenstufen oder über dynamische kinetische Racematspaltung⁸² (*engl.*: dynamic kinetic asymmetric transformation, DYKAT) in enantiomerenreine Verbindungen zu überführen.⁸³ Letztere hat — im Gegensatz zur kinetischen Racematspaltung — den beeindruckenden Vorteil, daß *beide* Enantiomere eines racemischen Eduktes zu *einem* enantiomerenreinen Produkt umgesetzt werden. Bedingung hierfür ist, daß der bindungsbildende Schritt enantiodiskriminierend wirkt (siehe unten).

Der allgemein anerkannte Katalysezyklus in Schema 6 beschreibt den Verlauf der Reaktion in fünf elementaren Schritten.⁸³ Zunächst wird das allylische Olefin am katalytisch aktiven Metallkomplex ($[M]$) η^2 -komplexiert (A). Daraufgehend wird von diesem π -Komplex die Abgangsgruppe

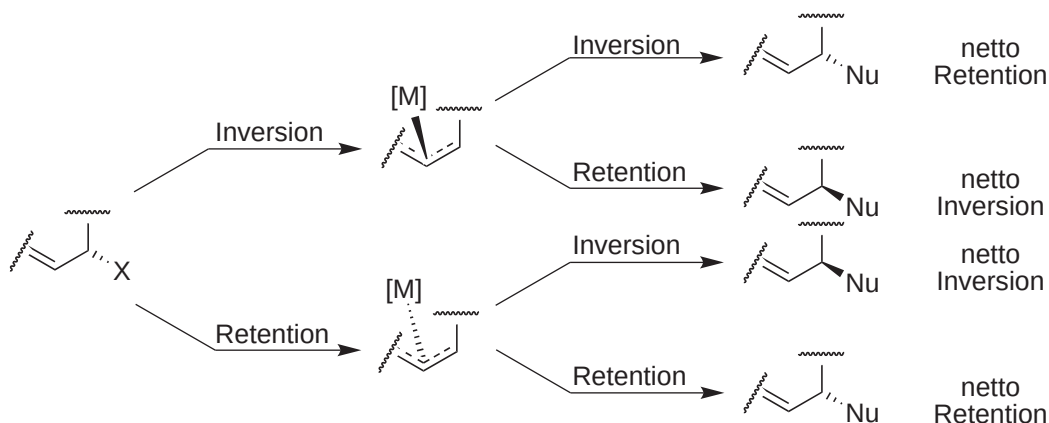
^aEffiziente Katalysatorsysteme und optimierte Reaktionsbedingungen werden auf den folgenden Seiten detailliert diskutiert.



Schema 6: Allgemeiner Mechanismus zur asymmetrischen allylischen Substitution.⁸³

pe (X^-) abgespalten, wodurch der gebildete η^3 -Komplex als Kation vorliegt und die Metallspezies formal oxidiert wird (oxidative Addition, B). Bei dieser ionischen Zwischenstufe kann das Metall an beiden (u. U. enantiotopen) Seiten des π -Allyls koordinieren; eine Präferenz kann durch geschickte Wahl der Liganden sowie der Substituenten gesteuert werden. Nucleophile Addition beziehungsweise reduktive Eliminierung führen wieder zu einer η^2 -Verbindung (C) und anschließende Dekomplexierung liefern die Produkte (D) und stellen den Katalysator $[M]$ für ein erneutes Durchlaufen des Zyklus wieder zur Verfügung.

Sollte das Substrat wie weiter oben bereits angedeutet in der allylischen Position bereits ein Stereozentrum mit einer potentiellen Abgangsgruppe erhalten (enantiomerenrein oder racemisch) können mit einem chiralen Katalysator diastereomere Übergangszustände beziehungsweise Zwischenstufen gebildet werden, die über den Verlauf des Mechanismus sowie die Chiralität des gebildeten Produktes entscheiden (Schema 7). Die Bildung des Substrat-Katalysator-Adduktes, wie auch der anschließende nucleophile Angriff, können sowohl unter Inversion als auch unter Retention der Konfiguration erfolgen, so daß vier unterschiedliche Reaktionswege möglich sind. Wird ein Produkt unter Retention der Konfiguration erhalten, kann dies entweder durch einen doppelten Inversions-Mechanismus oder durch einen doppelten Retentions-



Schema 7: Die verschiedenen Möglichkeiten der Diastereoselektivität bei der Übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Allylierung.⁸⁴

Mechanismus geschehen. Das netto Inversionsprodukt kann dementsprechend durch beide Inversions-Retentions-Wege erhalten werden.⁸⁴

Jeder der fünf einzelnen Schritte des Katalysezyklus kann einen entscheidenden Einfluß auf die absolute Stereochemie des Produktes ausüben (Abbildung 3).⁸⁵ Während der oxidativen Addition können zunächst die Komplexierung der enantiotopen Seiten des Olefins an den Katalysator (a), wie auch die beiden enantiotopen Abgangsgruppen (b) zur Stereodiskriminierung beitragen, was durch sterische und elektronische Faktoren beeinflusst wird. Zwar gibt es bislang keine Nachweise, daß die selektive Komplexierung die Quelle der Stereoinduktion ist, aber sie ist der Ausgangspunkt der Ionisierung, so daß beide Aspekte zusammen betrachtet werden müssen. Im Falle eines methylen-substituierten Cyclohexans konnte für die oxidative Addition gezeigt werden, daß die Konformation der Abgangsgruppen einen entscheidenden Einfluß auf die Se-

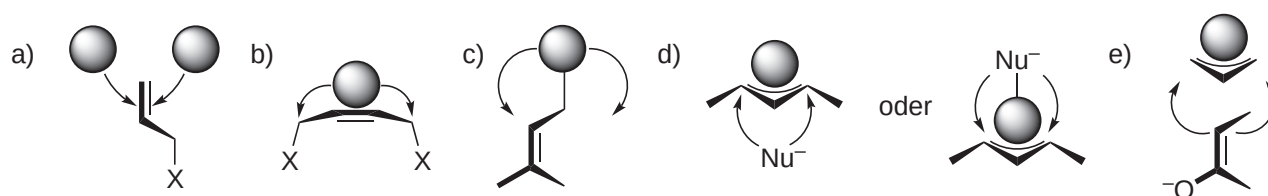
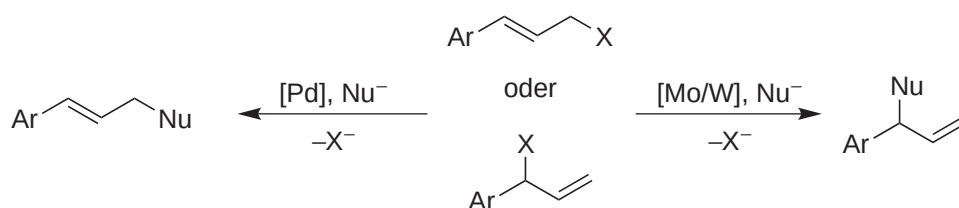


Abbildung 3: Die verschiedenen Quellen der Enantioselektivität bei der Übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Allylierung (●: Metallkomplex):⁸⁵ Differenzierung der enantiotopen Seiten eines Olefins (a), der enantiotopen Abgangsgruppen (b), der enantiotopen Seiten eines η^1 -Allyls (c), der enantiotopen Enden eines η^3 -Allyls (d) und der enantiotopen Seiten des Nucleophils (e).

lektivität hat, da die axial stehende Gruppe um einen Faktor von bis zu 250 schneller reagiert als die äquatoriale.⁸⁶ Der gebildete π -Allylkomplex kann nun durch eine $\pi - \sigma - \pi$ - beziehungsweise eine $\eta^3 - \eta^1 - \eta^3$ -Umlagerung über eine *meso*- π -Allylzwischenstufe zu zwei Diastereomeren isomerisieren (c), weil durch den Haptizitätswechsel eine Rotation um die C–C-Einfachbindung möglich wird.^{87,88} Zudem gibt es Hinweise, daß auch ein zweites, freies Katalysatormolekül an dieser Isomerisierung teilhaben kann, denn dieser Mechanismus gewinnt mit steigender Katalysatorkonzentration an Bedeutung⁸⁹ und kann, zum Beispiel durch Immobilisierung des Katalysators, verhindert werden.⁹⁰ Da diese Isomerisierung mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie die übrigen Schritte der Katalyse abläuft, kann sie für den Verlust an Informationen über die Stereochemie verantwortlich sein. Sie kann aber auch im Sinne der dynamischen kinetischen Racematspaltung wirken, wenn eines der Isomerisierungsprodukte bevorzugt gebildet wird oder durch den folgenden nucleophilen Angriff bevorzugt weiterreagiert.⁹¹ Der nucleophile Angriff kann aus zwei unterschiedlichen Gründen stereodiskriminierend wirken. Zum einen können die enantiotopen Enden des η^3 -Allylkomplexes maßgeblich sein (d), was durch Nucleophile unterschiedlicher Güte zum Tragen kommt: Harte, unstabilisierte Nucleophile greifen zunächst das Metall an und gehen von dort auf das Substrat über; weiche, stabilisierte Nucleophile greifen das Substrat direkt an (siehe unten). Selbstverständlich kann das Nucleophil aber auch selbst Träger einer Information über die Stereochemie sein und enantiotope Seiten besitzen (e). Es entscheiden die Form des Katalysators sowie die Art (prochiral, racemisch und *meso*) des Allyls und seiner Substituenten, welcher Mechanismus zum Tragen kommt und wie dieser sich in der Produktbildung manifestiert (zum Beispiel in einer Differenzierung der enantiotopen Seiten, in einer Deracemisierung oder Desymmetrisierung des Substrates).⁹²

Die Wahl des Zentralmetalls übt einen signifikanten Einfluß auf die Regioselektivität der Produktbildung aus. In Gegenwart von Palladium bildet sich bevorzugt das Produkt, bei dem das



Schema 8: Bei der katalytischen allylischen Substitution wird die Regioselektivität durch die Wahl des Metalls bestimmt.⁹³

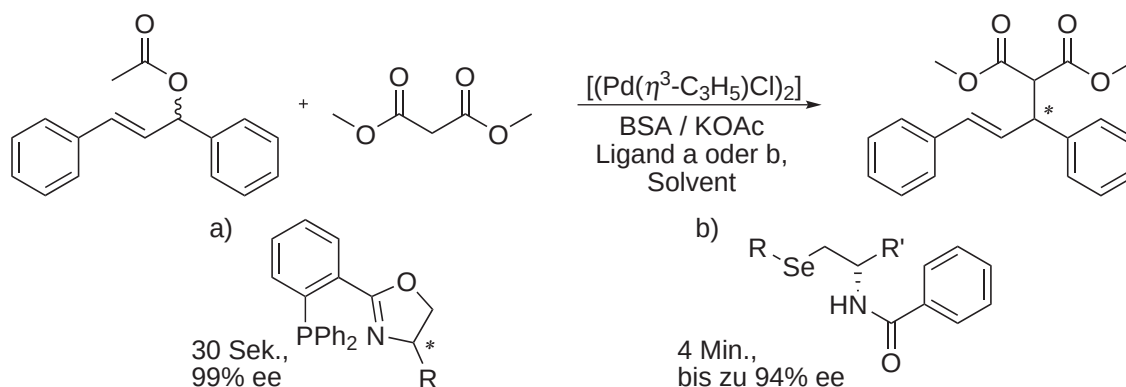
Nucleophil am weniger substituierten Kohlenstoffatom addiert wird. In Gegenwart von Molybdän oder Wolfram addiert das Nucleophil am höher substituierten Kohlenstoffatom (Schema 8).^{93,94} Im Gegensatz zur (unselektiven) nicht metallkatalysierten Allylierung, die über S_N2 oder S_N2' Mechanismen verläuft,^{95,96} ist diese Regiokomplementarität zwischen Palladium und den beiden schwereren Homologen der Gruppe 6 — zusammen mit der Möglichkeit optisch reine Verbindungen zu erhalten — das Hauptargument für die katalytische Führung der Reaktion.⁹⁷

1.3.1 Palladium-katalysierte stereoselektive Allylierung

Die Palladium-katalysierte stereoselektive Allylierung verläuft nach dem in Schema 6 auf Seite 11 gezeigten allgemeinen Mechanismus, wobei der Katalyseprozeß unter Verwendung von weichen Nucleophilen (zum Beispiel Malonaten) den Inversions-Inversions-Pfad (Schema 7) durchschreitet und sich (im Falle von chiralen Substraten) das Produkt unter Retention seiner Konfiguration bildet.^{98–101} Auch bei achiralen oder racemischen Substraten wird unter DYKAT-Bedingungen das entsprechende enantiomerenreine Produkt gebildet (siehe Seite 10).

Obwohl Palladium ein recht teures Reagenz ist, wird es sehr häufig als Metallkomponente in der hier diskutierten Reaktion verwendet. Dies mag daran liegen, daß es das am besten untersuchte und am längsten verwendete Metall bei der asymmetrischen Allylierung ist und die weiter oben beschriebene Regioselektivität aufweist. Ein weiterer, wesentlicher Vorteil ist die hohe Effizienz, die palladiumbasierte Katalysatorsysteme mit sich bringen. Sie reagieren häufig bei geringeren Temperaturen und weisen höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als andere Systeme auf.^{102,103} Dennoch gibt es — neben den Kosten (die den industriellen Einsatz bei geringen Umsetzungsraten behindern) — Einschränkungen bei der Wahl der Nucleophile. Während β -Dicarbonyl- und Artverwandte bereitwillig die gewünschte Reaktion eingehen, tun dies einfache Enolate nicht.¹⁰⁴

Die asymmetrische C–C-Knüpfung durch Palladium-katalysierte Allylierung ist, wie bereits erwähnt, lange bekannt und gut untersucht. Es überrascht nicht, daß auch Heteronucleophile ausgiebig verwendet und untersucht wurden. Dies schließt asymmetrische C–H, C–O, C–N und C–S-Bindungsknüpfung ein. *Trost* und *Crawley* haben eine ausführliche Übersicht zusammengestellt, welche den Einsatz dieser Nucleophile in Totalsynthesen berücksichtigt.⁸³ Diese katalytischen Allylierungen können nicht nur intermolekular, sondern auch intramolekular durchgeführt werden und so zu Cyclisierungen herangezogen werden.⁹⁷ Ein Beispiel aus neuerer Zeit ist



Schema 9: Kurze Reaktionszeiten und hohe Enantiomerenüberschüsse können bei Verwendung von Mikrowellen in der asymmetrischen allylischen Substitution erreicht werden. Als Liganden eignen sich neben anderen chirale Phospanoxazoline¹⁰⁸ (a) und β -Selenoamide (b).¹⁰⁹

die racemische Darstellung der ($\pm$)-Kainsäure von *Poli* und Mitarbeitern.¹⁰⁵

Um die Reaktionsdauer drastisch zu verkürzen, können stereoselektive Allylierungen unter Verwendung von Mikrowellen als Energiequelle durchgeführt werden.¹⁰⁶ Die so erreichten Reaktionszeiten liegen im Bereich von Minuten bei Reaktionen, die sonst mehrere Stunden benötigen, und es werden sehr hohe Temperaturen erreicht; dieser hohe Energieeintrag kann zur Zersetzung der Katalysatoren führen.¹⁰⁷ *Moberg, Hallberg* und Mitarbeiter berichten aber, daß chirale Phospanoxazoline sich hervorragend für die mikrowellenunterstützte stereoselektive Palladium-katalysierte Allylierung eignen (Schema 9).¹⁰⁸ Unter Benutzung des gezeigten *rac*-1,3-Diphenylallyl-1-acetats als Substrat und Dimethylmalonsäureester als Nucleophil werden sehr kurze Reaktionszeiten von 30 Sekunden bei quantitativem Umsatz und sehr guten Enantiomerenüberschüssen (>99%) erreicht. *Braga et al.* zeigen, daß β -Selenoamide diese Reaktion ebenfalls katalysieren, auch wenn hier die Reaktionszeiten bei mittleren Ausbeuten etwas länger (bis zu vier Minuten) sind, können ebenfalls gute Enantiomerenüberschüssen (bis zu 94%) erreicht werden.¹⁰⁹ Hin- gewiesen sei in diesem Zusammenhang noch auf die asymmetrischen Allylierungsreaktionen in den Schemata 24 und 25 (siehe Seite 33), bei denen Liganden auf Kohlenhydratbasis eingesetzt werden.

1.3.2 Molybdän- und Wolfram-katalysierte stereoselektive Allylierung

Die Molybdän- und Wolfram-katalysierte stereoselektive Allylierung verläuft, ebenso wie die oben diskutierte katalysierte Reaktion mit Palladium, nach dem allgemeinem Mechanismus in

Schema 6 (Seite 11). Der Prozeß läuft unter netto Retention ab (Schema 7).^{110,111} Lange Zeit wurde kontrovers diskutiert, ob der obere Pfad (Inversion-Inversion) oder der untere Pfad (Retention-Retention) durchschritten wird; letzterer wurde jüngst nachgewiesen.^{112,113}

Die Molybdän-katalysierte stereoselektive Allylierung besitzt eine geringere Reaktivität als ihre Palladium-katalysierte Variante und ist zudem auf gute Nucleophile¹¹⁴ (wie zum Beispiel Malonate) beschränkt.¹¹⁵ Dennoch erfreut sie sich einiger Beliebtheit, da zum einen deutlich geringere Materialkosten zu tragen und Kompatibilitäten mit verschiedenen funktionellen Gruppen (Ketonen, Estern, Sulfonen, Acetalen, Olefinen sowie Allyl- und Vinylsilanen) vorhanden sind.¹¹⁰ Zum anderen ist die bereits erwähnte Regioselektivität von großer Bedeutung (Schema 8, Seite 13).

Zu den effizientesten Liganden zählt der sogenannte Trost-Ligand^{116,117} (Abbildung 4a), der ursprünglich 1978 von *Vagg* publiziert wurde.^{121,122} In den Standardsystemen zur Allylierung (siehe zum Beispiel Schema 9) glänzt er mit exzellenten Regio- und Enantioselektivitäten und dient als Grundlage zur Entwicklung weiterer, ebenfalls effizienter Liganden, die im Einzelfall noch größere Enantioselektivitäten aufweisen können. So gibt es interessante Bestrebungen, nur noch ein Stereozentrum in der Diamidoethylgruppe zu lokalisieren, indem Aminosäurederivate (auf Basis von (*S*)-(+)-Valin, (*S*)-(+)-Phenylalanin und anderen) verwendet werden (Abbildung 4b).^{118,119} Dies führt zu deutlich schnelleren Reaktionen, allerdings sinken Regioselektivität und Enantiomerenüberschuß ein wenig.¹²³ Die von *Pfaltz* und *Glorius* verwendeten Bisoxazolinderivate (Abbildung 4c) ähneln strukturell dem Trost-Liganden und erreichen ebenfalls sehr große Stereo- und Regioselektivitäten.¹²⁰ Unter Verwendung des Trost-Liganden zeigen

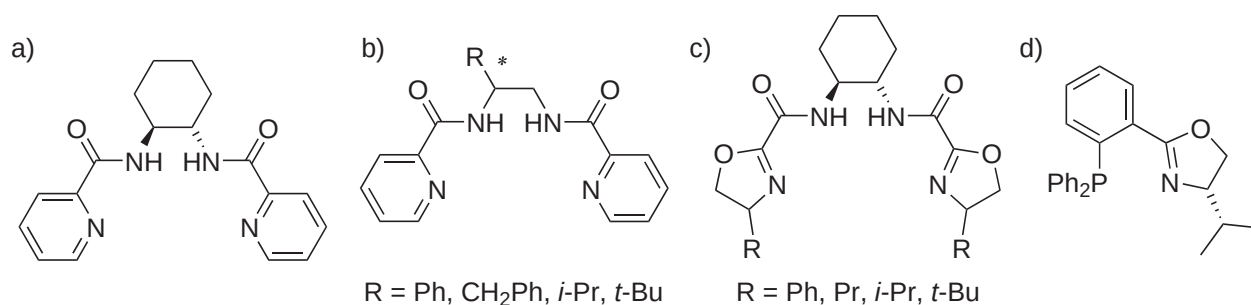
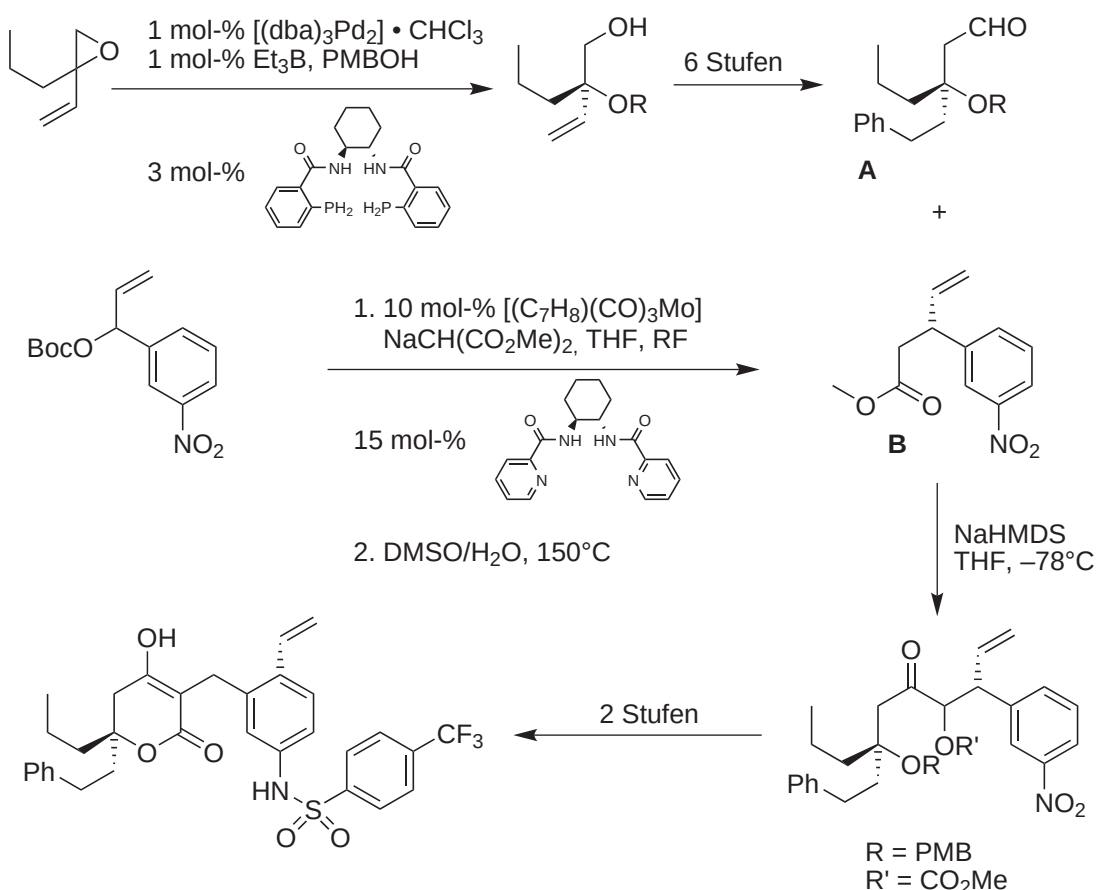


Abbildung 4: In der Molybdän- beziehungsweise Wolfram-katalysierten stereoselektiven Allylierung erfolgreiche Liganden: Der Trost-Ligand^{116,117} (a), Trost-ähnliche Liganden auf Aminosäurebasis^{118,119} (b) und auf Oxazolinbasis¹²⁰ (c) sowie Phosphanoxazoline¹⁰³ (d).

Hallberg, Moberg und Mitarbeiter, daß ebenso wie die Palladium-katalysierte auch die Molybdän-katalysierte Allylierung die benötigte Energie durch Mikrowellen erhalten kann. Dabei wird anstatt der üblichen, luftempfindlichen $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3]$ -Einheiten das unempfindliche $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ verwendet und die Katalyseprodukte werden in guten Ausbeuten und sehr guten Enantiomerenüberschüssen erhalten.¹²⁴

In der Literatur wurden im wesentlichen Carbonylmolybdänkomplexe als Katalysatoren eingesetzt und sehr viel weniger Wolframverbindungen. Als Ursache ist vermutlich die deutlich geringere Aktivität zu sehen; Chrom hat sich als inaktiv in dieser Katalyse erwiesen.¹²⁵ Die geringen Aktivitäten der Wolframkomplexe liegen im Fokus einer Veröffentlichung von Pfaltz und Mitarbeitern, in der sie chirale Phosphanoxazoline als Liganden für solche Systeme vorschlagen.¹⁰³ Das in Abbildung 4d (Seite 16) gezeigte Derivat katalysiert die Reaktion in guten Ausbeuten und mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen.

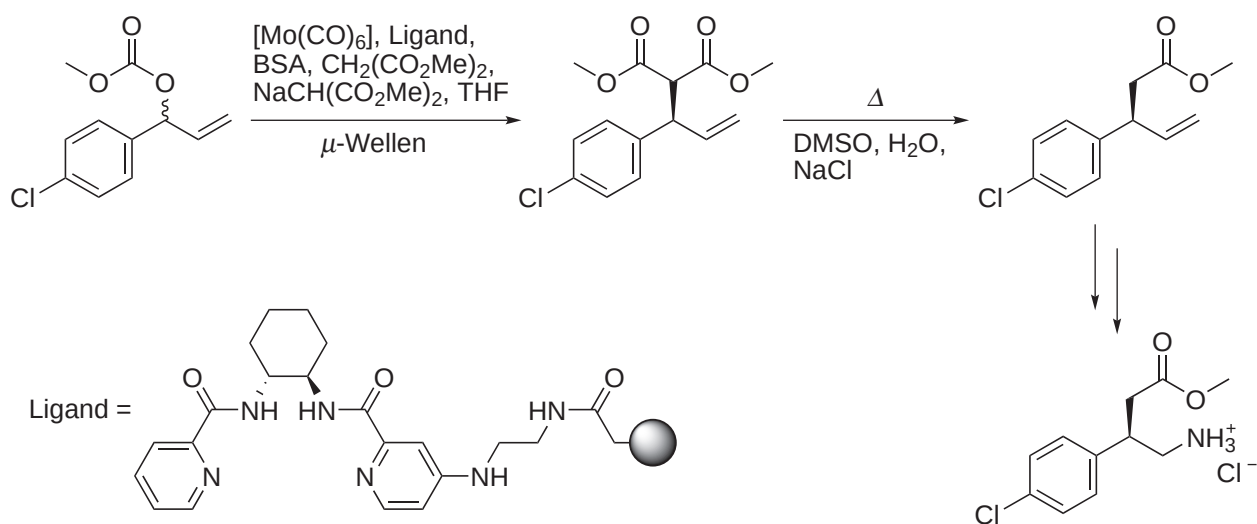


Schema 10: Der anti-HIV-Wirkstoff Tipranavir kann unter der Verwendung der Molybdän-katalysierten asymmetrischen Allylierung synthetisiert werden.¹²⁶

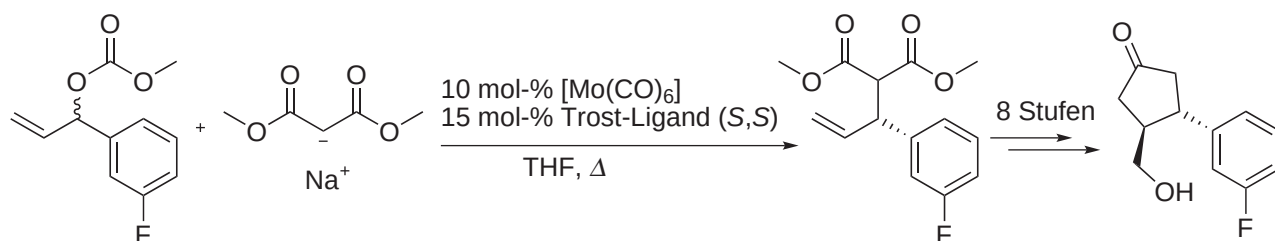
Wie bereits erwähnt, eignet sich die stereoselektive Allylierung gut, um in Totalsynthesen eingesetzt zu werden, besonders wenn es darum geht, racemische Vorläuferverbindungen zu enantiomerenreinen Produkten umzusetzen. Ein Beispiel, in dem gleich zweifach DYKAT-Bedingungen verwendet werden, ist die von *Trost* und *Andersen* veröffentlichte Synthese des HIV-Hemmers Tipranavir (Schema 10).¹²⁶ Hierbei wird das Stereozentrum der sogenannten C-6-Zwischenstufe (A) Palladium-katalysiert gebildet, während das Stereozentrum der C-3 α -Zwischenstufe (B) katalytisch mit der Molybdänvariante erhalten wird. Letzteres gelingt unter Mikrowellenbestrahlung in nur 20 Minuten in nahezu quantitativen Ausbeuten, während die gleiche Umsetzung unter klassischem Erhitzen 24 Stunden bedarf.

Eine weitere, sehr interessante Variante der mikrowellenunterstützten stereoselektiven Allylierung ist die enantiomerenreine Synthese von (*R*)-Baclofen, dessen Racemat als Muskelrelaxant dient (Schema 11).¹²⁷ Bemerkenswert hierbei ist, daß der Ligand, an einem Feststoff (TenaGel HL-COOH) immobilisiert, vergleichbare Enantiomerenüberschüsse erreicht wie bei der Verwendung des klassischen Trost-Liganden. Allerdings wird die Reaktionsdauer unter den verwendeten Reaktionsbedingungen verfünffacht. Der immobilisierte Ligand konnte siebenmal wiederverwendet werden, ohne daß sich der Reaktionsverlauf signifikant veränderte.

Eine andere Anwendung der asymmetrischen Allylierung wurde aus den Laboratorien des amerikanischen Pharmaunternehmens Merck berichtet.^{128,129} Sie synthetisierten das (+)-*trans*-3-Hydroxymethyl-4-(3-fluorophenyl)-cyclopentanon, eine wichtige Vorstufe eines nicht näher



Schema 11: Das Muskelrelaxant (*R*)-Baclofen kann durch Festphasensynthese mittels Molybdän-katalysierter asymmetrischen Allylierung synthetisiert werden.¹²⁷



Schema 12: Bei der Synthese von (+)-*trans*-3-Hydroxymethyl-4-(3-fluorophenyl)-cyclopentanon, einer wichtigen Vorläuferverbindung, wird das erste Stereozentrum durch die Molybdän-katalysierte allylische Substitution gebildet.^{128,129}

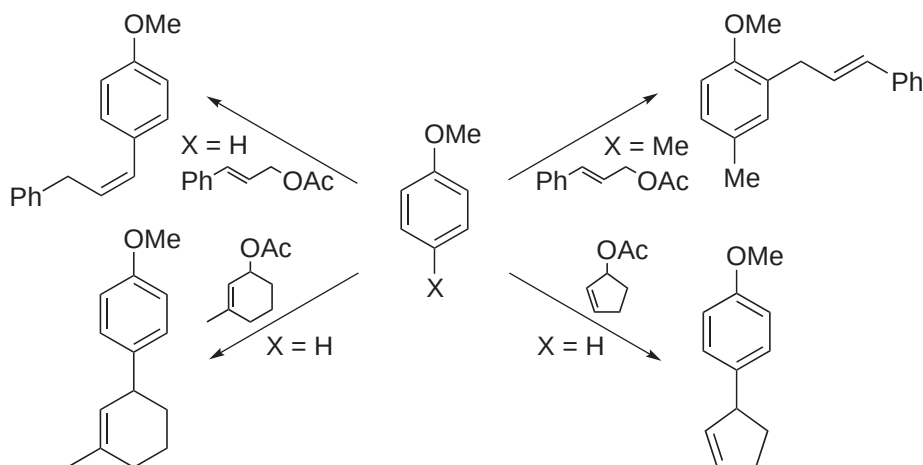
spezifizierten Pharmazeutikums (Schema 12). Da die in der Regel verwendeten, luftempfindlichen Vorläuferverbindungen des Katalysators (zum Beispiel $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{EtCN})_3]$ oder $[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_3]$) eine Skalierung auf für den industriellen Einsatz interessante Ansatzgrößen im Kilogrammmaßstab erschweren, wurde luftunempfindliches $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ benutzt und das von Trost verwendete Protokoll angepasst. Die Herstellung des aktiven Katalysators durch Erhitzen des Hexacarbonyls mit dem Trost-Liganden mußte optimiert werden, denn eine zu kurze Umsetzungsdauer resultierte in geringen Ausbeuten, während zu langes Aktivieren die Enantiomerenüberschüsse deutlich reduzierte. Die Bildung wurde durch *in situ*-IR-Spektroskopie verfolgt und der Katalysator anhand seiner vier Schwingungsbanden im CO-Bereich des IR-Spektrums identifiziert. Die durch das Spektrum angedeutete C_{2v} -Symmetrie spricht für ein Tetracarbonylfragment als katalytisch aktive Spezies.

Für die weniger verbreiteten Wolfram-katalysierten Allylierungen¹³⁰ gibt es ebenfalls einige Beispiele mit sehr guten Enantiomerenüberschüssen, bei allerdings zum Teil erheblich längeren Reaktionszeiten.^{103,131}

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Molybdän-katalysierte stereoselektive Allylierung ein bedeutendes Werkzeug in der Synthese und in der industriellen Anwendung ist. Besonders die Fähigkeit zur Umsetzung von Racematen in enantiomerenreine Verbindungen (DYKAT) spielt hierbei eine wichtige Rolle.

1.3.3 Molybdän(II)- und Wolfram(II)-katalysierte Allylierung

Die bei der katalysierten Reaktion mit Molybdän(0) eingesetzten Nucleophile entsprechen in der Regel dem Malonattyp. Die Verwendung von Molybdänkomplexen in der Oxidationsstufe +II ver-

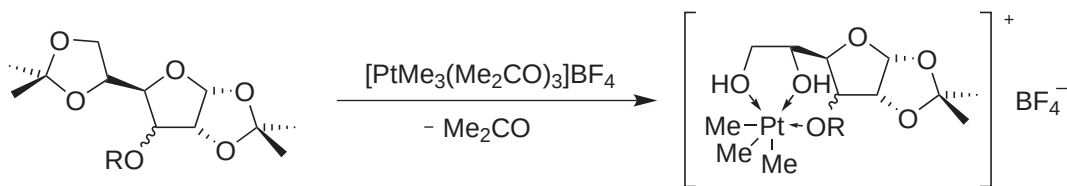


Schema 13: Durch $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Br}_2]$ katalysierte allylische Alkylierung elektronreicher Aromaten mit verschiedenen allylischen Actetaten.¹³²

spricht diese Einschränkung zu umgehen sowie die geringe Aktivität der Homologen in der Oxidationsstufe 0 zu steigern.¹¹⁵ Kočovský *et al.* berichteten 1995, daß $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{OTf}]^+\text{TfO}^-$ die Alkylierung von Methanol mit α -Vinylbenzolacetat katalysiert.¹⁰² Von ebendiesen Autoren stammt auch der Bericht,¹³² daß mit dem Dibromidotetracarbonylmolybdän(II) als Katalysator die Alkylierung von elektronreichen Aromaten möglich ist. Als Modellsystem wurde Anisol gewählt, welches in *para*-Position in Anlehnung an die Friedel-Crafts-Reaktion allyliert werden konnte (Schema 13). Die Tetracarbonylldihalogenido-Komplexe von Molybdän und Wolfram sind den Triflat-Verbindungen vorzuziehen, da letztere aus ersteren hergestellt werden und nicht lagerfähig sind. Als Nucleophile in solch einer C–C-Verknüpfungsreaktion eignen sich von Ketonen, Aldehyden sowie Estern abgeleitete Trimethylsilylenolether. Aber auch die Bildung einer C–O-Bindung ist möglich. Es wird vermutet, daß die Katalysatoren der Oxidationsstufe +II als Lewis-Säuren in dieser Reaktion wirken und nicht an dem in Schema 6 (Seite 11) gezeigten Mechanismus teilhaben.¹⁰⁴ Der letzte Punkt führt dazu, daß eine chirale Induktion von den Katalysatoren wohl nicht erwartet werden kann und man sich daher eher den Verbindungen der Oxidationsstufe 0 zuwendet.¹³³

1.4 Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexe

Kohlenhydratverbindungen üben nicht erst seit den Zeiten der Fischerschen Annahme über die Konfiguration der Glucose^{134–137} oder der Entdeckung der Mannose¹³⁸ eine starke Faszination



Schema 14: Platin(IV)-Komplexe bei denen α -D-Glucufuranose- und α -D-Allofuranosederivate als Liganden verwendet werden ($\text{R} = \text{H}, \text{COMe}, \text{SO}_2\text{Me}$).¹⁴⁷

auf Chemiker aus. Diese Faszination wirkt um so stärker, wenn man die ubiquitäre Verfügbarkeit der auf Kohlenhydraten basierenden natürlichen Stoffe wie zum Beispiel die Stärke, die Cellulose und die DNS oder die Bedeutung der Saccharose und Glucose als Nahrungs- bzw. Genußmittel^{139,140} sowie als Energielieferant^{141–145} in Betracht zieht.

Ein besonderer Aspekt der Kohlenhydrate liegt in ihrer großen Anzahl an Funktionalitäten (insbesondere, weil diese sich als Ligatorfunktionen eignen) und der, im Vergleich mit vielen anderen Verbindungen, außerordentlich hohen Dichte asymmetrischer Zentren. Besonders Monosaccharide sollten in Verbindung mit Metallionen strukturell interessante Verbindungen ergeben. Dennoch erleiden sie in der Organometall- bzw. Koordinationschemie ein Schattendasein. Dies mag daran liegen, daß es häufig schwierig ist, die Wechselwirkungen zwischen den Zuckerliganden und den Metallionen vorherzusagen. Desweiteren wird die Charakterisierung durch die eben beschriebenen Eigenschaften der Monosaccharide erschwert.¹⁴⁶

Um eindeutige, definiert-valente Verbindungen zu erhalten, kann man die Anzahl der Funktionalitäten verringern: Es besteht die Möglichkeit Deoxysaccharide zu verwenden, einfacher mag es aber zunächst sein, die funktionellen Gruppen durch Schutzgruppen einer Koordination zu entziehen. *Steinborn et al.* verwenden D-Glucose und D-Allose, welche zweimal mit Aceton acetalisch geschützt sind und in der Furanoseform vorliegen. Durch Umsetzung mit Tris(aceton)-trimethylplatin(IV)tetrafluoroborat werden so Platin(IV)-Komplexe erhalten, die eine faciale Anordnung der Ligatortome des Kohlenhydratliganden und der Methylgruppen aufweisen (Schema 14).¹⁴⁷

Interessante Verbindungen wurden durch *Klüfers* und *Kunte* erhalten, indem sie Ethylen-diamindihydroxidopalladium(II) mit verschiedenen reduzierenden Monosacchariden umgesetzt haben (Abbildung 5). Die Verwendung der D-Arabinose und D-Ribose führt zu zweikernigen Komplexen, in denen jedes Metallzentrum quadratisch-planar formal von einer halben Pentose

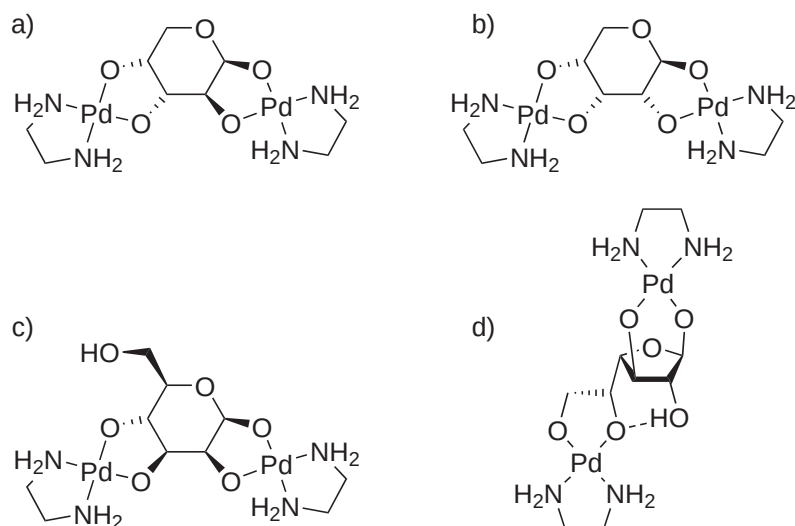
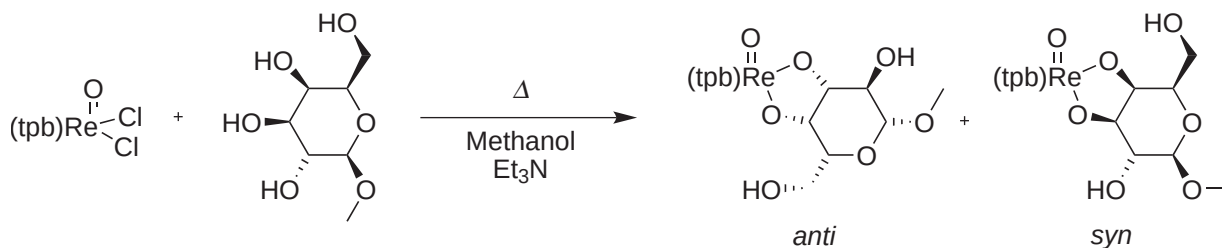


Abbildung 5: Palladium(II)-Komplexe werden durch Umsetzung von $[(\text{en})\text{Pd}(\text{OH})_2]$ mit D-Arabinose (a), D-Ribose (b), *rac*-Mannose (c) oder D-Galactose (d) erhalten.¹⁴⁸

und einer Ethylendiamineinheit koordiniert ist. Im Gegensatz zu den Pentosen besitzen die Hexosen eine weitere Hydroxygruppe als zusätzliche Funktionalität. Diese wird im Falle der D-Mannose nicht komplexiert (Abbildung 5c) wohl aber die Hydroxyfunktionen in 1,2- und 3,4-Position. D-Galactose hingegen komplexiert die Ethylendiaminpalladium(II)-Einheiten in der Furanoseform über 1,3- und 5,6-Positionen; hier bleibt die Hydroxygruppe in 2-Position unumgesetzt.

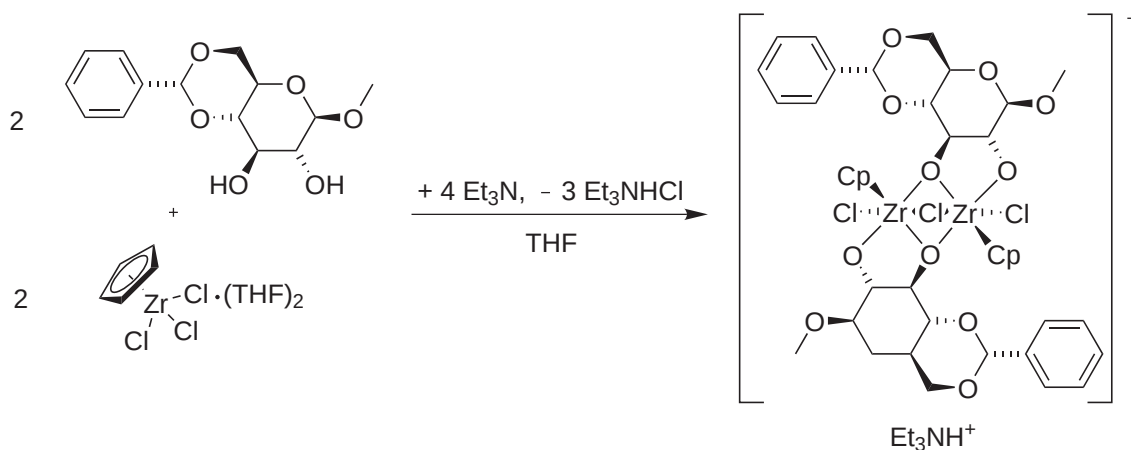
Ein weiteres Problem, welches bei der Koordination mit chiralen Liganden an Metallzentren auftreten kann, ist die Bildung von Isomeren. *Klüfers*, *Krotz* und *Oßberger* verdeutlichen dies in einer Arbeit, in der Dichlorido[hydridotris(pyrazolyl)borato]oxorhenium(V) mit Methyl- β -D-galactopyranosid umgesetzt wird.¹⁴⁹ In siedendem Methanol und Gegenwart von Triethylamin



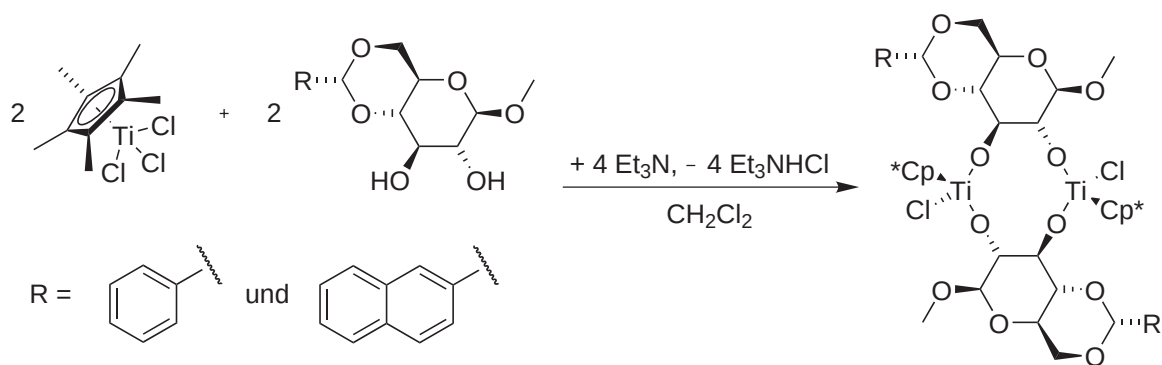
Schema 15: In siedendem Methanol und Gegenwart von Dichlorido[hydridotris(pyrazolyl)borato]oxorhenium(V) bilden sich mit Methyl- β -D-galactopyranosid ein *anti* und ein *syn* Monosaccharidkomplex.¹⁴⁹

als Säurefänger bilden sich sowohl ein *anti*- wie auch ein *syn*-Isomer (Schema 15). Wird die Synthese in Wasser durchgeführt, findet man nur das *syn*-Isomer. NMR-Studien in Lösung belegen, daß die beiden Isomere nur über die Sauerstoffatome O^3, O^4 in den Positionen 3 und 4 koordiniert sind. Dies erscheint zunächst verwunderlich, da diese Diolgruppe weniger sauer bzw. unreaktiver als die Diolgruppe O^2, O^3 ist. Eine entsprechende Koordination war erwartet worden, weil früher eine solche an einem Bis(ethylendiamin)cobalt(III)-Fragment gefunden wurde.¹⁵⁰ Dieser Unterschied verwundert, weil die *cis* stehende Diolgruppe (O^3, O^4) im Rheniumkomplex mit einem kleineren Diederwinkel von $\tau = 32.3^\circ$ eine stärkere Deformation des Monosaccharidliganden ($\Delta\tau = -23.7^\circ$) hervorruft als die *trans* stehende Diolgruppe (O^2, O^3), die im Cobaltkomplex einen Diederwinkel von $\tau = 51.8^\circ$ aufweist und den Monosaccharidliganden weniger deformiert ($\Delta\tau = -11.1^\circ$).

Durch gezieltes Schützen nicht benötigter Hydroxygruppen der β -D-Glucose erhalten *Heck et al.* einen Liganden, der sich durch das Vorhandensein einer einzigen Diolereinheit auszeichnet. Diese wird in THF mit zwei Äquivalenten Triethylamin und Trichlorido(η^5 -cyclopentadienyl)-bis(tetrahydrofuran)zirkonium(IV) umgesetzt, wodurch ein zweikerniger, anionischer Komplex entsteht (Schema 16).¹⁵¹ Die Zuckerliganden wirken hier sowohl chelatisierend als auch verbrückend und spannen eine Kavität auf, die einen Durchmesser von ungefähr $d \approx 1$ nm besitzt und mit dem Triethylammoniumgegenion gefüllt ist. Die negative Ladung resultiert durch einen verbrückenden Chloridoliganden. Eine im Gegensatz zu der in der Publikation diskutierten nicht



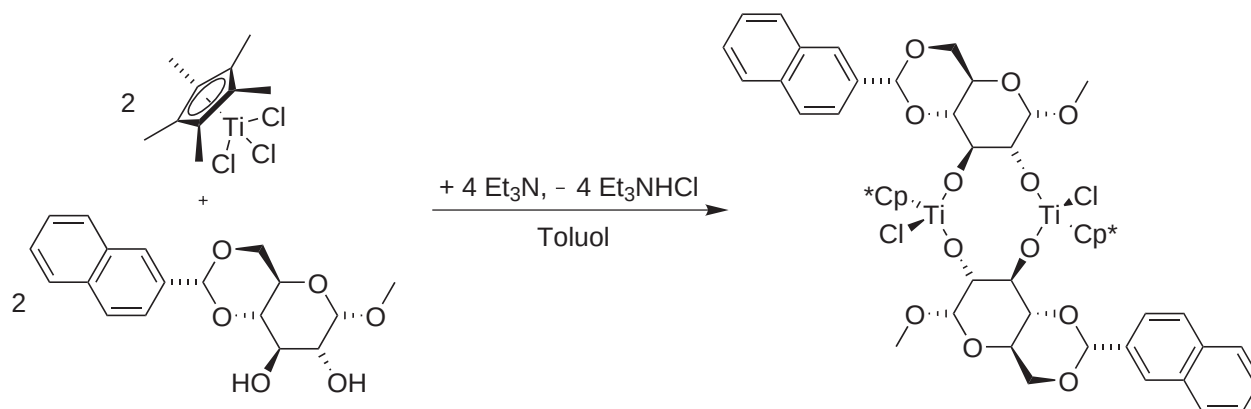
Schema 16: In absolutiertem THF bildet sich aus der Vorläuferverbindung $[\text{CpZrCl}_3 \cdot (\text{THF})_2]$ und Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid in Gegenwart von Triethylamin ein anionischer Komplex, dessen Gegenion in einer von den Zuckerliganden aufgespannten Kavität sitzt.¹⁵¹



Schema 17: In absolutiertem CH_2Cl_2 bilden sich aus der Vorläuferverbindung $[\text{Cp}^*\text{TiCl}_3]$ und Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid bzw. Methyl-4,6-*O*-(naphthyl-2'-methyliden)- β -D-glucopyranosid in Gegenwart von Triethylamin neutrale, zweikernige Komplexe, die eine Kavität besitzen. Der Durchmesser der Kavität kann durch Wahl des Substituenten R nicht signifikant beeinflusst werden.¹⁵⁴

fehlgeordneten Struktur konnte im Rahmen dieser Arbeit kristallisiert werden und ist in Abbildung 6a gezeigt.¹⁵² Das Anion weist in Lösung eine C_2 -Symmetrie auf, was diese Verbindung eventuell für katalytische Anwendungen interessant macht. Versuche, einen ähnlichen Komplex mit dem α -Anomer als Liganden zu präparieren gelangen nicht.¹⁵³

In einer weiteren Arbeit berichten *Heck* und *Küntzer* von der Reaktion zwischen ebendiesem Liganden sowie einem Naphthylanalogem mit Trichlorido(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-titan(IV) (Schema 17).¹⁵⁴ Die resultierenden neutralen, zweikernigen Verbindungen weisen wieder durch die Monosaccharidliganden aufgespannte Kavitäten auf, die im Vergleich zu dem Zir-



Schema 18: Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in Schema 17 bildet sich unter Verwendung des α -Zuckers ein zweikerniger Komplex, der *keine* Kavität besitzt (siehe Abbildung 6d).¹⁵⁵

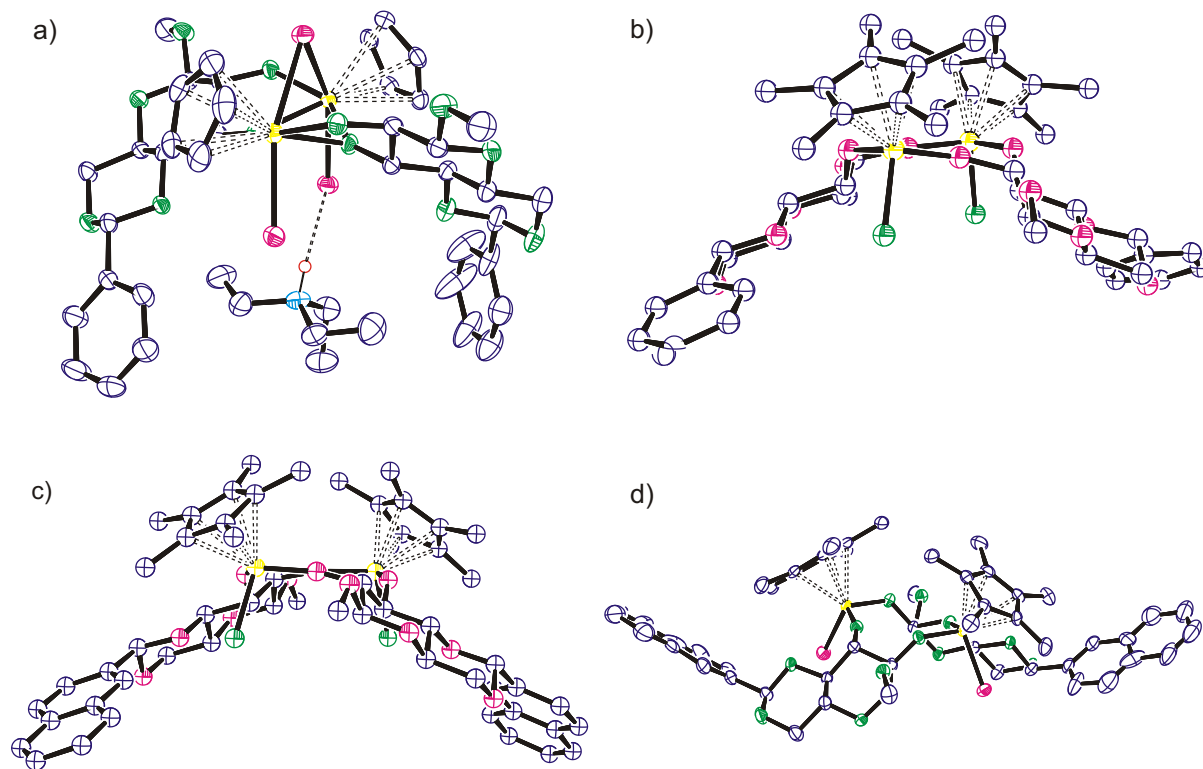


Abbildung 6: a) Triethylammonium-(OC-6-13;OC-6-13)-[μ -chlorido-(methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosidato-1: $2\kappa O^3$, $2\kappa O^2$)-(methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2$,1: $2\kappa O^3$)-bis-(chlorido-(η^5 -cyclopentadienyl)zirkonium)]at(1-),^{151,152}

b) (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^3$, $2\kappa O^2$)-(methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2$, $2\kappa O^3$)-bis[chlorido(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)],¹⁵⁴

c) (*T*-4-*R*; *T*-4-*R*)-(Methyl-4,6-*O*-(naphthyl-2'-methyliden)- β -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^3$, $2\kappa O^2$)-(methyl-4,6-*O*-naphthyl-2'-methyliden- β -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2$, $2\kappa O^3$)-bis[chlorido(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)],¹⁵⁴

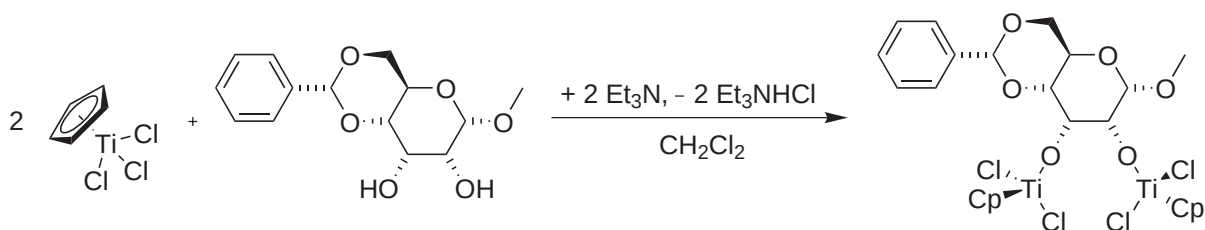
d) (*T*-4-*S*; *T*-4-*S*)-(Methyl-4,6-*O*-(naphthyl-2'-methyliden)- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^3$, $2\kappa O^2$)-(methyl-4,6-*O*-naphthyl-2'-methyliden- α -D-glucopyranosidato- $1\kappa O^2$, $2\kappa O^3$)-bis[chlorido(pentamethyl- η^5 -cyclopentadienyl)titan(IV)].¹⁵⁵

konat-Komplex größer sind ($d \approx 1.3$ nm, Abbildung 6b und c). Die Diolatoeeinheiten in diesen Verbindungen koordinieren die zwei Metallzentren in einem verbrückenden Modus, so daß zehngliedrige Metallacyclen gebildet werden. Ein chelatisierender Bindungsmodus wird nicht beobachtet.

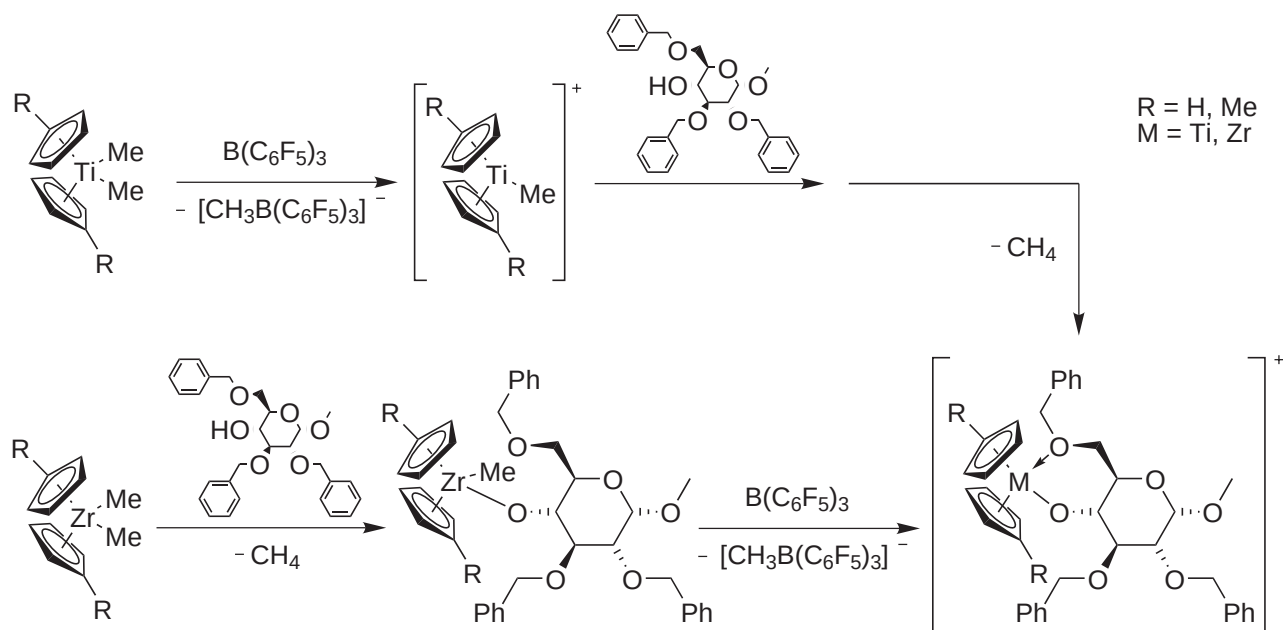
Die Reaktion¹⁵⁵ des α -D-Glucose-Anomers mit der eben beschriebenen Titanvorläuferverbindung führt, anders als beim Zirkoniumkomplex zu einem neuen homologen Komplex, der *T*-4-*S*-Konfiguration an den Titanatomen besitzt und nicht die *T*-4-*R*-Konfiguration, wie in den bisher besprochenen Titankomplexen in Abbildung 6. Überraschenderweise spannen die Glucopyranosidato-Liganden diesmal keine Kavität auf (Schema 18, Abbildung 6d). Dies läßt den Schluß zu, daß das anomere Zentrum — anders als man vielleicht erwartet — eine entscheidende Rolle in der Strukturgebung spielt und es unterstreicht, daß die Vorhersage von solchen Strukturen nicht einfach ist.

Die Art der Monosaccharidkomplexe läßt sich auch durch ein anderes Verhältnis zwischen Monosaccharid und Titanvorläuferverbindung verändern: Unter Verwendung von α -D-Allose anstelle des entsprechenden Glucosemotives wird ein zweikerniger Komplex erhalten, der nur einen Monosaccharidliganden trägt und daher keine Kavität im Sinne der bisher diskutierten Zirkonium- und Titanverbindungen aufweist (Schema 19).¹⁵⁶ Hier spielt offensichtlich auch die Natur des Cp-Liganden eine Rolle.

Erker et al. untersuchen in einer Publikation die Reaktivität von Titanocen- und Zirkonocenderivaten mit einem Glucopyranosid, welches nur ein freies Ligandatom in Position O^4 zur Verfügung stellt (Schema 20).¹⁵⁷ Die betrachteten Dimethyltitanocenderivate erweisen sich als inert gegenüber dieser Hydroxygruppe. Die Zirkoniumanaloga hingegen reagieren bereitwillig. Die Zugabe der starken Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ abstrahiert vom Titanzentrum eine Methylgruppe;



Schema 19: Im Gegensatz zu der Reaktion in Schema 17 bildet sich unter Verwendung von $[CpTiCl_3]$ und Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-allopyranosid ein zweikerniger Komplex mit nur einem Monosaccharidliganden, der *keine* Kavität aufweist.¹⁵⁶



Schema 20: Die Vorläuferverbindungen $[(RCp)_2TiMe_2]$ und $[(RCp)_2ZrMe_2]$ weisen deutliche Unterschiede in ihren Reaktivitäten bezüglich der Hydroxygruppe in 4-Position von Methyl-2,3,5-tri-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosid auf.¹⁵⁷

das gebildete Kation reagiert anschließend in gewünschter Weise. Unter Abspaltung von Methan koordiniert der Monosaccharidligand bidentat. Der zunächst monodentate Zirkoniumkomplex verwandelt sich erst durch die Zugabe der gleichen Lewis-Säure in ein Homologes der Titanverbindung.

In einer weiteren Arbeit¹⁵⁸ präsentieren *Erker et al.* zwei neue Verbindungen, die durch Reaktionen von zwei Monosacchariden mit Bis(cyclopentadienyl)-bis(2-propenolato)zirkonium(IV) entstehen. Zum einen bildet sich unter Verwendung von zwei Äquivalenten 1,2,3,4-*O*-Tetramethyl- α -D-glucopyranosid ein einkerniger Metallocenkomplex. Unter einer anderen Stöchiometrie (1/1) und unter Verwendung von 3-*O*-Benzyl-1,2-isopropyliden-glucofuranose erhalten sie eine interessante, strukturell charakterisierte neue Verbindung. Diese besteht aus zwei Zirkonoceneinheiten, die jeweils von einem O^5, O^6 -Diol chelatisierend koordiniert ist. Zusätzlich verbrücken die O^6 -Gruppen der zwei Monosaccharide die zwei Metallkerne, so daß ein stabiles tricyclisches Metallaringsystem gebildet wird. Entgegen der, durch die Verbindung in Schema 17 geschürten Erwartung, entsteht also kein zehngliedriger Metallacyclus (Abbildung 7).

Die Möglichkeit, gut etablierte Komplexbildungsreagenzien über Verbindungselemente („Spacer“) mit Monosacchariden zu koppeln und so stabile Verbindungen zu erhalten, wird von

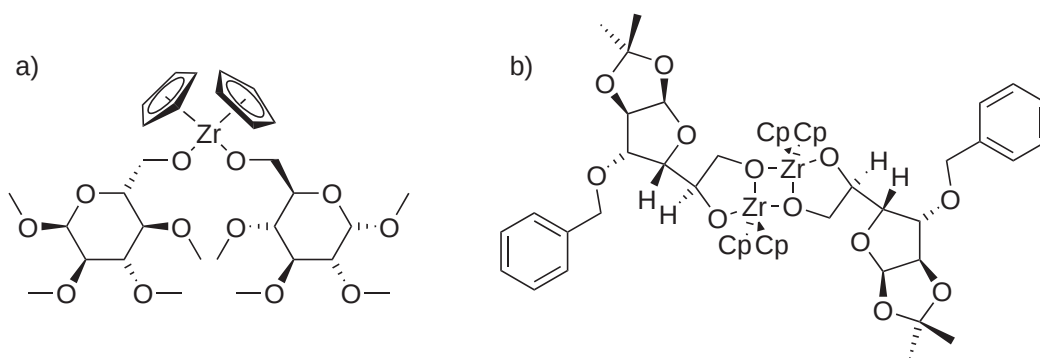
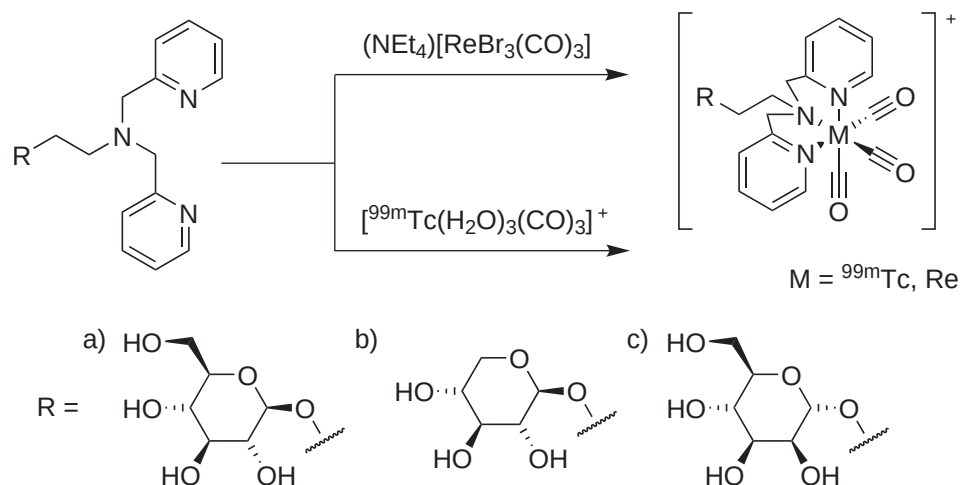


Abbildung 7: *Erker et al.* beschreiben zwei Zirkonocenkomplexe. Einen einkernigen mit zwei Glucopyranosideinheiten als Ligand (a) und einen zweikernigen mit zwei Glucofuranosideinheiten (b). Interessant ist, daß letzterer im Koordinationsbereich der Zr-Atome ein stabiles Dreiringsystem aufweist und nicht einen Zehnring, wie in Analogie zu dem Ti-Komplex in Schema 17 vermutet werden kann.¹⁵⁸

Orvig und Mitarbeitern demonstriert.¹⁴⁶ Sie verwenden Ethyl-2,2'-dipicolylamin als Bindungsmotiv. Die Monosaccharide werden glycosidisch an den Ethyl-Spacer gebunden. Sie erhalten so gut charakterisierbare, schnell reagierende Liganden, die mit metastabilem ^{99m}Tc - sowie $^{186/188}\text{Re}$ -Tricarbonylen Reagenzien für die Radiodiagnostik bilden (Schema 21). Die schnelle, vollständige, aber auch einfach durchführbare Reaktion im wässrigen Medium wird als Voraussetzung für die Anwendbarkeit gesehen, da zum Beispiel $[\text{}^{99m}\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$ aufgrund der geringen Halbwertszeit ($T_{1/2} = 6 \text{ h}$) vor Ort generiert^a wird und deshalb das medizinische Personal die Umsetzung durchführen muß. Für eine aufwendige Reinigung und Kristallisation bleibt so keine Zeit.

Die Regioselektivität der Koordination eines multivalenten Liganden kann auch durch Verwendung besserer Ligatorkgruppen direkt am zentralen Carboheterocyclus erreicht werden, welche das Zentralatom bevorzugen und damit selektiv koordinieren, so daß keine weiteren Schutzgruppen nötig sind. Dadurch kann unter Umständen die Kompatibilität der Liganden mit biologischen Systemen erhöht werden. Ein Beispiel dafür sind die gut charakterisierten N^2, N^3 -Diaminokohlenhydratkomplexe nach *Tsubomura et al.* (Abbildung 8).^{161,162} Die gebildeten Dichloridoplatin(II)-Komplexe wurden bezüglich ihrer anticancerogenen Wirkung untersucht. Gezeigt wurde, daß besonders die Komplexe auf Basis der D-Diaminoglucose und L-Diaminoarabinose

^a ^{99m}Tc wird durch wässrige Extraktion von Aluminiumoxidsäulen gewonnen. Auf ihnen ist ^{99}Mo als Molybdat absorbiert, welches durch einen β -Zerfall mit $t_{1/2} = 67 \text{ h}$ das angeregte ^{99m}Tc bildet. Das ^{99}Mo seinerseits wird durch Neutronenbeschuß von ^{98}Mo generiert.^{159,160}



Schema 21: Die Verwendung von Rhenium- und Technetium-Monosaccharidkomplexen als potentielle Kontrastmittel wird diskutiert. Die Bindung an den Zucker erfolgt aber über eine Ankergruppe, die am anomeren Zentrum von β -D-Glucose (a), β -D-Xylose (b) sowie α -D-Mannose (c) substituiert ist.¹⁴⁶

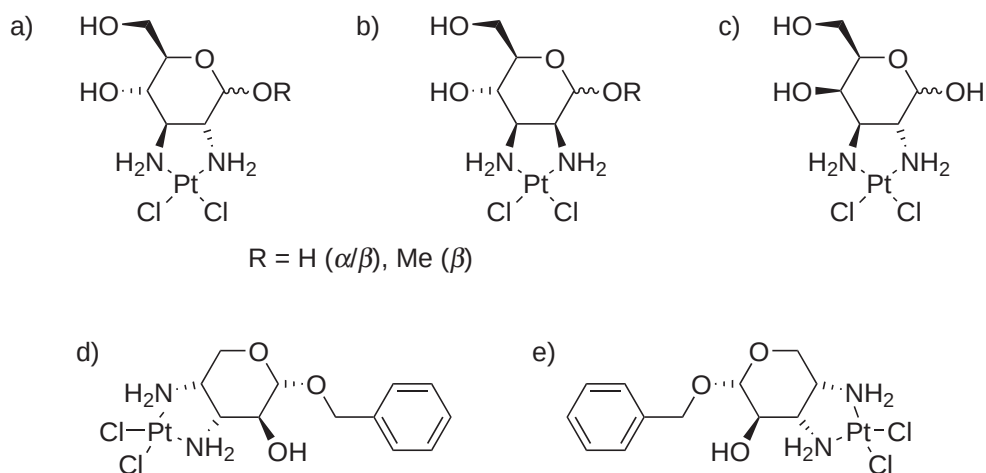


Abbildung 8: Platin(II)-Komplexe der D-Diaminoglucose (a), der D-Diaminomannose (b), der D-Diaminogalactose (c) sowie der D-Diaminoarabinose (d) und der L-Diaminoarabinose (e) wurden als *cis*-Platin-Ersatzstoffe in Betracht gezogen.^{161,162}

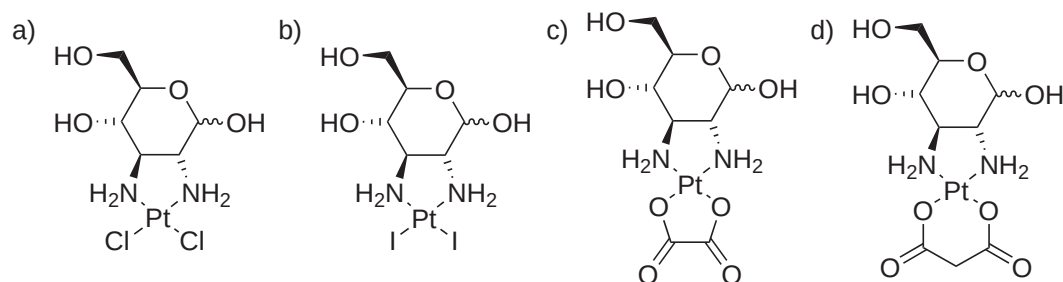
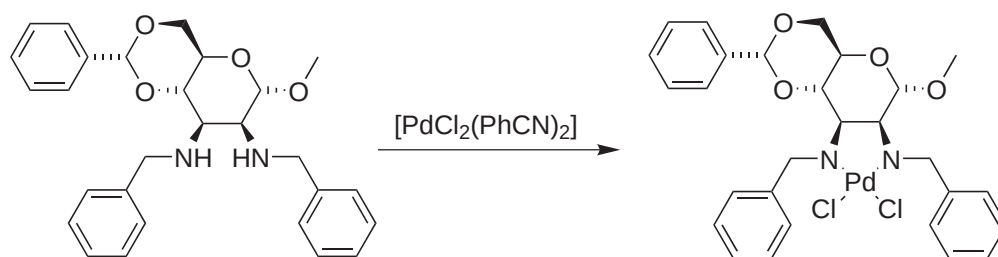


Abbildung 9: Ebenso wie *Tsubomura et al.* (Abbildung 8) untersuchen auch *Keppler et al.* Platin(II)-Komplexe der Diaminoglucose als *cis*-Platin-Ersatzstoffe: (SP-4-3)-Dichlorido-(2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucose- $\kappa^2 N^{2,3}$)platin(II) (a), (SP-4-3)-Diiodido-(2,3-diamino-2,3-dideoxy-D-glucose- $\kappa^2 N^{2,3}$)platin(II) (b), (SP-4-3)-(2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose- $\kappa^2 N^{2,3}$)(oxalato- $\kappa^2 O, O'$)platin(II) (c), (SP-4-3)-(2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucose- $\kappa^2 N^{2,3}$)(malonato- $\kappa^2 O, O'$)platin(II) (d).¹⁶³

im Tierversuch bei einer der untersuchten Krebslinien eine erhöhte Aktivität bei einer geringeren Toxizität im Vergleich mit *cis*-Platin aufweisen. *Keppler* und Mitarbeiter nehmen sich ebenfalls dieser Thematik an und greifen den eben beschriebenen Diaminoglucoseplatinkomplex auf. Oxaliplatin, ein potenter anticancerogener Wirkstoff, kann durch seinen Diaminocyclohexanring als strukturverwandt angesehen werden. Es hat — im Gegensatz zu *cis*-Platin — die Eigenschaft, als DNS-Komplex nicht von Reparaturproteinen erkannt zu werden, was eine erhöhte Cytotoxizität mit sich bringt. In der Hoffnung, daß diese durch Verwendung der Diaminoglucose gesenkt würde, wurden entsprechende Komplexe synthetisiert und charakterisiert (Abbildung 9).¹⁶³ Tatsächlich zeigen diese Verbindungen, je nach Zelllinie, eine um bis zu einer Größenordnung geringere Cytotoxizität. Allerdings wird darauf hingewiesen, daß weitere *in vivo* Experimente benötigt



Schema 22: *Ruffo et al.* beschreiben die Synthese eines Diaminomannose-Derivates, welches sich gut zur Bildung von quadratisch-planaren Komplexen eignet. Als Beispiel wird die Bildung des entsprechenden Palladium-Komplexes gezeigt.¹⁶⁴

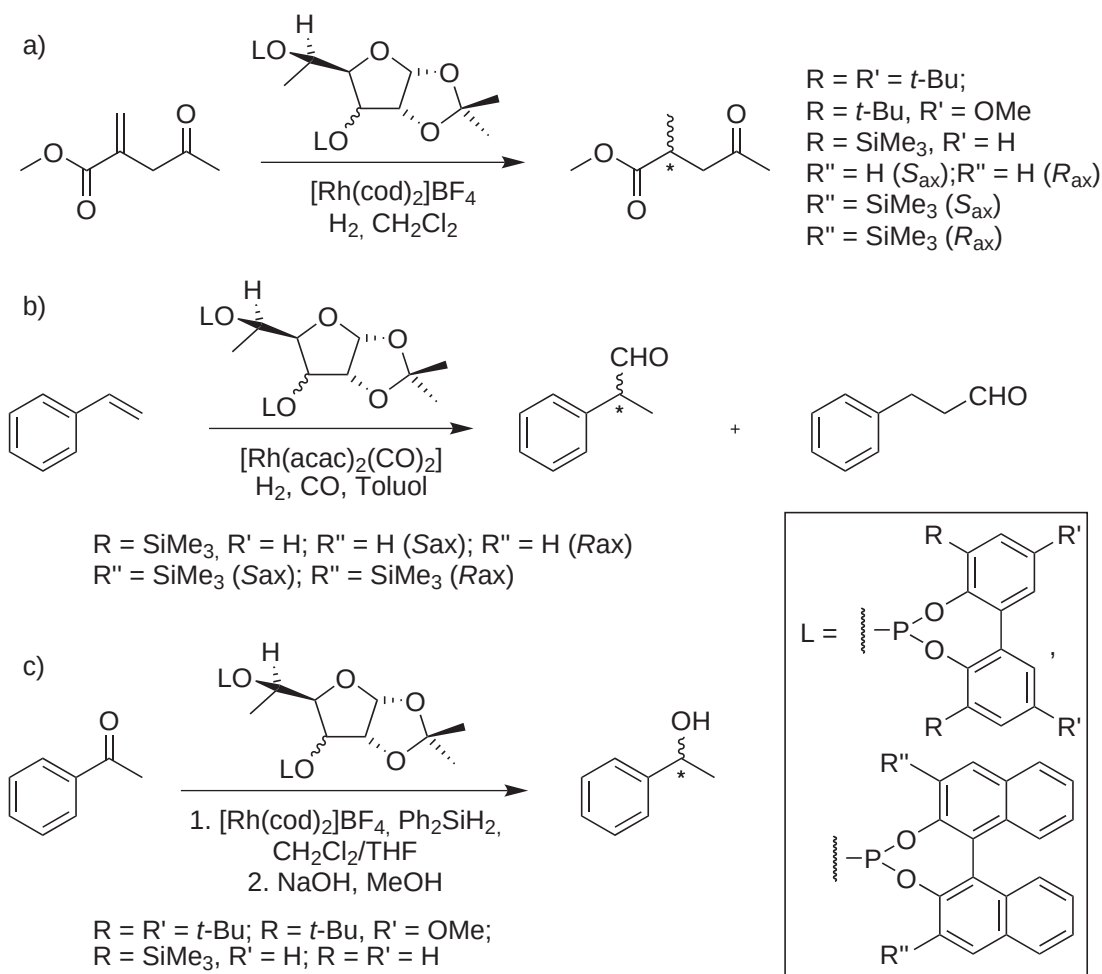
werden, um bessere Aussagen über die anticancerogene Wirkung machen zu können.

Im strukturellen Zusammenhang ist eine Veröffentlichung aus dem Jahr 2001 von *Ruffo* und anderen erwähnenswert.¹⁶⁴ Sie beschreiben, ausgehend von einem 2,3-Diazido funktionalisiertem α -D-Mannopyranosegerüst, in vier Stufen die Synthese eines neuen chiralen Palladiumkomplexes, gezeigt in Schema 22.

1.5 Übergangsmetall-Monosaccharid-Komplexe in der asymmetrischen Katalyse

Wie bereits im vorherigen Abschnitt verdeutlicht, besitzen Monosaccharide eine hohe Dichte stereogener Zentren, an die in der Regel funktionelle Gruppen substituiert sind. Zudem ist es im allgemeinen ohne größere Probleme möglich, sie enantiomerenrein zu modifizieren, da Umwandlungen in vielen Fällen zu Diastereomeren führen. Diese Vielfalt ermöglicht ein breites Spektrum an Koordinationsmöglichkeiten für Metalle und mag in vielen Fällen auch zur chiralen Induktion bei katalytischen Reaktionen führen. Daher rücken katalytische Systeme, bei denen Monosaccharide zur chiralen Induktion verwendet werden, immer wieder in den Blickpunkt der aktuellen Forschung.¹⁶⁵

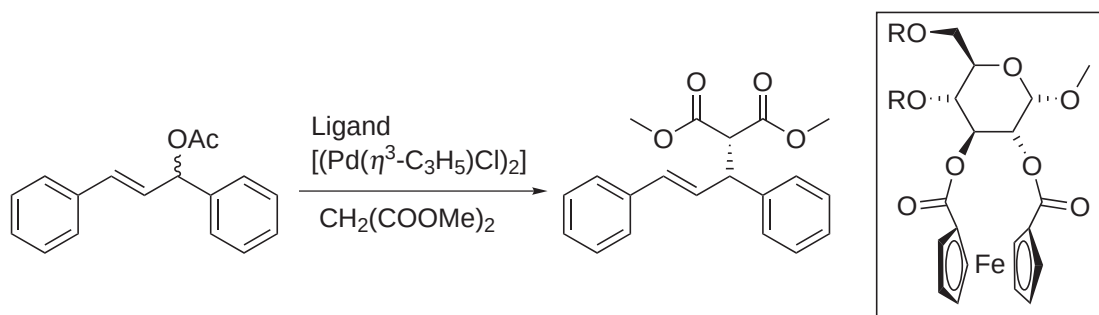
Unter anderem demonstrieren *Claver et al.* dies in drei Veröffentlichungen für 3,5-diphosphitierte D-Gluco- und D-Allofuranosen:^{166–168} Als katalytisch aktives Metall wird Rhodium(I) verwendet, welches bei der in Schema 23a gezeigten asymmetrischen Hydrogenierung in Form des [Bis(cycloocta-1,5-dien)rhodium(1+)]-tetrafluoroborats in CH_2Cl_2 umgesetzt wird. Bei dieser Reaktion sticht besonders der auf D-Allose basierende Ligand heraus, da mit ihm das (*R*)-Enantiomer in 97%-igem Überschuß gebildet wird. Die modifizierte D-Glucofuranose führt nur zu einem Enantiomerenüberschuß von 3%. Festgestellt wurde außerdem, daß sterisch anspruchsvolle Substituenten in *ortho*-Position der Biaryl motive sich positiv bezüglich des Enantiomerenüberschusses auswirken. Bei der in Schema 23b gezeigten asymmetrischen Hydroformylierung glänzen die auf der D-Glucose basierenden Derivate und erreichen Enantiomerenüberschüsse bis zu 93% für das (*S*)-Enantiomer, wobei in diesem Fall die Ausbeute mit gerade einmal 11% sehr gering ist. Bei dieser Art von Reaktion wirken die Chiralitäten am Kohlenhydratring C^2, C^3 in kooperativer Weise mit der Axialchiralität der Binaphthyl motive zusammen, um die Enantiomerenüberschüsse zu erzielen. Es ist wohl davon auszugehen, daß die Art der Selektivität durch die Art der Axialchiralität bestimmt wird. Die von den Autoren durchgeführte asymmetrische Hydrosilylie-



Schema 23: Beispielhaft sind hier die Rhodium-katalysierten asymmetrischen Reaktionen mit auf D-Glucose und D-Allose basierenden Liganden gezeigt.^{166–168}

rung mit anschließender Hydrolyse (Schema 23c) erzielt Überschüsse von höchstens 51%. Auch hier wird der eben erwähnte kooperative Effekt gefunden und der sterische Anspruch der Substituenten spielt eine Rolle bei der Höhe des zu erreichenden Enantiomerenüberschusses.

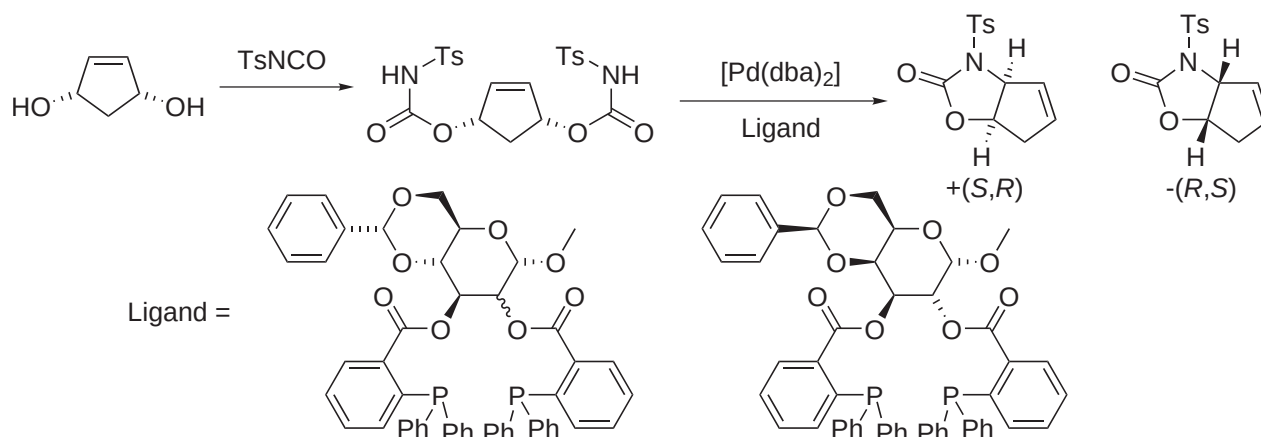
Ein weiteres interessantes Beispiel der Verwendung von Phosphor-modifizierten Kohlenhydratliganden präsentieren *Keppler* und Mitarbeiter (Schema 24).¹⁶⁹ Sie veränderten eine D-Glucopyranose so, daß die funktionellen Gruppen in C² und C³ Position durch Ferrocen geschützt sind und die Positionen C⁴ und C⁶ als Phosphordonatoren dienen können. Die so gewonnenen Liganden wurden bezüglich ihrer chiralen Induktion in der Palladium-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution (siehe auch Abschnitt 1.3) untersucht. Die mit guten Ausbeuten durchgeführten Reaktionen wiesen allerdings nur mäßige Enantiomerenüberschüsse von maximal 35% auf. Als Erklärungen werden eine mögliche schwache Wechselwirkung zwischen den



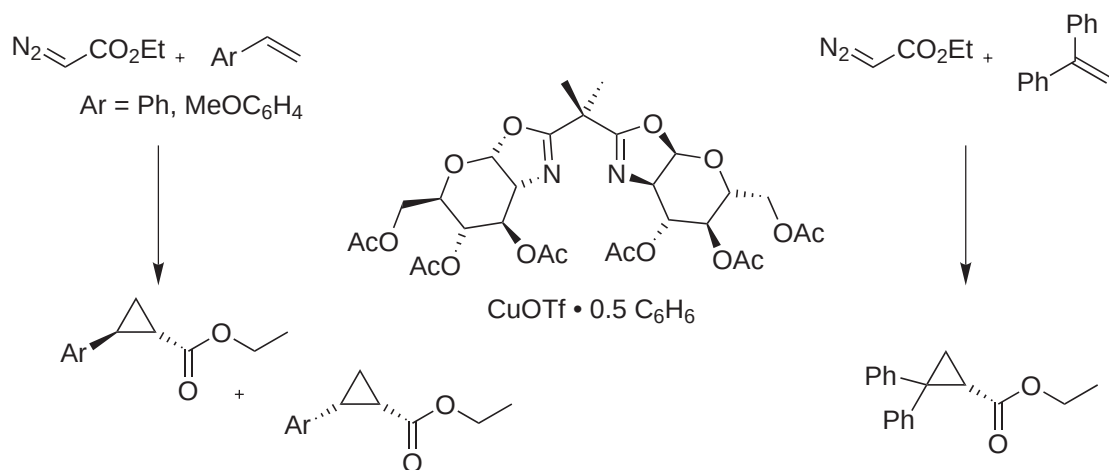
Schema 24: Allylische Alkylierung, katalysiert durch Palladium in Gegenwart von Ferrocenylglucose-Posphonit und -Bisphosphinit ($R = \text{>P(S)Ph}$ und $R = -\text{PPh}_2$).¹⁶⁹

Stereozentren und dem Zentralmetall, die Flexibilität des potentiell gebildeten achtgliedrigen Metallacyclus sowie eine schlechte Chelatisierung des Zentralmetalls genannt.

Die Palladium-katalysierte asymmetrische Desymmetrisierung von *meso*-Cyclopent-4-en-1,3-diol läuft in Gegenwart derivatisierter Monosaccharide unter zum Teil recht ordentlichen Enantiomerenüberschüssen (Schema 25).¹⁷⁰ So bildet der auf D-Glucose basierende Ligand in einer 30-minütigen, quantitativen Reaktion mit einem Enantiomerenüberschuß bis zu 82% das $(-)(R,S)$ -Produkt, während der auf D-Mannose zurückzuführende Ligand ein racemisches Gemisch liefert. Das D-Galactosederivat liefert ebenso wie der erste Ligand das $(-)(R,S)$ -Produkt, allerdings in einer schlechteren Stereodifferenzierung. Der Zusatz von Triethylamin als Base verringert den Enantiomerenüberschuß geringfügig, die Temperatur scheint keinen Einfluß auf die Selektivität zu haben.



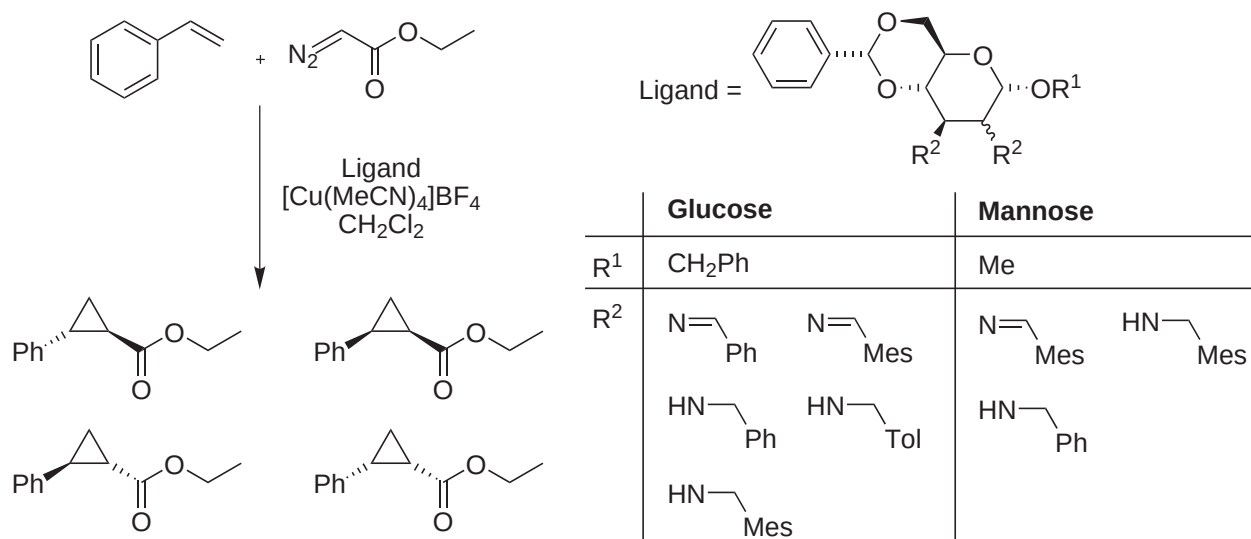
Schema 25: Bis(diphenylphosphanester) von D-Glucose, D-Mannose und D-Galactose eignen sich als Liganden in der Palladium-katalysierten asymmetrischen Desymmetrisierung.¹⁷⁰



Schema 26: Ausgehend von Glucosaminhydrochlorid wird der so genannte *glucoBox*-Ligand erhalten, der sich für die Kupfer(I)-katalysierte enantioselective Cyclopropanierung eignet.¹⁷¹

Bis(oxazoline) gehören zu den vielseitigsten Liganden in der asymmetrischen Katalyse.¹⁷² Boysen, Irmak und Groschner präparieren diese Liganden ausgehend von Glucosaminhydrochlorid, um sie in der enantioselectiven Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung anzuwenden.¹⁷¹ Die in Schema 26 gezeigten Katalysen mit dem *glucoBox*-Liganden verlaufen in guten Ausbeuten (bis zu 85%) und im besten Falle (Ar = Ph) für beide bei diesen Reaktionen entstehenden Konfigurationsisomere (*trans/cis*: 70/30) mit ansehnlichen Enantiomerenüberschüssen von jeweils 82%. Hervorgehoben wird die relativ einfache Darstellung des Liganden in vier Schritten mit einer Gesamtausbeute von 81%. Als Weiterentwicklung des *glucoBox*-Konzeptes wurde kürzlich von den Autoren der *glucoPybox*-Ligand vorgestellt. Bei ihm findet man anstelle der 2,2-disubstituierten Propylbrücke eine 2,6-disubstituierte Pyridylbrücke. Mit diesem Liganden können unter Verwendung von Kupfer(I) Alkinylierungen von Iminen in guten Ausbeuten mit hohen Enantioselectivitäten durchgeführt werden.¹⁷³

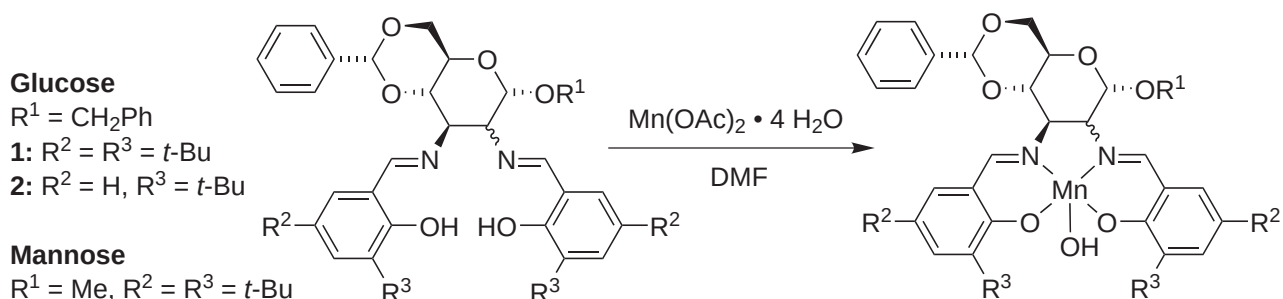
Die Gruppe um Francesco Ruffo verwendet Kohlenhydrate, die N^2, N^3 modifiziert sind, und versucht diese der chiralen Katalyse zugänglich zu machen. So beschreiben sie — wie Mike Boysen — die enantioselective Cyclopropanierung,¹⁷⁴ allerdings unter Verwendung ihrer Liganden (Schema 27). Alle Umsetzungen verlaufen in guten Ausbeuten. Die Amine auf Basis der Mannose liefern keine Enantiomerenüberschüsse, im Falle der Imine nur sehr geringe (10%). Die Glucosederivate liefern ebenfalls geringe Überschüsse zwischen 20 und 40%. Beim mesitylierten Amin werden aber bis zu 55% erreicht. Bemerkenswert ist, daß bei fast allen Umsetzungen bevorzugt das (S)-Enantiomer gebildet wird, nur bei den Iminen auf Glucosebasis findet man



Schema 27: *Ruffo et al.* verwenden Derivate der Diaminoglucose und der Diaminomannose als Liganden zur Kupfer(I) katalysierten asymmetrischen Cyclopropanierung.¹⁷⁴

das (*R*)-Enantiomer.

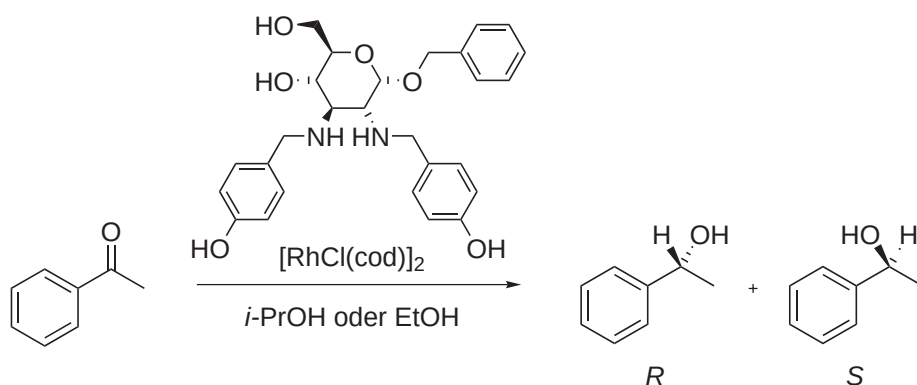
Bei der sehr bekannten *Jacobsen*-Epoxidierung^{176,177} kann der 1,2-Diaminocyclohexanring durch 2,3-Diaminokohlenhydrate ersetzt werden. Diese interessante Variante wird ebenfalls von *Ruffo* und Mitarbeitern diskutiert.¹⁷⁵ Unter Verwendung der in Schema 28 dargestellten neutralen Mangan-Komplexe sowie weiterer, kationischer Komplexe mit PF₆⁻ als Gegenion, wurde die Epoxidierung von Styrol und (*Z*)-1-Propenylbenzol durchgeführt. Die Ergebnisse bei der Epoxidierung von Styrol zeigen durchweg sehr gute Umsetzungen von > 97% bei allerdings mäßigen Enantiomerenüberschüssen (max. 54%). Hier wird bei den Glucosederivaten das (*S*)-Enantiomer gebildet, wohingegen die Mannosederivate das (*R*)-Enantiomer bevorzugen. Bei der Epoxidie-



Schema 28: Desweiteren verwenden *Ruffo et al.* Salen-artige Komplexe aus Derivaten der α -D-Glucose und Mannose zur asymmetrischen Epoxidierung von Styrol.¹⁷⁵

rung von (*Z*)-1-Propenylbenzol zu 2-Methyl-3-phenyloxiran zeigen die kationischen Komplexe deutlich größere Umsätze als die neutralen; die *cis/trans* Selektivitäten sind für die Glucosederivate (95/5) sowie für die Mannosederivate (80/20) gleich, aber nur die Glucosederivate liefern Enantiomerenüberschüsse von 86%. Die Trennung des Katalysators von den Reaktionsprodukten ist ein großes Problem in der homogenen Katalyse. Eine Möglichkeit, dies zu umgehen, ist das Fixieren der Katalysatoren auf Oberflächen. Dazu kann man die homogenen Katalysatorvorstufen über funktionelle Gruppen direkt an Polymer- bzw. Harzkugeln binden. Hierfür werden die eben beschriebenen Katalysatoren so modifiziert, daß die OH-Gruppen in C⁴ und C⁶-Position entschützt sind und über die Ph-CHO-Gruppen eines kommerziell erhältlichen Wang-Harzes acetalisch gebunden werden können.¹⁷⁸ Die Autoren erhoffen sich dadurch zusätzlich die Möglichkeit, die Katalysatoren wiederverwenden zu können. Unter Bedingungen, die von *Jacobsen* zur Epoxidierung verwendet wurden,¹⁷⁹ spaltet sich der Komplex ab und reagiert exakt so, wie die unfixierten (99% Umsatz, 80% Enantiomerenüberschuß). Auch unter modifizierten Bedingungen wird Mangan abgespalten, so daß nach neuen Fixierungsmethoden gesucht werden muß, um wiederverwendbare Katalysatoren zu erhalten. In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit berichten die Autoren, daß die Verwendung des ARGOPORE-CHO-Harzes zu fixierten kohlenhydratbasierten Katalysatoren für die asymmetrische Desymmetrisierung führt, die sich zwar mehrfach wiederverwenden lassen, aber auch in diesem Fall leidet die Leistungsfähigkeit.¹⁸⁰

Die asymmetrische (Transfer-)Hydrogenierung gehört zu den wichtigsten katalytisch durchgeführten Reaktionen.¹⁸² Diese Reaktion wird durch Metallkomplexe mit Rh,¹⁸³ Ir oder Ru¹⁸⁴ als Zentralmetall in Alkoholen als Wasserstoffspender katalysiert. Bislang ist der Versuch mit



Schema 29: Asymmetrische Rhodium-katalysierte Hydrierung in Gegenwart eines Diaminoglucose-Derivates.¹⁸¹

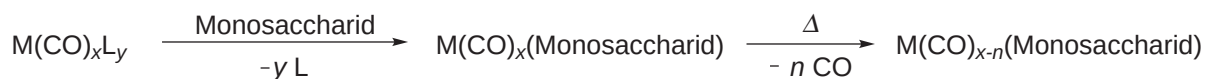
Bis((cycloocta-1,5-dien)-chloridorhodium(1+)) und einem Diaminoglucosederivat nur einmal beschrieben worden (Schema 29).¹⁸¹ Die Umsetzungen verlaufen mit schlechten bis mäßigen Ausbeuten und erzielen Enantiomerenüberschüsse von bis zu 50% für das (*R*)-Enantiomer. Diese verringern sich allerdings, wenn, um die Ausbeuten zu verbessern, die Reaktionsdauer erhöht wird. Höhere Reaktionstemperaturen zur Ausbeuteverbesserung wirken sich negativ auf die Enantioselektivität aus, ebenso wie zu lange Reaktionszeiten. Erklärt wird dies damit, daß der Komplex zerfällt, das Metall aber katalytisch aktiv bleibt und so die zunächst vorhandene Selektivität nivelliert.

Die diskutierten Beispiele enantioselektiver Katalysen mit Kohlenhydraten als chiralen Liganden belegen, daß auf diesem Gebiet interessante Entwicklungen stattfinden. Die Mannigfaltigkeit der Anwendungen sowie die Fähigkeit der Liganden, ihre Informationen über die Stereochemie auf die Substrate zu übertragen, wurden verdeutlicht. Allerdings sind die „klassischen“ Katalysatorsysteme im allgemeinen noch deutlich leistungsfähiger. Dem Argument, daß man auf Basis der natürlichen Chiralität dieser Liganden (in der Regel *D*) immer nur ein Enantiomer erzeugen kann, sei das Konzept der Quasienantiomere entgegengestellt:¹⁸⁵ Es ist nicht nötig, die seltenen und daher sehr kostspieligen *L*-Kohlenhydrate zu verwenden. Vielmehr hat es sich gezeigt, daß die Stereokontrolle zum Beispiel durch den Wechsel von *D*-Glucose zu *D*-Mannose invertiert werden kann.¹⁸⁶

2 Motivation

Kohlenhydrate spielen in der Chemie eine wichtige Rolle. Da sie eine außergewöhnlich hohe Dichte an funktionellen Gruppen haben, kann man sie sehr vielseitig modifizieren und speziellen Gegebenheiten anpassen. Hinzu kommt, daß sich fast jede funktionelle Gruppe an einem stereogenen Kohlenstoffatom befindet und sie sich daher zum Einsatz in asymmetrischen Katalysen eignen (Abschnitt 1.5). Kohlenhydrate sind in der Regel nachwachsende Rohstoffe, viele von ihnen stehen wohlfeil zur Verfügung und sind häufig nicht toxisch.

Diese und andere Eigenschaften führen dazu, daß sie immer wieder als Liganden für Koordinationsverbindungen eingesetzt werden. Dabei profitieren die resultierenden Komplexverbin-



Schema 30: Monosaccharid-Carbonylkomplexe als CO-RMs

dungen von den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten und der definierten Stereochemie dieser Liganden. Der Einsatz in organometallischen Komplexen hingegen ist weit weniger verbreitet. Im vorhergegangenen Abschnitt 1.4 sind einige interessante Beispiele gezeigt.

Faszinierend und bisher nicht in der Literatur erwähnt ist in diesem Zusammenhang der Gedanke, direkt an Kohlenhydrate gebundene Carbonylmetallfragmente als CO-RMs^{42,51} (Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle, *engl.*: carbon monoxide releasing molecules) einzusetzen (Schema 30). Diese könnten von der durch die Kohlenhydratliganden mitgebrachten Biokompatibilität profitieren und es könnten positive medizinische Wirkungen, wie eine Verringerung der Toxizität erzielt werden. Solche Effekte sind bereits für mit *cis*-Platin verwandte Monosaccharidkomplexe beschrieben.^{161–163}

Die Darstellung entsprechender Verbindungen sollte zum grundlegenden Verständnis der Koordinationsweise von Monosacchariden an Carbonylmetallfragmenten beitragen. Dabei wäre zu klären, ob die Monosaccharide in einem chelatisierenden Modus einkernige Komplexe bilden oder ob ein verbrückender Modus beziehungsweise andere denkbare Modi zu stabilen mehrkernigen Verbindungen führen. Da gute Erfahrungen mit der Stabilität und Charakterisierbarkeit von Organometallkomplexen auf Basis der D-Glucose mit eingeschränkter Koordinationsmöglichkeit in 2,3-Position vorhanden waren,^{151,154,156} sollten neue Verbindungen ausgehend von diesem oder ähnlichen Monosacchariden synthetisiert und charakterisiert werden.

Erfolgreich hergestellte Verbindungen wären anschließend bezüglich ihres CO-Freisetzungsverhaltens zu erforschen. Weitere Untersuchungen sollten mögliche katalytische Anwendungen der dargestellten Komplexe in Betracht ziehen. Von besonderer Bedeutung wäre im Zusammenhang mit Carbonylverbindungen die von *Tsuji* entdeckte und von *Trost* weiterentwickelte stereoselektive allylische Substitution (Abschnitt 1.3), die sogenannte *Tsuji-Trost*-Reaktion. Bei ihr kommen in der Regel Palladiumverbindungen aber im zunehmenden Maß auch Carbonylmolybdänkomplexe zum Einsatz.⁸⁵

Wichtige Aspekte dieser Untersuchungen sind hierbei die Optimierung von Ausbeuten der Katalyseprodukte und Ermittlung möglicher Enantiomerenüberschüsse.

3 Ergebnisse und Diskussion

Begonnen wird mit der Synthese, Charakterisierung und den strukturellen Eigenschaften des Liganden Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (Abschnitt 3.1). Darauf folgen die Synthese, Charakterisierung und Strukturaufklärung der auf diesem Liganden basierenden Carbonylkomplexe (Abschnitt 3.2). Anschließend werden die Modifikation des Liganden (Abschnitt 3.3), die Verwendung dieser Verbindung zur Darstellung zweikerniger Komplexverbindungen (Abschnitt 3.4), sowie die Synthese weiterer potentieller Liganden und versuchte Komplexsynthesen behandelt (Abschnitt 3.5). Zum Ende werden die dargestellten Verbindungen bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften (Abschnitt 3.6) und ihres CO-Freisetzungsverhaltens (Abschnitt 3.7) untersucht. Den Abschluß macht die Diskussion der katalytischen Eigenschaften der Verbindungen in der stereoselektiven Allylierung (Abschnitt 3.8).

Die Nomenklatur der Verbindungen und Bezeichnungen der Strukturelemente erfolgte gemäß den aktuellen IUPAC-Konventionen für Komplex- („Redbook“¹⁸⁷) und Kohlenhydratverbindungen.¹⁸⁸

3.1 Das Diaminoglucose-Strukturmotiv

3.1.1 Vom Dihydroxyzucker zum Diaminozucker

Das bei den etablierten Monosaccharid-Komplexen (*Heck et al.*, Abschnitt 1.4) als Ligand in Form des α - und β -Anomers verwendete Methyl-4,6-*O*-benzyliden-D-glucopyranosid (Abbildung 10a) läßt sich recht einfach und in guten Ausbeuten aus dem kommerziell erhältlichen Methyl-D-glucopyranosid synthetisieren.¹⁸⁹ Die nicht geschützte O^2, O^3 -Dihydroxygruppe steht selektiv zur Koordination als Diolat von Metallzentren höherer Oxidationsstufen im verbrückenden Modus zur Verfügung. Eine rein chelatisierende Koordination wurde bei den Komplexen mit Titan(IV)

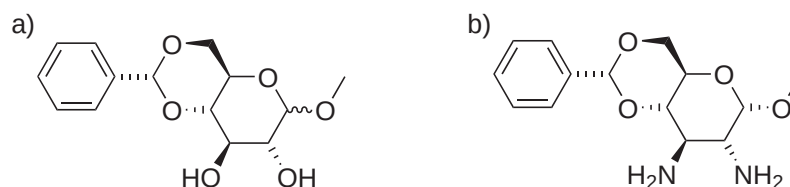


Abbildung 10: Das von den etablierten Monosaccharid-Komplexen (*Heck et al.*) verwendete 2,3-Dihydroxymonosaccharid (a) im Vergleich mit dem 2,3-Diaminomonosaccharid (b).

als Zentralmetall nicht beobachtet und auch der Zirkonium(IV)-Komplex, dessen Zentralatome in der Koordinationszahl 6 nicht ganz eineinhalbmal so groß sind ($r(\text{Zr}_{\text{KZ}=6}^{4+}) = 86 \text{ pm}$ gegenüber $r(\text{Ti}_{\text{KZ}=4}^{4+}) = 56 \text{ pm}$)¹⁹⁰ koordiniert sowohl verbrückend als auch chelatisierend. Die Vermutung liegt nahe, daß durch Verwendung größerer Metallzentren ein Übergang zu einer ausschließlich chelatisierenden Koordination möglich sein könnte. Bekanntermaßen weisen Metalle in der Oxidationsstufe 0 deutlich größere Radien auf, allerdings impliziert das Elektroneutralitätsprinzip, daß bei der Verwendung von Alkoxysauerstoff als Ligandatom die Metalle in höheren Oxidationsstufen vorliegen müssen. Die Verwendung von primären Aminen hingegen eignet sich zur Koordination dieser Metalle, da der Ligand nicht geladen ist. Wendet man diesen Gedanken auf die Glucose an, nämlich die O^2, O^3 -Hydroxygruppe durch eine N^2, N^3 -Diaminoeinheit zu substituieren, betrachtet man die 2,3-Diaminoglucose und genauer, um das etablierte Strukturmotiv beizubehalten, das Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (Abbildung 10b).

3.1.2 Vorkommen

Während die β -D-Glucose als einziger Baustein der Cellulose (Abbildung 11a) ubiquitär verfügbar ist, ist das Vorkommen der Diaminozucker sehr stark beschränkt. Von der 2,3-Diaminoglucose ist bekannt, daß es als Baustein von Lipopolysacchariden in den Zellwänden verschiedener Bakterien^{191–194} vorkommt. Für die Verwendung als Ligand zur Synthese entsprechender Metallkomplexe erscheint dieses Vorkommen zu gering; vielversprechender ist es, die Synthese ausgehend vom D-Glucosaminhydrochlorid (auch D-Chitosaminhydrochlorid genannt) durchzuführen (Abschnitt 3.1.3), da es wohlfeil erhältlich ist und bereits ein Stickstoffatom an Po-

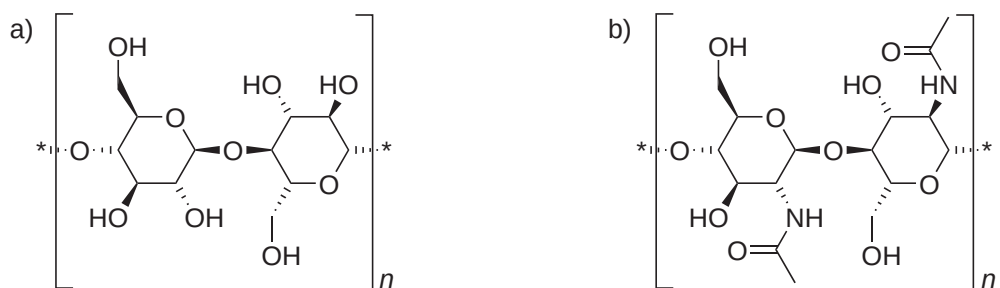


Abbildung 11: Die beiden häufigsten natürlich vorkommenden Polysaccharide Cellulose (a) und Chitin (b) werden aus der β -D-Glucose und aus dem β -D-Glucosamin bzw. dem *N*-Acetyl- β -D-Glucosamin aufgebaut.

sition 2 trägt. Sein Acetamid, das *N*-Acetyl- β -D-Glucosamin ist als primärer Bestandteil des Chitins (Abbildung 11b) ein bedeutender Grundstoff in der Natur, der in Form seines freien Amins als Nahrungsergänzungsmittel¹⁹⁵ verwendet wird und dem in dieser Form positive Eigenschaften zum Beispiel bei der Behandlung von Migräne nachgesagt werden.¹⁹⁶

D-Glucosamin, beziehungsweise das D-Glucosaminhydrochlorid, wurde zum ersten Mal 1876 von *Georg Ledderhose* isoliert, indem er den Panzer eines Hummers mit konzentrierter Salzsäure kochte und beim Eindampfen der Lösung glitzernde Kristalle beobachtete.¹⁹⁷ Auch heute noch ist die Hauptquelle des D-Glucosamins die Kruste der Krustentiere¹⁹⁸ (*engl.* shellfish) auch wenn es Ansätze gibt, es durch mikrobielle Fermentation herzustellen.¹⁹⁹

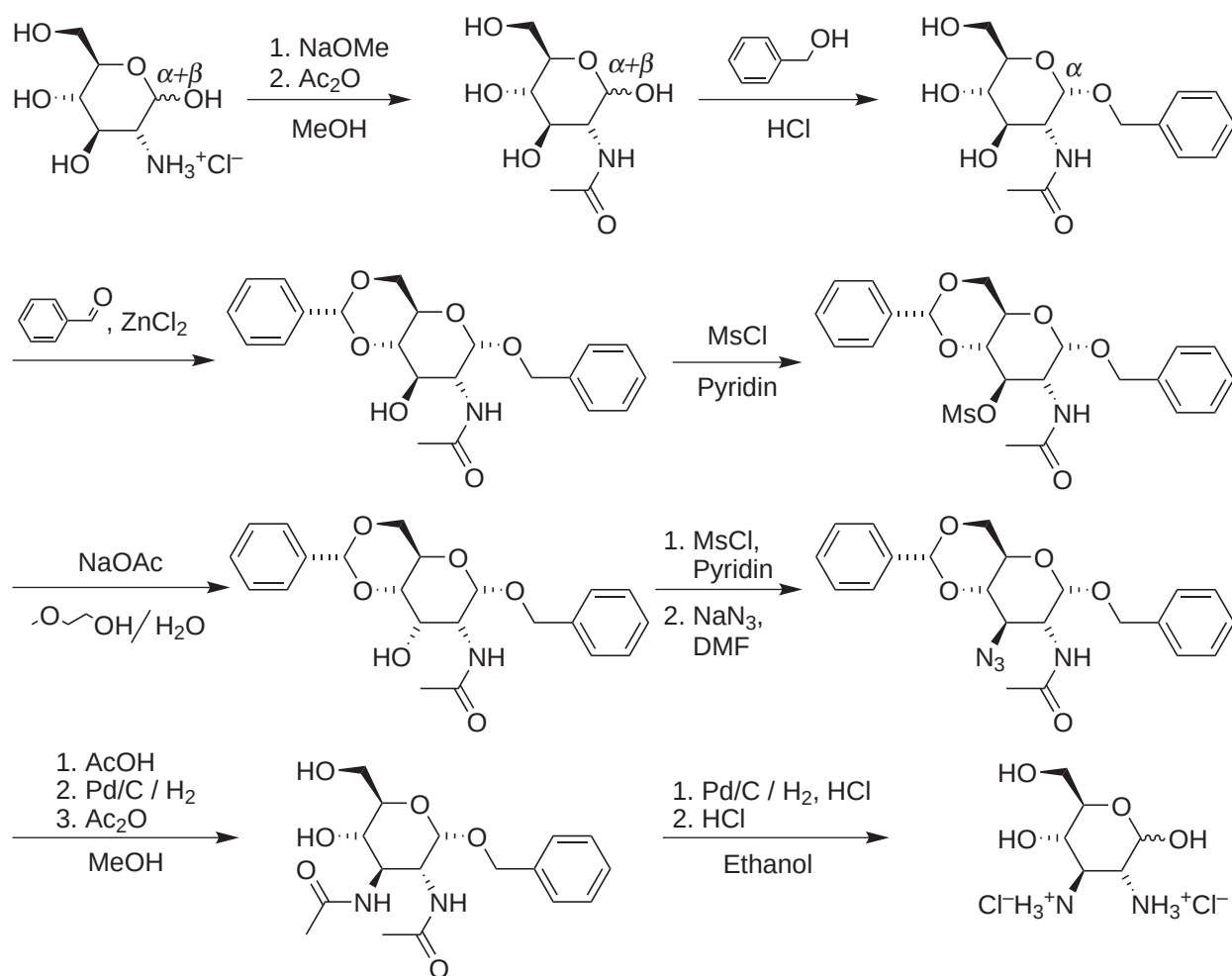
Ebenso wie die D-Glucose gehören das D-Glucosamin und auch die 2,3-Diaminoglucose zum sogenannten „chiral pool“,²⁰⁰ also zu Verbindungen, die auf natürlichem Wege und häufig enantiomerenrein gebildet werden.

3.1.3 Ligand-Synthese

Die Synthese von 2,3-Diaminoglucose wurde in den 1960er Jahren mehrfach beschrieben. *Meyer zu Reckendorf* gelang 1964 die Darstellung des Dihydrochlorides über das Methyl-3-azido-2-benzamino-2,3-dideoxy- β -D-glucopyranosid, welches erst mit Wasserstoff reduziert und dann sauer hydrolysiert wurde.²⁰¹ Ein Jahr später zeigten *Baer* und *Neilson*, daß das Dihydrochlorid der 2,3-Diaminoglucose auch über die Reduktion eines 2-Nitro-Derivates mit anschließender saurer Hydrolyse zugänglich ist.²⁰²

Parallel zu dieser Promotionsarbeit berichteten *Keppler et al.* ebenfalls über die Darstellung des 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucosedihydrochlorids (Schema 31).¹⁶³ Ausgehend vom D-Glucosaminhydrochlorid wurde über die 2-Acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose die benzylierte α -Pyranose hergestellt und anschließend die O^4, O^6 -Positionen durch Umsetzung mit Benzaldehyd und $ZnCl_2$ geschützt. Nach dem Einführen eines Azidosubstituenten in 3-Position wurde die Schutzgruppe an O^4 und O^6 sauer entfernt und auch das Azid über das Amin zum Acetamid umgesetzt. Die anschließende saure Hydrolyse setzte das Dihydrochlorid frei.

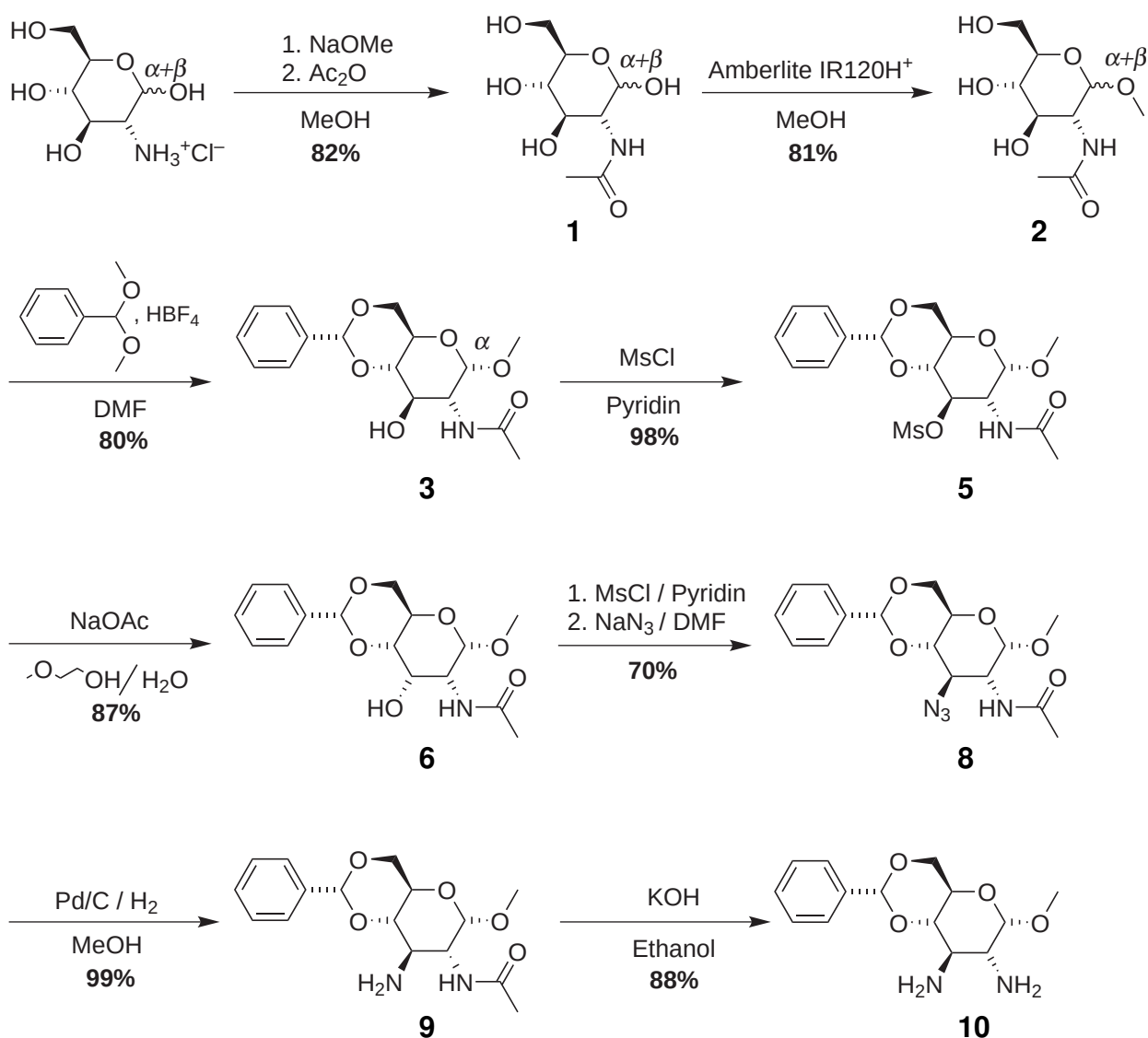
Durch die drei genannten Synthesen steht die entschützte Diaminoglucose als Dihydrochlorid zur Verfügung. Eine Umsetzung ausgehend vom selbigen, um das geforderte geschützte Derivat zu erhalten, ist zu umständlich, zumal mit synthetischen Schwierigkeiten aufgrund der Diaminoeinheit bei sauer zu katalysierenden Schützungen zu rechnen ist. Die Diaminoglucose steht kommerziell nicht zur Verfügung; man kann bei der Synthese aber von einem möglichst ähn-



Schema 31: Syntheschema des 2,3-Diamino-2,3-dideoxy-D-glucosedihydrochlorids nach *Keppler et al.*¹⁶³

lichen Vorläufer ausgehen. Das von *Meyer zu Reckendorf* sowie von *Keppler* und Mitarbeitern verwendete D-Glucosaminhydrochlorid scheint dafür eine ideale Verbindung zu sein, da sein N²-Substituent die richtige absolute Konfiguration aufweist und es kostengünstig in größeren Mengen bezogen werden kann.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Synthese des Methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosids (**10**) ist in Schema 32 zusammengefasst. Ein essentieller Schritt ist die Bildung des Pyranosids, da hierbei festgelegt wird, als welches Anomer das Monosaccharid später vorliegt. Dieses Vollacetal kann im Falle des Methylglykosids durch sauerkatalysierte Umsetzung des reduzierenden Zuckers in Methanol erhalten werden. Diese Reaktion verläuft allerdings nicht erfolgreich, wenn man vom D-Glucosaminhydrochlorid ausgeht. Vermutlich behindert die positive Ladung am Stickstoffatom der Aminoverbindung die Protonierung an der



Schema 32: Übersicht der Route zur neunstufigen Synthese von Methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid beginnend bei Chitosaminhydrochlorid bzw. Glucosaminhydrochlorid mit einer Ausbeute von 28%.

anomeren Hydroxygruppe.²⁰³ Zweckmäßig ist es daher, das Ammoniumkation zunächst zu deprotonieren. Dies gelingt durch Umsetzung des in Methanol suspendierten Eduktes mit Natriummethanolat. Das Amin löst sich auf, das sich ebenfalls bildende NaCl fällt aus und wird durch Filtration entfernt. Die genaue Stöchiometrie in diesem Schritt ist schwierig zu bestimmen. Zwar reagieren die Substanzen äquimolar, dennoch muß in der Regel ein leichter Überschuß an Natriummethanolat verwendet werden, um zufriedenstellende Ausbeuten zu erhalten. Vermutlich enthält das kristalline Edukt noch Spuren von Salzsäure, welche die vollständige Deprotonierung erschweren. Ist der verwendete Überschuß zu hoch, kann es allerdings zu Problemen bei der

Isolierung des folgenden Produktes kommen, weil aus noch unverständenen Gründen die Kristallisation behindert wird. Das Amin als Zwischenprodukt wird nicht isoliert, sondern in der selben Lösung mit Essigsäureanhydrid zum Acetamid (**1**) umgesetzt.^{204,205} Die unbekannte Stöchiometrie spielt an dieser Stelle nur eine untergeordnete Rolle, da das Amin als bestes Nucleophil in diesem System bevorzugt reagiert. Eventuell umgesetzte Hydroxygruppen werden durch noch vorhandenes Methanolat katalytisch gespalten. Das Produkt **1** kristallisiert in der Kälte in mehreren Schritten mit einer maximal erreichten Ausbeute von 82% aus der Reaktionslösung aus. Die Charakterisierung durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestätigt die Identität und zeigt ein α/β -Anomerenverhältnis von 7 zu 3. Eine exakte Zuordnung wird durch sich überlagernde Signale erschwert, ist aber in der Literatur beschrieben.²⁰⁶ Die folgende Fischerglykosylierung mit Amberlite IR-120 H⁺, einem stark sauren Ionenaustauscherharz, liefert das Methylglykosid **2** in einer Ausbeute von 81%. Wider Erwarten nimmt der hygroskope Charakter der drei diskutierten Monosaccharide in Syntheserichtung deutlich zu, so daß sich **2** ohne Stickstoff als Schutzgas innerhalb weniger Minuten von einem kristallinen Feststoff in ein wässriges Gel wandelt. Das Glucosaminhydrochlorid hingegen wird nur zu langer Lagerung unter Inertgas aufbewahrt.

Die Glykosylierung legt das Anomerenverhältnis durch die Bildung des Vollacetals fest. Das α -Anomer bildet sich unter den Reaktionsbedingungen in einem ca. 90%-igen Anteil, die Anomeren sind auf dieser Stufe allerdings nicht trennbar. Erst die folgende Benzyldierung, das Schützen der O⁴- und O⁶-Positionen als Vollacetal **3**, ermöglicht dies durch fraktionierte Kristallisation. In der ersten Kristallfraktion findet man ausschließlich das α -Anomer, in den folgenden Fraktionen reichert sich das β -Anomer weiter an, so daß es zweckmäßig ist, die Mutterlauge am Rotationsverdampfer einzuengen und die Komponenten durch Säulenchromatographie voneinander zu trennen. Diese Umsetzung wurde zunächst nach der Vorschrift von Evans¹⁸⁹ durchgeführt, bei der absolutiertes DMF als Lösungsmittel, *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat als Katalysator und Benzaldehyddimethylacetal als Reagenz verwendet wird. Die Reaktionsbedingungen erfordern das Arbeiten unter vermindertem Druck, um freiwerdendes Methanol aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Selbst bei sorgfältigem Arbeiten konnten keine guten Ausbeuten erhalten werden. Alternativ kann das Schützen nach der Methode von Neuberger mit wasserfreiem ZnCl₂ und Benzaldehyd²⁰⁷ oder gemäß der Methode nach Stutz und Mitarbeitern erfolgen.²⁰⁸ Letztere erfordert keine absolutierten Lösungsmittel, allerdings äquimolare Mengen Tetrafluoroborsäure und ermöglicht die Bildung des Produktes **3** mit einer Ausbeute von 80%. Die Tetrafluoroborsäure muß beim Beenden der Reaktion mit Triethylamin vollständig neutralisiert werden, weil bei

der wässrigen Aufarbeitung Spuren von Säure das gerade gebildete cyclische Acetal wieder hydrolysieren können. Sehr vielversprechend scheint auch die von *Panchadhayee* und *Kumar Misra* gerade veröffentlichte und daher in dieser Arbeit nicht mehr verwendete säurefreie Methode zu sein, bei der I_2 als Katalysator zugesetzt wird und innerhalb kurzer Zeit (1 bis 1.5 Stunden) bei Kohlenhydraten auf Basis des Glucosamins sehr gute Ausbeuten bis zu 90% erreicht werden können.²⁰⁹

Abbildung 12 zeigt das 1H -NMR-Spektrum des bis auf Position 3 vollständig geschützten Glucopyranosids **3**. Hervorzuheben sind die Resonanzsignale des Amidprotons (NH), des Benzylidenprotons (H^7) und des anomeren Protons (H^1), denn diese sind deutlich zu tiefem Feld verschoben und können im Zuge der Synthesen als Marker für die Reaktionsverfolgung und Reinheit der Produkte betrachtet werden. Das anomere Proton H^1 ist durch Kopplung mit H^2 in ein Dublett aufgespalten. Die kleine Kopplungskonstante von $^3J(1-H, 2-H) = 3.9$ Hz deutet auf eine synklinale Konformation, begründet durch äquatorial stehendes H^1 und axial stehendes H^2 . Im Gegensatz zu diesem α -Anomer ist die Kopplungskonstante im β -Anomer durch eine antiperiplanare axial-axial-Anordnung deutlich erhöht ($^3J(1-H, 2-H) = 8.3$ Hz). Das Benzylidenproton H^7 ist ein zusätzliches Stereozentrum, welches durch eine doppelte 1,3-diaxiale Wechselwirkung

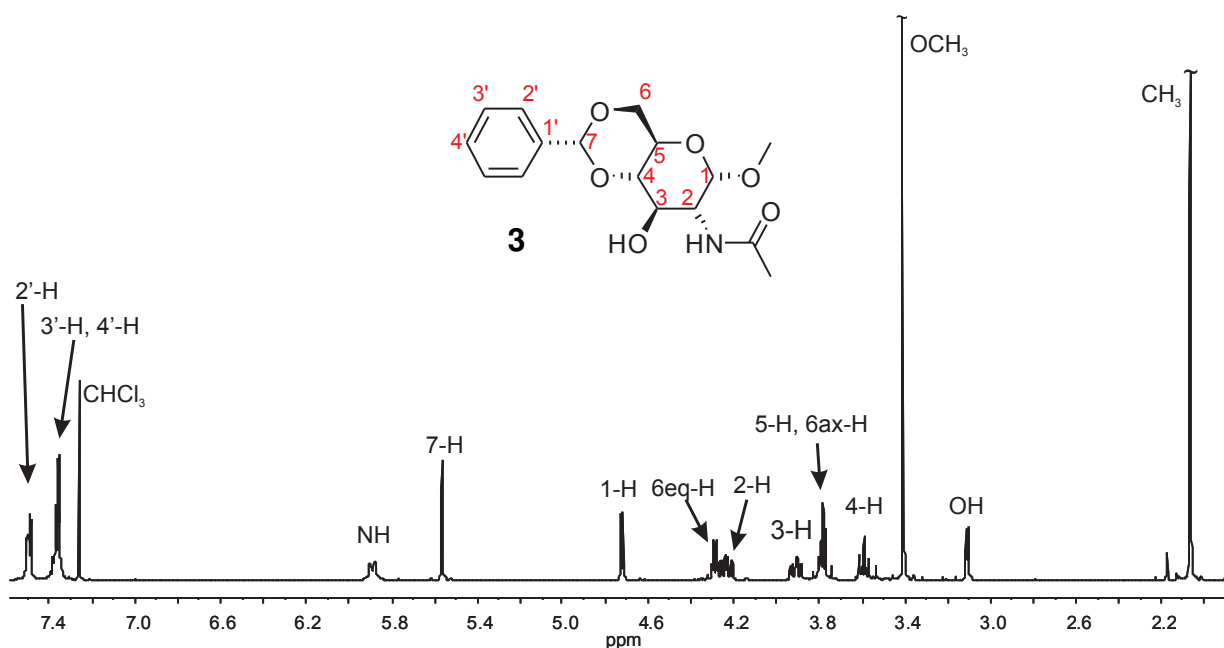


Abbildung 12: Das 1H -NMR-Spektrum (400 MHz) in $CDCl_3$ von Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (**3**).

zwischen dem Phenylring und den Protonen in H^4 - und H^6 -Position in einer Weise gebildet wird, die sterische Wechselwirkungen minimiert.²¹⁰

Die Peripherie von **3** wird nach den bisher durchgeführten Reaktionen zumindest in den Positionen O^1 , O^4 und O^6 aus den gewünschten Schutzgruppen aufgebaut. In den nächsten Schritten muß die verbliebene Hydroxygruppe durch eine stickstoffbeinhaltende Funktionalität substituiert werden. Dabei ist der Erhalt der Konfiguration wünschenswert, soll doch letztendlich ein Glucosederivat synthetisiert werden. Möglich sollte dies durch eine *Mitsunobu*-Reaktion sein,²⁰⁵ doch kommt es bei solchen Umwandlungen immer wieder zu Problemen bei der Abtrennung des entstehenden Triphenylphosphanoxids. Der in dieser Arbeit gewählte Weg ist zwar nicht so elegant, doch präparativ einfach durchführbar: Zunächst wurde die Hydroxygruppe durch quantitative Mesylierung in eine gute Abgangsgruppe überführt.^{211,212} Aus der Mesylverbindung **5** wurde anschließend mittels S_N2 -Reaktion das Allosederivat **6** erhalten.²¹² Dieses wurde wieder mesyliert, aber nicht isoliert, sondern das Rohprodukt mit Natriumazid in einer S_N2 -Reaktion in das Methyl-2-acetamido-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**8**) umgewandelt. Diese Kadenz ist von Bedeutung, denn durch die nucleophilen Substitutionen 2. Ordnung gehen Informationen über die Stereochemie nicht verloren, die Konfiguration wird vollständig invertiert; die Retention der Glucosekonfiguration wird durch doppelte Inversion an Position 3 erhalten.

Das Azid **8** wurde anschließend im Wasserstoffstrom in Gegenwart von 5%-igem Palladium auf Aktivkohle zum Amin **9** reduziert (Die schematische Apparatur ist in Abbildung 67 auf Seite 157 gezeigt). Dies gelang in hervorragenden Ausbeuten, doch ist im Allgemeinen darauf zu achten, daß die Reduktion nicht zu lang durchgeführt wird bzw. nicht zu reaktive Reagenzien benutzt werden, da ansonsten ein Verlust der Benzylidenschutzgruppe drohen kann.^{213,214} Das gewünschte Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**) wurde durch alkalische Verseifung in mit KOH gesättigtem Ethanol erhalten. Diese Reaktion erwies sich als schwierig durchzuführen, denn die Reaktionszeiten für quantitative Umsetzungen waren sehr unterschiedlich. Ebenso bereitete die Aufarbeitung Probleme, denn das Produkt kristallisierte nicht, wie das von *Meyer zu Reckendorf*²¹⁵ veröffentlichte Benzyl-Homologe, aus wässriger Lösung aus, sondern mußte durch Extraktion mit CH_2Cl_2 und säulenchromatographische Reinigung isoliert werden. Typischerweise fiel es zunächst als Öl an, konnte aber durch intensives Trocknen im Ölpumpenvakuum bei $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ als Feststoff erhalten werden. Der so präparierte Ligand ist in der verfügbaren Literatur nach bestem Wissen und Gewissen im Gegensatz zu

dessen Benzyl-Derivat nicht publiziert.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Produktes **10** ist in Abbildung 13 (oben) gezeigt. Man erkennt wieder, daß H^7 und H^1 deutlich exponiert stehen. Die weiteren Resonanzsignale des Monosaccharidgerüsts finden sich von ihren Nachbarsignalen isoliert, was insbesondere für die Signale von H^3 und H^2 interessant ist, da sich in ihrer Nachbarschaft die Aminogruppen befinden, die im Falle einer Koordination des Liganden an ein Metall eine Verschiebung ihres Signalschwerpunktes (CIS, *engl.* chemical induced shift) und eventuell auch eine Veränderung ihrer Multiplizität erfahren sollten. Die Signale der enantiotopen Protonen H^{6e} und H^{6a} liegen fast 1 ppm auseinander und zeigen jeweils die Form eines doppelten Dubletts (obwohl ein Spinsystem höherer Ordnung^a vorzuliegen scheint, man beachte den Dacheffekt an H^{6a}). Beide koppeln miteinander in einer geminalen Kopplung mit $^2J(6a\text{-H}, 6e\text{-H}) = 9.9\text{ Hz}$ sowie mit H^5 . Im Falle des H^{6a} liegt diese Kopplung mit $^3J(5\text{-H}, 6a\text{-H}) = 10.3\text{ Hz}$ in einer ähnlichen Größenordnung, wodurch das Signal eine triplettähnliche Form erhält. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abbildung 13, unten) wird sich ein CIS besonders für die Resonanzsignale von C^2 und C^3 bemerkbar machen.

Die eben vorgestellte Synthese (Schema 32, Seite 43) weist große Parallelen mit der von Keppeler und Mitarbeitern veröffentlichten (Schema 31, Seite 42) auf. Beide gehen vom *N*-Acetyl-D-glucosaminhydrochlorid aus und erhalten das jeweilige Produkt. In der literaturbekannten Synthese erhält man das vollständig entschützte Dihydrochlorid, in der hier diskutierten das Diamin, bei dem alle Hydroxygruppen maskiert sind und als Pyranosid vorliegt. Zwar werden die Schutzgruppen mit unterschiedlichen Methoden eingeführt, der zentrale Schritt, die doppelte Epimerisierung an C^3 ist aber identisch mit der von Meyer zu Reckendorf 1969 publizierten. Der gewählte Syntheseweg weist, neben der mit 28% über neun Stufen sehr guten Ausbeute, noch einen weiteren, bislang nicht genutzten Vorteil auf. Anstelle der doppelten Epimerisierung vom Glucosederivat **3** zum Glucosederivat **8** kann an dieser Stelle auch durch einfache Inversion das Allosederivat hergestellt werden, wodurch zwei Schritte der ansonsten neunstufigen Synthese gespart würden.

Alle Umwandlungen, die im Verlauf der Synthese durchgeführt wurden, werden mit achiralen Reagenzien durchgeführt. Reaktionen, die einzelne Stereozentren bilden oder umwandeln, verlaufen entweder quantitativ oder bilden Diastereomere, die relativ einfach durch Umkristallisation oder (nicht chirale) Chromatographie abgetrennt werden können. Im Zuge der Berück-

^aIn dieser Arbeit werden, soweit nicht anders beschrieben, alle Resonanzsignale gemäß eines Spinsystems erster Ordnung ($\frac{\Delta\nu}{|J|} > 10$) betrachtet.

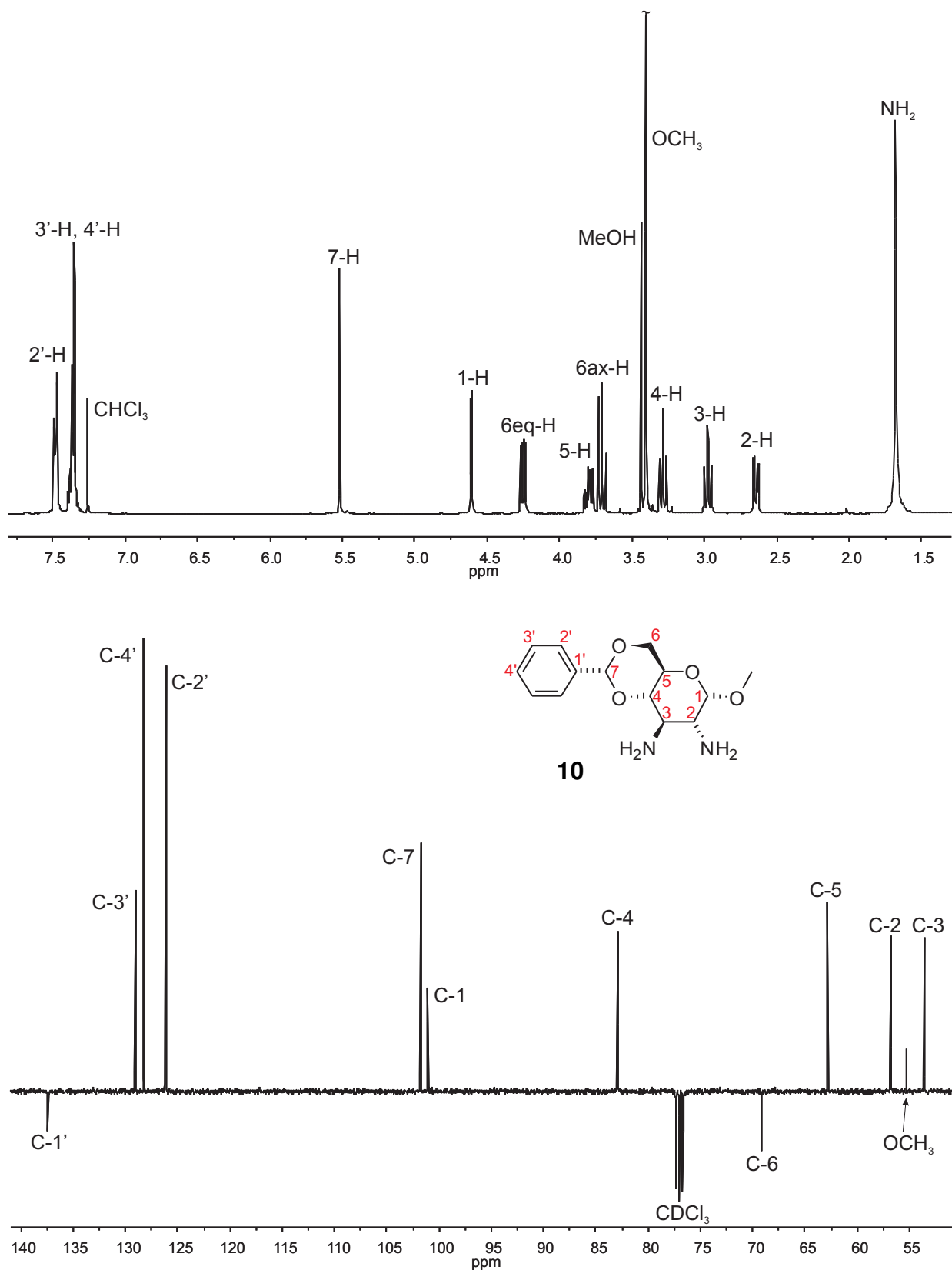


Abbildung 13: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (αMeBdAG , **10**) in CDCl_3 .

sichtigung des Begriffes „chiral Pool“ ist dieser Aspekt wichtig, denn die vorhandene Chiralität stammt aus der natürlich vorkommenden Ausgangssubstanz und kann bei Reaktionen stereoselektive Informationen induzieren. Das so gebildete Monosaccharid ermöglicht es daher auf elegante Weise, seine „natürliche“ Chiralität auf andere Substrate zu übertragen, vorausgesetzt, daß durch Koordination an Metallzentren oder weitere Derivatisierungen effiziente Katalysatoren zur Verfügung gestellt werden.

3.1.4 Struktur

Die bisher diskutierten Modifikationen, am Gerüst des Glucosamins und an den daraus entstandenen Produkten greifen bis auf die Epimerisierung nicht in die zentrale Struktur des Pyranoserings ein. Somit ist ein Ziel dieser Arbeit erreicht, die *derivatisierte Diaminoglucose* zu synthetisieren. Veränderungen an der Peripherie ändern nicht die Identität des Zuckers, haben aber zum Beispiel Einfluß auf die Löslichkeit, das Kristallisations- und Koordinationsverhalten. Abbildung 14 hebt die einzelnen Positionen in der Peripherie des Monosaccharids hervor:

1. Modifikation des Aglykons.
2. Modifikation der Schutzgruppe in 4,6-Position.
3. Modifikation der Aminogruppen.

Die einzelnen Möglichkeiten der Derivatisierungen sind in der einschlägigen Literatur zur Genüge beschrieben. Dennoch ist es interessant, die Möglichkeiten in aller Kürze zu beleuchten.

Modifikation des Aglykons Ausgehend vom reduzierenden Monosaccharid kann in einer Fischerglykosylierung das Aglykon verändert werden. In der Regel verwendet man dazu Alko-

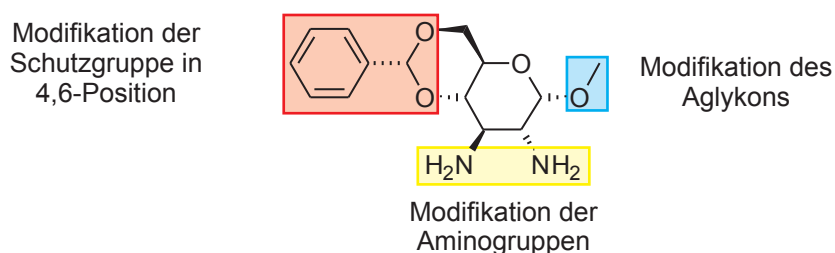
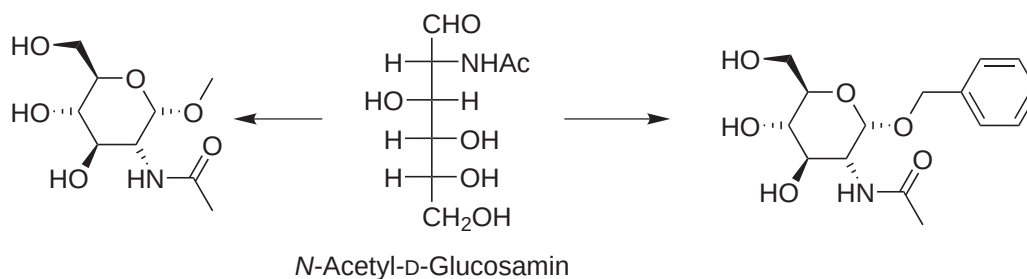


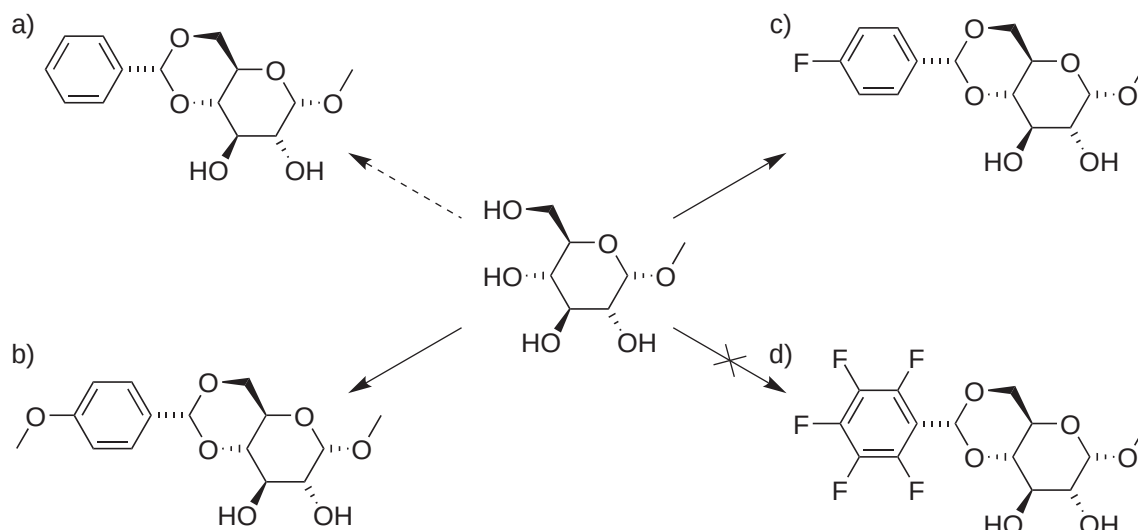
Abbildung 14: Die Möglichkeiten zur Modifikation am Strukturgerüst des Diaminoglucosederivates **10**.



Schema 33: Modifikationen am Aglykon: Das Methylpyranosid kann käuflich erworben werden, das Benzylpyranosid wird durch eine einfache, sauer katalysierte Reaktion hergestellt.

hole und starke, immobilisierte Säuren, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben. Hierbei bildet sich in der Regel allerdings das α -Anomer im Überschuß, was sich durch den anomeren Effekt^{216,217} erklären läßt. In Glucopyranosen können Benzylgruppen durch die Methode nach *Koenigs-Knorr*²¹⁸ aus der Acetobromglucose mit anschließender Entschüttung nach *Zemplén*²¹⁹ eingeführt werden. Bei dieser Methode entsteht aufgrund des Nachbargruppeneffektes des Bromsubstituenten mit der Acetylgruppe in Position O^2 überwiegend das β -Anomer. Bei der von *Keppler* und Mitarbeitern verwendeten¹⁶³ Variante nach *Kuhn, Baer* und *Seeliger*²²⁰ bildet sich in Benzylalkohol und HCl hauptsächlich das α -Anomer (Schema 33).

Modifikation der Schutzgruppe in 4,6-Position Die Derivatisierungen in der O^4, O^6 -Position erfolgten gemäß der bereits verwendeten Bedingungen nach *Evans* durch Umsetzung der Dimethylactetale und katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat an der Methyl- α -D-glucopyranose, da sie sehr günstig kommerziell erhältlich ist und nicht, wie die Derivate der 2,3-Diaminoglucose in recht langen Synthesen dargestellt werden muß. (Schema 34). Die Benzylidengruppe eignet sich hervorragend für solche Modifikationen und man kann erwarten, daß das Einführen von Methoxy- oder Fluorsubstituenten das Kristallisationsverhalten verändern kann.²²¹ Das Benzylidenpyranosid (a) ist kommerziell erhältlich, kann aber leicht nach der beschriebenen Methode erhalten werden. Ebenso einfach gelingt es, das *para*-Methoxybenzylidenderivat (b) und das *para*-Fluorbenzylidenderivat (c) herzustellen. Die Pentafluorverbindung (d) ließ sich nicht durch die Methode nach *Evans* herstellen. Auch durch die Verwendung von (+)-Camphersulfonsäure²²² gelang die Synthese nicht. Abgesehen vom letzten Versuch ist davon auszugehen, daß sich die hier durchgeführten Synthesen der *para*-Fluorbenzyliden- und *para*-Methoxybenzylidenderivate auch in den Syntheseweg des 2,3-Diaminoglucosederivates **10** er-



Schema 34: Testweise durchgeführte Modifikationen der Benzylidengruppe. Die Schutzgruppen werden durch ihre Dimethoxytoluol-Derivate in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingeführt. Das Benzylidenpyranosid in a ist kommerziell erhältlich.

folgreich einfügen lassen, da die übliche Methode zur Benzylidierung verwendet wurde.

Die beiden bislang besprochenen Aspekte stellen im Falle der Glucose die einzigen Möglichkeiten dar, Derivatisierungen unter Erhalt der Glucosekonfiguration durchzuführen. Betrachtet man die Synthese des 2,3-Diaminoglucosederivates **10** auf Seite 32, so bemerkt man recht schnell, welche Grenzen die Chemie hier setzt: Die Veränderungen am Aglykon finden im zweiten und die Einführung der Benzylidengruppe im dritten Schritt der neunstufigen Präparation statt. Da sich hierdurch die chemischen und physikalischen Eigenschaften massiv ändern können, müssen einzelne Schritte, unter Umständen die ganze Synthese neu entwickelt oder zumindest angepasst werden.

Modifikation der Aminogruppen Da die Modifikation der Aminogruppen nach der Synthese durchgeführt werden kann, ist dieser Weg mit dem geringsten Aufwand verbunden. Besonders die Fähigkeiten der Aminogruppen, sich unter einfachen Reaktionsbedingungen zu Iminen und Amiden umsetzen zu lassen, macht diesen Ansatz sehr bedeutend und erinnert stark an die sogenannte „Click-Chemie“. ²²³ Im Detail wird hierauf in den folgenden Kapiteln eingegangen. Schon jetzt soll erwähnt werden, daß die am Beginn des Kapitels fokussierte N^2, N^3 -Ethyldiamineinheit vielseitig verwendbar ist und als Motiv in vielen Komplexen und Liganden zu effizienten Katalysatorsystemen eine wichtige Rolle spielt. ^{94,224,225} Sie ermöglichen die Wahl

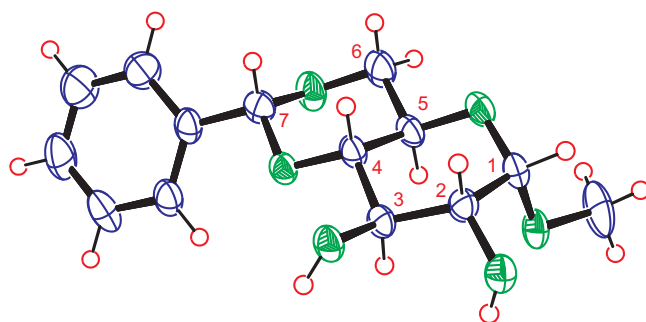


Abbildung 15: Die Molekülstruktur des Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosids.²²⁶

der optimalen Ligatorgruppen und -atome je nach Metallzentrum und können durch sterischen Bedarf direkt in den Koordinationssphären der Zentralmetalle Einfluß nehmen und so die Chiralität im Rückgrad des Liganden effizient ausnutzen. Neben der Verwendung als Diamin sind die Anwendungen als Salen oder als Dipicolinamid in Anlehnung an den „Troost-Liganden“ (Abbildung 4a, Seite 16) naheliegend.

Mehr zur Struktur Die Struktur des Liganden **10** dominiert die Geometrie der zu erhaltenden Koordinationsverbindungen und bedarf daher einer genaueren Untersuchung bei der auch zu ermitteln ist, welche Metallzentren ein ähnliches Koordinationsmotiv mit einem Ethylendiamin als Chelatliganden aufweisen. Trotz mehrerer Versuche, Einkristalle von **10** für eine Strukturanalyse zu erhalten, gelang dies nicht; die Verbindung kristallisierte entweder mikrokristallin oder es bildeten sich Verwachsungen. Das α -Methyl-4,6-*O*-benzyliden-D-glucopyranosid kristallisierte

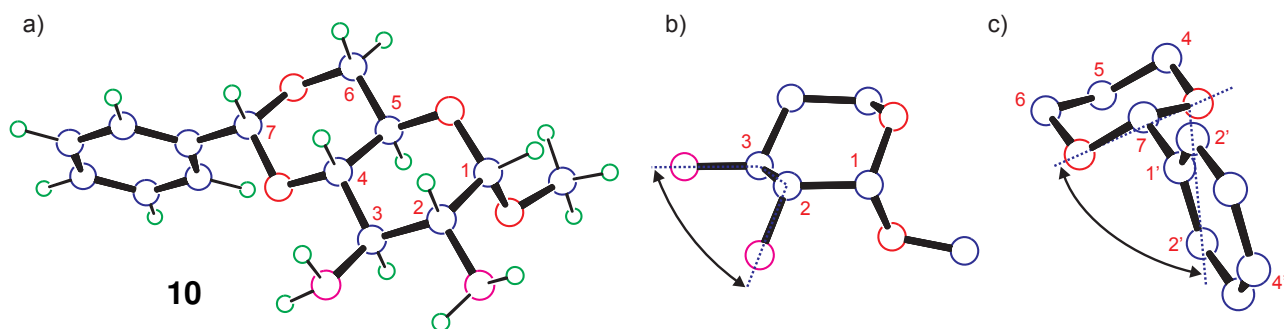


Abbildung 16: Die Struktur des Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosids (**10**) wurde durch DFT-Rechnungen ermittelt (a). Informativ ist der Blick auf die C–C-Achse der 2,3-Diaminoeinheit (b) und auf die Benzylidengruppe (c).

allerdings bereitwillig aus Toluol, in das *n*-Hexan über die Gasphase diffundiert wurde (Abbildung 15).

Die Geometrie von **10** wurde daher durch DFT-Berechnungen ermittelt (Abbildung 16a). Von besonderer Bedeutung ist der Diederwinkel der Ethylendiamin-Einheit (b). Er beträgt etwas mehr als $\tau = 56^\circ$. Zusammen mit dem Abstand der Stickstoffatome ($d = 285$ pm) ermöglicht er es, in einer Datenbank passende Komplexfragmente zu ermitteln.²²⁷ Über diese Parameter kann abgeschätzt werden, wie stark der Ligand für eine chelatisierende Koordination deformiert werden muß. So werden Aussagen darüber ermöglicht, ob die strukturellen Voraussetzungen des 2,3-Diaminomonosaccharids für eine Chelatisierung eines Metallatoms geeignet sind oder wie im Falle der Titankomplexe (Abbildung 6, Seite 25) eine verbrückende Koordination mehrerer Metallatome bevorzugt wird. Interessant dürfte auch sein, in wieweit die Koordination die strukturellen Parameter wie den Diederwinkel zwischen den Wasserstoffatomen in den Positionen H^2 und H^3 und interatomare Abstände des Liganden beeinflusst. Weitere strukturelle Daten aus der Koordinationssphäre sind in Tabelle 2 gegeben und den entsprechenden Parametern der Dihydroxyverbindung gegenübergestellt. Die beiden Strukturen stimmen im Wesentlichen überein, dennoch weicht der Diederwinkel der O^2, O^3 -Dihydroxyeinheit von dem entsprechenden Diederwinkel der Diaminoeinheit ab und deutet so an, daß an dieser Stelle etwas strukturelle Flexibilität vorhanden ist, die auch schon in anderen Beispielen gezeigt wurde.^{151,154,228}

Tabelle 2: Wichtige Strukturparameter von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**) und dem 2,3-Dihydroxyglucopyranose-Derivat.

2,3-Diaminoglucopyranose-Derivat				2,3-Dihydroxyglucopyranose-Derivat ²²⁶			
Winkel / °		Abstände / pm		Winkel / °		Abstände / pm	
$N^2-C^2-C^3-N^3$	56.30	N^2, N^3	284.7	$O^2-C^2-C^3-O^3$	62.94(31)	O^2, O^3	289.1(3)
$H^2-C^2-C^3-H^3$	176.7	C^2-C^3	154.4	$H^2-C^2-C^3-H^3$	173.0(3)	C^2-C^3	151.3(4)
$O^1-C^2-C^3-N^3$	56.16			$O^1-C^2-C^3-O^3$	52.74(32)		
$(O^4-O^6)-(C^{2'}-C^{2'})^\dagger$	85.57			$(O^4-O^6)-(C^{2'}-C^{2'})^\dagger$	53.98(16)		

[†]Winkel zwischen den in Abbildung 16c eingezeichneten Linien.

3.2 Tetracarbonylkomplexe der Gruppe 6 mit Diaminoglucose

Wie im vorhergehenden Abschnitt angedeutet, können die Strukturparameter der Ethylendiamin-Einheit im Monosaccharid **10** benutzt werden, um in einer Datenbankrecherche²²⁷ nach geeigneten Metall-Ligand-Fragmenten zu suchen. Besonders der diskutierte Diederwinkel und der Abstand der beiden Stickstoffatome eignen sich hierfür. Um das Ziel einer chelatisierenden Koordination des Liganden **10** an etwaige Metallatome zu erreichen, sollten diese nach Möglichkeit größere Atom- oder Ionenradien als Ti^{4+} und Zr^{4+} (siehe Abschnitt 3.1.1) aufweisen. Diese hatten zu Komplexen geführt, in denen der 2,3-Dihydroxymonosaccharid-Ligand (teil-)verbrückt koordinierte (Abschnitt 1.4). Da Metalle in der Oxidationsstufe 0 einen deutlich größeren Atomradius besitzen als die Ionenradien der entsprechenden Kationen, sollte ihre Verwendung zu Komplexen führen, in denen die Liganden einem rein chelatisierenden Koordinationsmodus unterliegen.

Metallatome in CO-Komplexen liegen häufig in der Oxidationsstufe 0 vor. Deshalb sollte dies die Wahl der Metall-Ligand-Fragmente beeinflussen. Die mögliche Eignung als CO-RM und potentielle Anwendungen in der Katalyse sollen die Auswahl weiter einschränken.

3.2.1 Vergleichbare TMEDA-Komplexe

Die Recherche liefert neben dem Tetracarbonyl(*N,N'*-dimethylethylendiamin)wolfram(0)²³² die Tetracarbonyl-TMEDA-Verbindungen mit Metallen der Gruppe 6: $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$, $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$ und $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$. Erwähnenswert ist, daß man keine Strukturen der

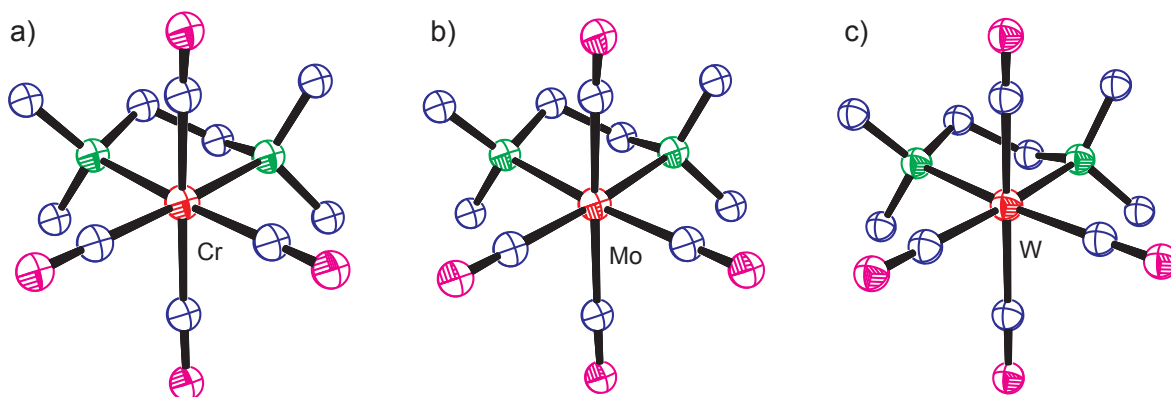


Abbildung 17: Die Molekülstruktur der Tetracarbonyl-TMEDA-Komplexe von Chrom (a), Molybdän (b), Wolfram (c). Die Wasserstoffatome wurden bei der Molybdän- und der Wolframverbindung aus Gründen der Übersicht weggelassen, da sie bei der Chromverbindung nicht ermittelt wurden.^{229–231}

entsprechenden Ethylendiamin Stammverbindungen findet, obwohl diese bereits in den frühen 1960er Jahren von *Kraihanzel* und *Cotton* beschrieben wurden und seitdem in vielen Lehrbüchern verzeichnet sind.²³³ Wiederum bemerkenswert ist, daß die Molekülstrukturen der TMEDA-Verbindungen (Abbildung 17) vergleichsweise jung sind, die der Wolframverbindung zum Beispiel wurde erst im Jahr 2003 von *Iranist* und *Neumüller* veröffentlicht.^{229–231}

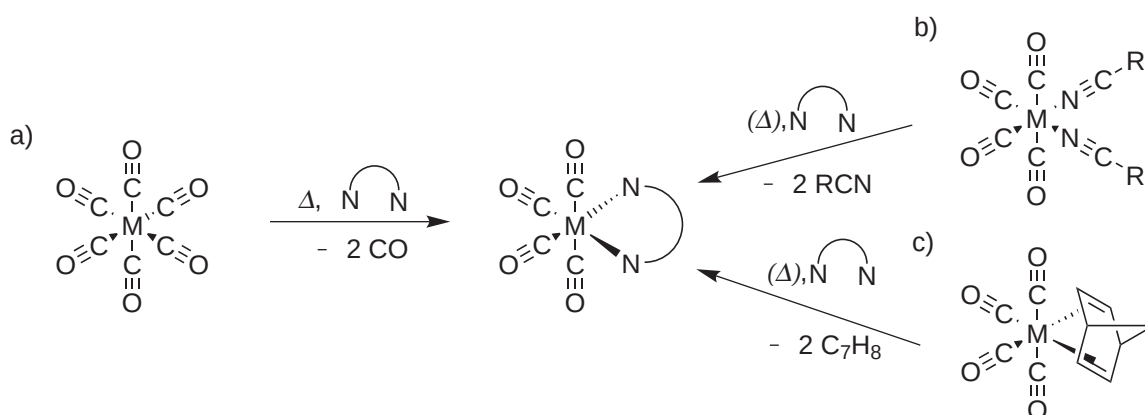
Der berechnete Diederwinkel von **10** (Tabelle 3) ist überraschender weise wenig größer als derjenige der Chromverbindung ($\tau = 55.50^\circ$), aber vier bis sechs Grad kleiner als derjenige in den Komplexen der schwereren Homologen, der sich mit $\tau = 62.31^\circ$ und $\tau = 60.05^\circ$ im Bereich der durch Strukturanalyse und nachgewiesenen Diederwinkel des 2,3-Dihydroxyglucopyranose-Derivates (Tabelle 2) befindet. Ganz offensichtlich ist eine gewisse Flexibilität im Rückgrad des bicyclischen Liganden vorhanden, so daß vermutet werden darf, daß sich **10** als Ligand in solchen Komplexen hervorragend eignet. Unterstützt wird dies durch den N-N-Abstand, der bei allen vier Tabelleneinträgen einen ähnlichen Wert aufweist.

Tabelle 3: Vergleich des Diederwinkels und des N–N-Abstands der 2,3-Diaminoglucose (**10**) aus der DFT-Rechnung mit den entsprechenden Werten der $M(\text{CO})_4(\text{TMEDA})$ -Verbindungen (Abbildung 17).

	10	$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$	$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{TMEDA})]$
N–C–C–N / °	56.30	55.50(4)	62.31(33)	60.05(33)
N–N / pm	284.7	288.6(3)	294.5(3)	291.2(4)

3.2.2 Zur Darstellung von Carbonylkomplexen mit Metallen der Gruppe 6

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß die relativ rigide Stereochemie des Diaminomonosaccharids **10** geeignet sein sollte, die Übergangsmetalle Chrom, Molybdän und Wolfram als CO-Komplexe zu koordinieren. Im Folgenden ging es darum, einen geeigneten Syntheseweg für die entsprechenden 2,3-Diaminoglucopyranosid-Komplexe zu finden. Drei bekannte Reaktionswege zu Tetracarbonylkomplexen sind in Schema 35 dargestellt. Auf allen drei Wegen finden Substitutionsreaktionen am Metallzentrum statt. Weg a verwendet die kommerziell zur Verfügung stehenden Hexacarbonylkomplexe. Aus ihnen wird in verschiedenen aliphatischen und aromatischen Lösungsmitteln entweder in der Siedehitze, durch Bestrahlung mit UV-Licht oder mikrowellenunterstützt²³⁴ der Zielkomplex hergestellt. Problematisch an dieser Reaktions-



Schema 35: Drei ausgewählte Möglichkeiten zur Darstellung heteroleptischer CO-Komplexe mit Metallen der Gruppe 6 in der Oxidationsstufe 0.

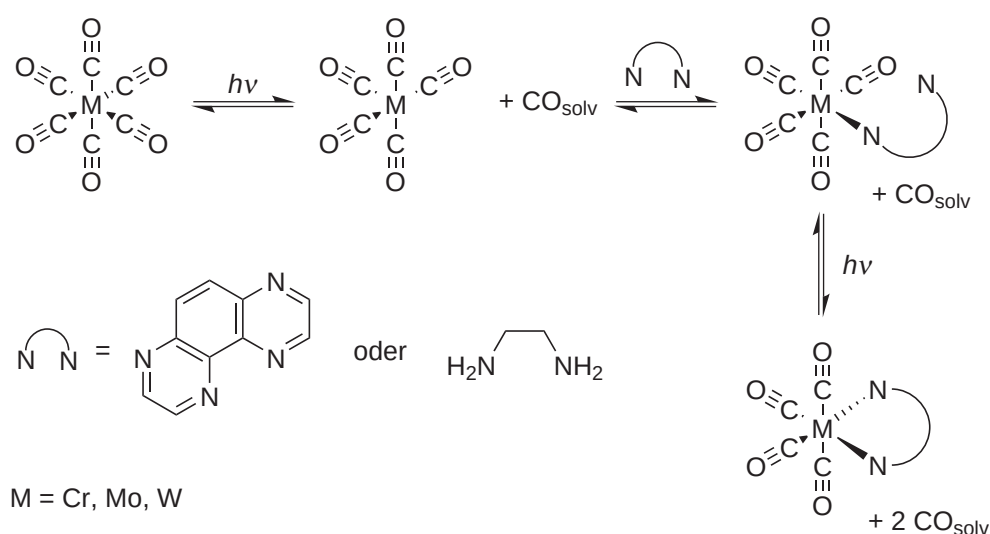
weise kann in Kombination mit einem Monosaccharidliganden die nötige hohe Reaktionstemperatur und im Falle von aromatischen Substituenten die UV-Bestrahlung sein. Außerdem besteht die Gefahr, daß der gebildete Komplex unter diesen Reaktionsbedingungen in der Reaktionslösung weiter reagiert und sich in der Folge Nebenprodukte bilden. Verwendet man Variante b treten diese Bedenken in den Hintergrund, da in der Regel niedrigere Temperaturen nötig sind, um die zwei *cis*-ständigen Nitrilliganden durch das Monosaccharid zu ersetzen. Problematisch hierbei ist, daß zum Beispiel eine reine Darstellung der Bis(acetonitril)-Vorstufe nicht ganz einfach ist.²³⁵ Besser ist hingegen die Verwendung des Reaktionspfades c, auf dem Norbornadien als zu substituierender Ligand verwendet wird. Eine Zweifachsubstitution mit diesem Liganden ist nicht möglich und die folgenden Substitutionen können unter sehr milden Reaktionsbedingungen durchgeführt werden.²³⁶

Die Wahl der Metallvorstufen fiel zunächst auf die Hexacarbonylverbindungen; zwar könnte, wie diskutiert, die benötigte Temperatur problematisch sein. Allerdings erweisen sich die Glucosederivate als überraschend temperaturstabil. Außerdem sind die Hexacarbonyle käuflich zu beziehen und müssen nicht selbst hergestellt werden. Desweiteren sind sie im Gegensatz zu den heteroleptischen Verbindungen luftstabil und können daher ohne zusätzlichen präparativen Aufwand verwendet und gelagert werden.

Im Gegensatz zu homoleptischen Carbonylkomplexen mit 17 Valenzelektronen wie zum Beispiel $[\text{V}(\text{CO})_6]$, bei denen Substitutionsreaktionen nach einem assoziativen Mechanismus verlaufen, geschieht dies bei den Verbindungen mit 18 Valenzelektronen nach dem deutlich langsamere-

ren dissoziativen Mechanismus.³⁴ Dieser ist für die hier betrachteten Hexacarbonylkomplexe in der Literatur bereits mehrfach untersucht worden.^{235,237,238} Nachgewiesen ist er unter anderem für das 1,4,5,8-Tetraazaphenanthrene (tap) und das Ethylendiamin (Schema 36).

Zunächst wird durch Bestrahlung mit UV-Licht ein angeregtes $[M(CO)_6]^{\ddagger}$ erzeugt, welches in der Folge ein CO abspaltet. Die freie Koordinationsstelle wird entweder von einem schwach koordinierenden Lösungsmittel (z. B. THF oder Pyridin) besetzt oder bleibt in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel (z. B. Cyclohexan) solange frei, bis das Teilchen entweder den neuen Liganden oder aber noch in Lösung befindliches CO_{solv} einfängt. Die Bildung des Pentacarbonylfragmentes findet demnach in einer Gleichgewichtsreaktion statt. Ein solches Gleichgewicht liegt auch zwischen dem Pentacarbonylfragment ohne und mit koordiniertem Chelatliganden vor. Letzteres kann durch optische Anregung eine Koordinationsstelle frei machen, um dann den Ringschluß zu vollziehen. Es kann auch sein, daß sich dieser Schritt in einer thermischen Umwandlung durch die Substitution eines CO-Liganden ohne optische Anregung vollzieht. Der Ringschluß wird im Falle des Molybdäns und des Wolframs als assoziativer Verlauf diskutiert.²³⁸ Begründet wird dies durch die verminderte sterische Hinderung bei den zwei schwereren Homologen, so daß eine Koordination des zweiten Donators des Chelatliganden gefolgt von der Abspaltung eines CO-Moleküls stattfinden kann. Der erste Schritt in der Reaktion geht, wie bereits gesagt, einen dissoziativen Weg. Man kann annehmen, daß bei thermischer Reaktionsführung ähnliche Mechanismen ihre Wirkung entfalten. Die vorhandenen Gleichgewichte können sich negativ auf die Reakti-



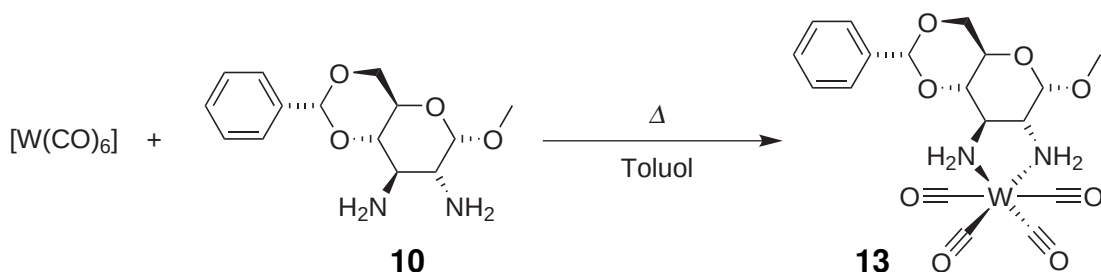
Schema 36: Der postulierte Mechanismus der CO-Substitution an Metallcarbonylkomplexen.^{235,237,238}

onsdauer auswirken. Unter Umständen kann nämlich eine deutlich verlängerte Reaktionsdauer die Bildung von Nebenprodukten ermöglichen. Günstig ist es daher, wenn der Chelatkomplex aus dem Reaktionsgemisch ausfällt, weil sich so alle Gleichgewichte auf die Produktseite verlagern. Ist dies nicht möglich, kann das freiwerdende CO aus der Reaktionslösung ausgetrieben werden. Dies geschieht entweder durch Erhitzen oder im Falle der UV-Bestrahlung durch Einleiten von gasförmigem Stickstoff. Natürlich können Erhitzen und Stickstoffeinleitung parallel betrieben werden, es sollten dann aber Vorkehrungen gegen übermäßigen Lösungsmittelverlust getroffen werden.

Während die Hexacarbonylkomplexe von Metallen der Gruppe 6 ebenso wie der Aminosucker **10** luftstabil sind, trifft dies bekannterweise auf Tetra- und Tricarbonylverbindungen aus dieser Gruppe nicht zu. Daher wurden alle im Folgenden besprochenen Reaktionen unter einer Stickstoffatmosphäre und sorgfältig getrockneten und entgasten Lösungsmitteln unter Verwendung der sogenannten „Schlenktechnik“^{239,240} durchgeführt.

3.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**13**)

Unter Abwägung der einzelnen, eben diskutierten Argumente wurde der erste Versuch, einen Tetracarbonylkomplex mit **10** als Liganden zu erhalten, ausgehend von Hexacarbonylwolfram(0) durchgeführt (Schema 37). Die Edukte wurden acht Stunden in absolutiertem Toluol unter Rückfluß in einer N₂-Atmosphäre erwärmt, wobei das Hexacarbonyl in einem 10%-igen Überschuß eingesetzt wurde. Die erst farblose Reaktionslösung verfärbte sich im Laufe der Reaktionsdauer langsam gelb. Nach der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur entfernt. Hierbei konnte ein Teil des überschüssigen Hexacarbonyls durch Sublimation abgetrennt werden; üblicherweise resublimierte es in der Arbeitskühlfalle knapp oberhalb des



Schema 37: Die Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-di-deoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)wolfram(0) ($[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$, **13**).

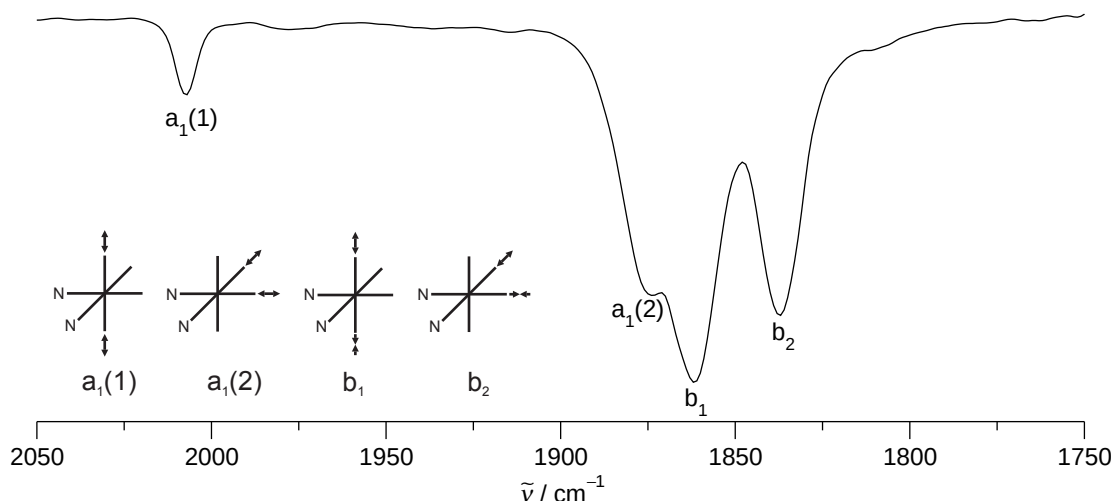


Abbildung 18: Das IR-Spektrum von Komplex **13** in C_6D_6 deutet auf eine Anordnung der CO-Liganden hin, die einer lokalen C_{2v} -Symmetrie entspricht.

gefrorenen Lösungsmittels als weißer kristalliner Feststoff. Im Reaktionsgefäß blieb ein überwiegend gelber Feststoff zurück, dessen gelbe Komponente sich mäßig in Et_2O löste. Da sich **10** sehr schlecht in Et_2O löst, wurde vermutet, daß der übriggebliebene — zum Teil karamelartig gefärbte — Feststoff unumgesetztes Monosaccharid sei, das auf diese Weise vom Produkt getrennt wurde. Durch Versetzen des Extraktes mit *n*-Hexan wurde ein gelber, flockiger Niederschlag erhalten und weiteres unumgesetztes $[W(CO)_6]$ blieb in Lösung zurück. Als entscheidend für eine erfolgreiche Synthese stellte sich heraus, daß diese Reaktion unter einem kontinuierlichen Stickstoffstrom durchgeführt werden mußte, was praktischerweise mit der in Abschnitt 6.2.1 (Seite 160) abgebildeten Apparatur durchgeführt wurde. Wesentlich hierbei war, daß der Gasstrom oberhalb des Rückflußkühlers stattfand, um den Lösungsmittelverlust so gering wie möglich zu halten. Das in der Reaktion freiwerdende CO verfügte nicht über genug Druck, um das Überdruckventil aus eigener Kraft zu passieren. Erst der Stickstoffstrom ermöglichte dies und spülte das CO-Gas aus der Apparatur. Reaktionen, die in einer verschlossenen Apparatur, ohne Gasstrom durchgeführt wurden, zeigten auch nach mehr als acht Stunden keinerlei Umsatz, ein Phänomen, daß in der Chemie der Carbonylkomplexe bekannt ist.

Das Infrarotspektrum des gelben Stoffes ist in Abbildung 18 gezeigt. Es weist eine Struktur auf, die typisch für oktaederähnliche Carbonylkomplexe ist, in denen vier CO-Liganden *cis* in einer lokalen C_{2v} -Symmetrie angeordnet sind. Diese lokale Symmetrie spricht für eine *cis*-Anordnung eines bidentaten Chelatliganden, der hier verwendet wurde. Die Zuordnung der

Schwingungsmoden erfolgte gemäß der Literatur:²⁴¹ Die a_1 -Moden bei $\tilde{\nu} = 2007\text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 1875\text{ cm}^{-1}$ kennzeichnen die symmetrischen Valenzschwingungen der CO-Gruppen in axialer und äquatorialer Position. Die asymmetrische Valenzschwingung der axialen Liganden (b_1) liegt bei $\tilde{\nu} = 1862\text{ cm}^{-1}$, die der äquatorialen Liganden (b_2) bei $\tilde{\nu} = 1837\text{ cm}^{-1}$. Dies spricht für die in Schema 37 angenommene oktaedrische Koordinationsgeometrie von **13**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 19 oben) erkennt man sofort das Signal des Benzylidenprotons H^7 , welches wieder deutlich exponiert steht. Die Abwesenheit weiterer Signale in der direkten Umgebung weist darauf hin, daß das Abtrennen von unumgesetztem **10** auf die beschriebene Weise sehr erfolgreich war. Im Vergleich mit dem ^1H -NMR-Spektrum des reinen Liganden (Abbildung 13, Seite 48) fallen insbesondere einige neue Signale im Bereich $2.7 > \delta > 1.5\text{ ppm}$ auf. Diese stammen von den Aminprotonen, die in Folge der Koordination an das Metall ihre magnetische Äquivalenz verlieren. Sie sind, zusammen mit dem IR-Spektrum, der deutliche Beweis, für die Koordination des Liganden. Durch den gebildeten 5-gliedrigen Metallacyclus sitzen jeweils zwei der N–H-Protonen in einer axialen und zwei in einer äquatorialen Position. Die genaue Zuordnung wird durch ein ^1H , ^1H -COSY-Spektrum ermöglicht, indem die Kopplungspartner der Protonen H^2 und H^3 ermittelt werden und anschließend gemäß der Karplus-Beziehung^{242,243} den N–H-Protonen mit zwei großen Kopplungskonstanten (geminale Kopplung mit jeweils dem zweiten, äquatorialen N–H-Proton und vicinale Kopplung mit dem näherungsweise antiperiplanar stehenden Protonen H^2 und H^3 im Ring des Monosaccharids) die axiale Position zugewiesen wird. Die Bestätigung, daß diese Signale durch N–H-Protonen hervorgerufen werden, findet man durch Betrachtung des ^1H , ^{13}C -korrelierten HSQC-NMR-Spektrums (Abbildung 20), da sie als einzige Signale keine Kreuzsignale im 2D-Bereich zeigen. Es ermöglicht die eindeutige Zuordnung der meisten Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Dieses zeigt im Bereich zwischen $214 > \delta > 203\text{ ppm}$ vier Resonanzsignale, die den Kohlenstoffatomen der CO-Liganden zugeordnet werden. (Im Vergleich:^{244–246} $\delta([\text{W}(\text{CO})_6]) \approx 192\text{ ppm}$). Die mit dem IR-Spektrum in Einklang stehende lokale C_{2v} -Symmetrie ließe vermuten, daß an dieser Stelle nur zwei Signale vorhanden sein sollten. Die Asymmetrie des Kohlenhydratligenanden wirkt jedoch auch auf die CO-Gruppen und sorgt für ihre magnetische Inäquivalenz. Die genaue Zuordnung der einzelnen Resonanzsignale wird durch NMR-Experimente an diesem Komplex nicht gelingen, dennoch ist eine Zuordnung nach axialen und äquatorialen CO-Gruppen gemäß der Literatur möglich. Sie basiert auf dem Trend, daß Carbonylgruppen in äquatorialer Position (in *trans*-Stellung zum Heteroliganden) generell stärker entschirmt sind und somit ihr Resonanzsignal bei tieferem Feld aufweisen als axiale CO-Gruppen

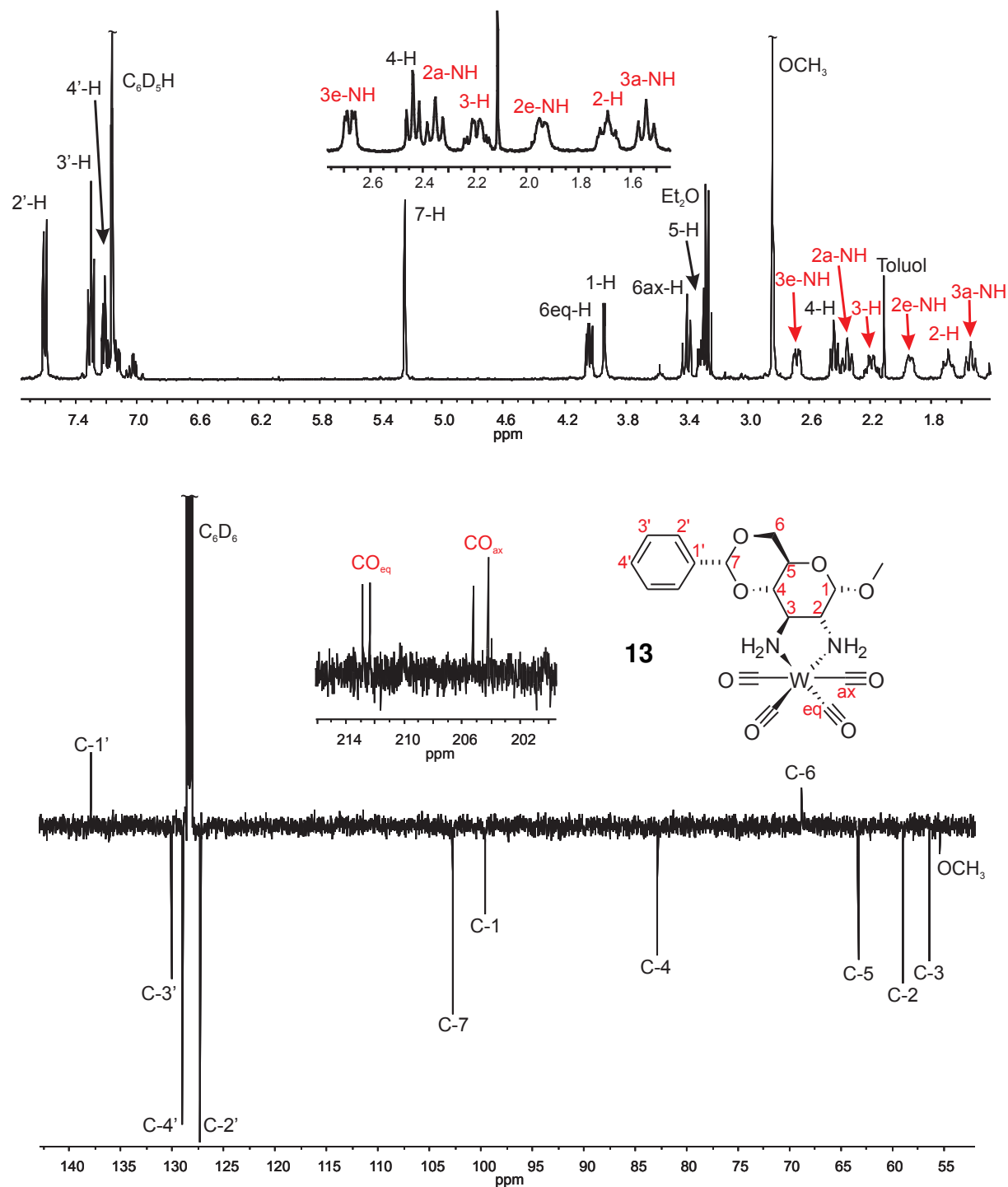


Abbildung 19: Das 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von $(OC-6-33)$ -(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)wolfram(0) ($[W(\alpha MeBdAG)(CO)_4]$, **13**) gesättigt in C_6D_6 . Man beachte die Aufspaltung der ^{13}C -Resonanzsignale der Carbonylkohlenstoffatome und die Aufspaltung der NH-Protonen. Beide Effekte sind direkte Folge der Komplexbildung.

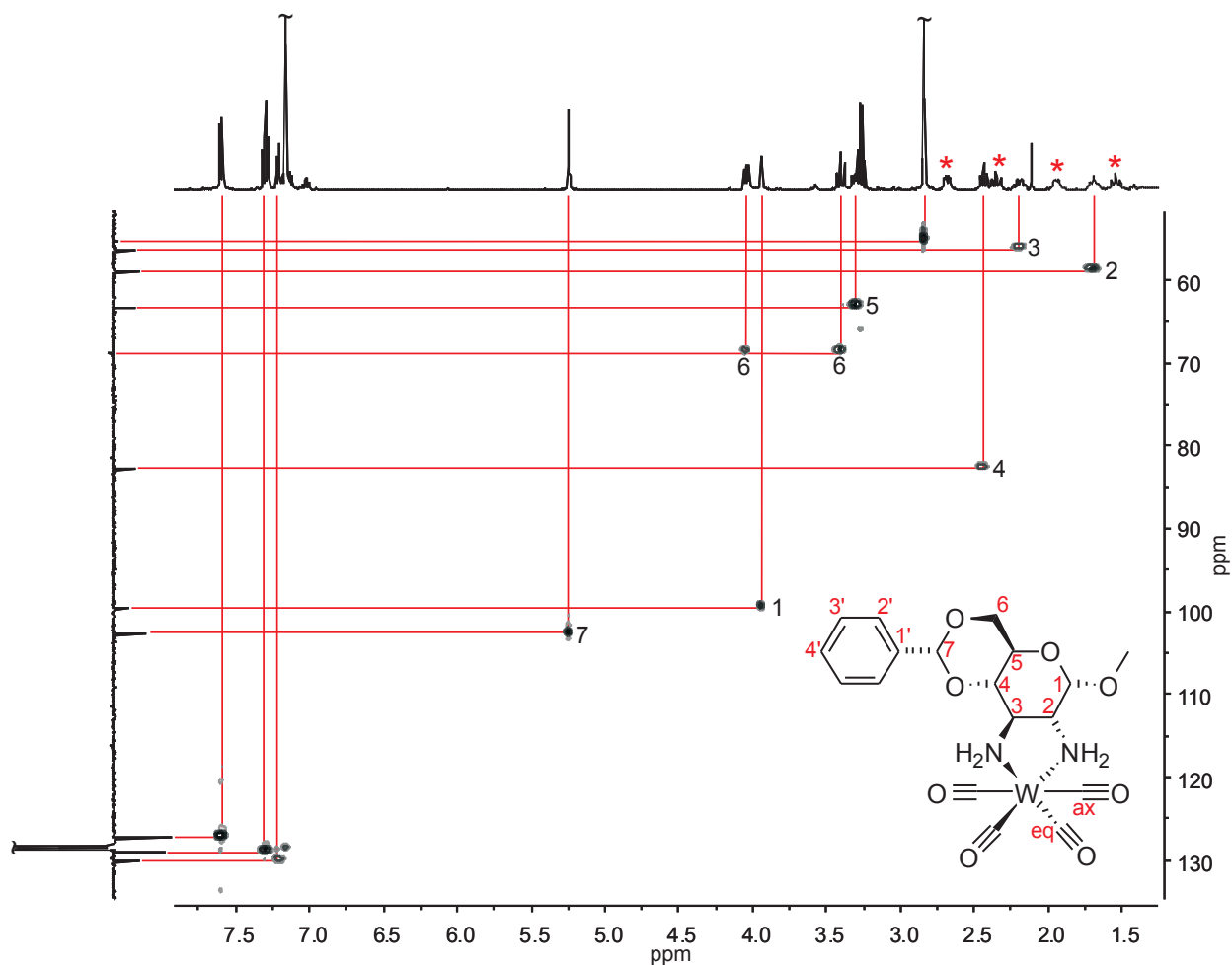


Abbildung 20: Das HSQC-NMR-Spektrum von $[W(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**13**) gesättigt in C_6D_6 . Die roten Sterne markieren die Aminprotonen, die natürlich keinen Kreuzpeak mit einem Kohlenstoff aufweisen.

(*cis*-Stellung).^{247,248} Da die äquatorialen Kohlenstoffatome nicht mit den *trans*-ständigen Stickstoffatomen um die Elektronendichte der π -Rückbindung konkurrieren, steht in den Metallorbitalen entsprechender Symmetrie mehr Elektronendichte für eine Rückbindung zu den äquatorialen CO-Liganden zur Verfügung als für die axialen CO-Liganden. Ein ähnlicher Trend findet sich auch bei homoleptischen mehrkernigen Rhodiumcarbonylkomplexen; ist mehr Elektronendichte (Ladung) auf den Metallzentren lokalisiert, werden die Carbonylkohlenstoffatome stärker entschirmt und liefern Resonanzsignale, die zum tiefen Feld verschoben werden.^{249–251}

Abbildung 21 visualisiert die Veränderung, welche der Ligand durch die Koordination an das Wolframatom erfahren hat. In einem ersten qualitativen Blick erkennt man, dass die Größe des CIS von der Entfernung zwischen betrachtetem Proton und dem Metallzentrum abhängig ist (Ta-

Tabelle 4: Die durch Koordination von **10** in **13** induzierte Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{13}) - \delta(\mathbf{10})$) in C_6D_6 .

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	-0.37	$H^{2'\dagger}$	0.03	$N^2-H^{ax\ddagger}$	1.22
H^2	-0.74	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	0.14	$N^2-H^{eq\ddagger}$	0.81
H^3	-0.73	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	0.05	$N^3-H^{ax\ddagger}$	0.41
H^4	-0.67			$N^3-H^{eq\ddagger}$	1.55
H^5	-0.50	H^7	-0.06		
H^{6ax}	-0.09	OCH_3	-0.13		
H^{6eq}	-0.09				

† Mittelpunkt des Multipletts. ‡ Mehrere Signale unter einem.

belle 4). Die Protonen im Pyranosering, im 1,3-Dioxanring und die Methylgruppe erfahren eine Hochfeldverschiebung, während die aromatischen Protonen und die N–H-Protonen in die entgegengesetzte Richtung verschoben werden. Die Protonen der Ethylendiamineinheit, besonders die N–H-Protonen, weisen den größten Betrag der Verschiebung auf, da sie sich in unmittelbarer Nähe zum Metallzentrum befinden. Die aromatischen Protonen sowie diejenigen im Dioxanring erfahren deutlich kleinere Verschiebungen und werden offensichtlich weniger stark beeinflusst. Dies hat zu Folge, daß H^1 und H^{6eq} sowie H^5 und H^{6ax} durch die Koordination die Reihenfolge ändern. Von **13** konnten auch Einkristalle erhalten werden, die damit ermittelte Struktur wird in Abschnitt 3.2.6 diskutiert. Die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 behandelt.

3.2.4 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**11**)

Die Darstellung mit dem leichtesten Homologen der Gruppe 6 der Verbindung **11** erfolgte unter ähnlichen Voraussetzungen wie die des Komplexes **13**. Gemäß Schema 38 wurden 1.5 Äquivalente Hexacarbonylchrom(0) mit einem Äquivalent **10** für exakt 3.5 Stunden erwärmt. Auch bei dieser Reaktion mußte die Gasphase über der sich langsam gelb verfärbenden Reaktionslösung kontinuierlich durch einen Stickstoffstrom erneuert werden, um die Reaktion überhaupt zu ermöglichen. Der Verlauf der Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt (Abbildung 22). Be-

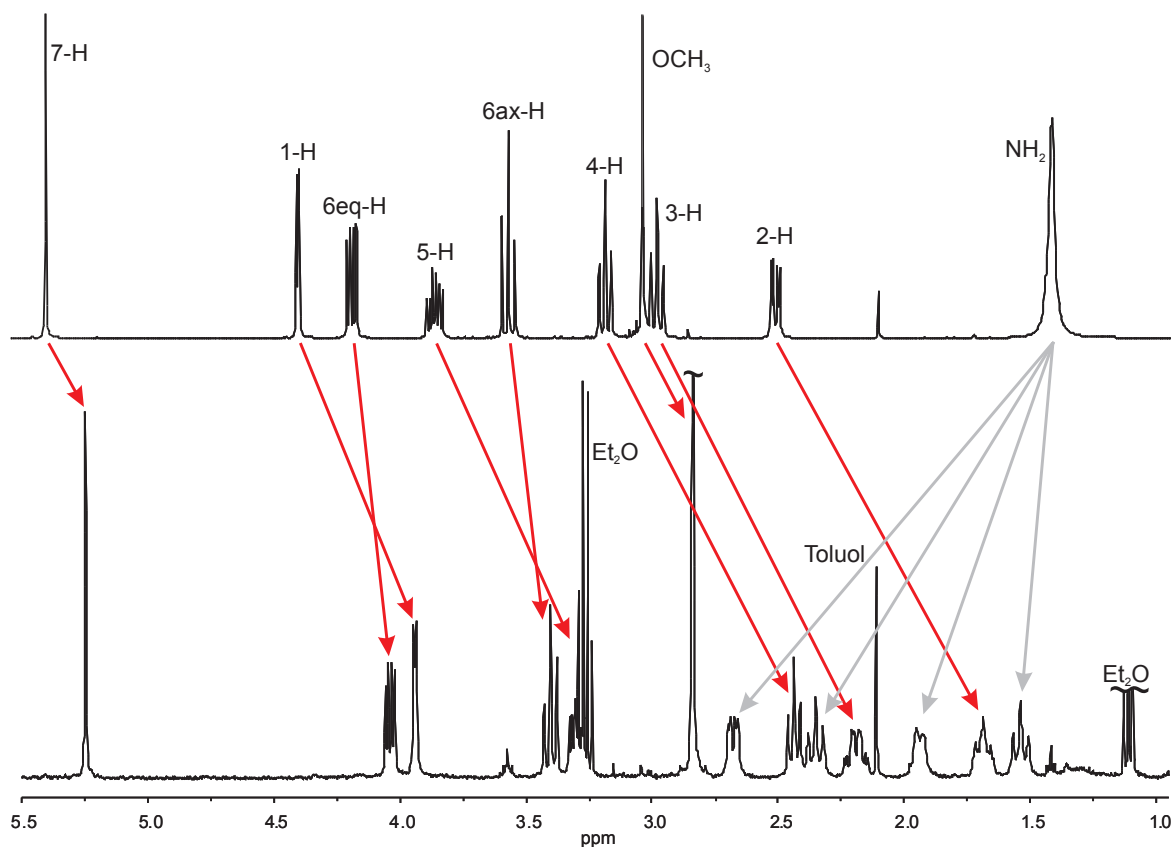
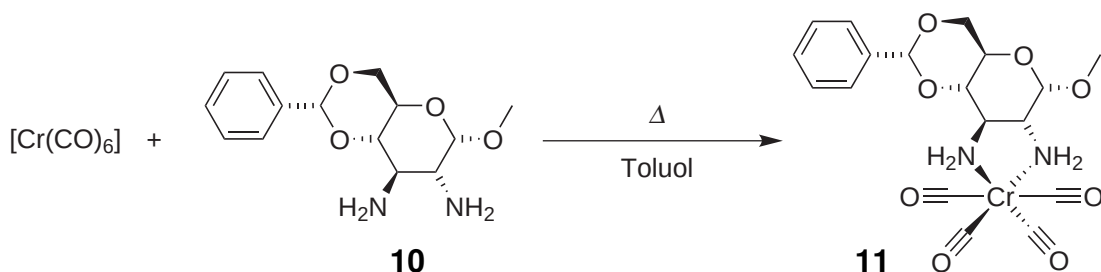


Abbildung 21: Durch die Koordination an das Wolframatom erfahren die Resonanzsignale des Liganden eine zum Teil recht deutliche Verschiebung (^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6).

reits nach einer Stunde findet man neben dem Signal des $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ bei 1963 cm^{-1} (E) die vier Schwingungsmoden (P), die auch beim Wolframkomplex **13** vorhanden sind. Nach 3.5 Stunden sind diese sehr gut ausgeprägt und in der Abbildung durch den Stern markiert. Nach einer weiteren Stunde Reaktionszeit beginnt die Bildung eines Nebenproduktes (N), zunächst als Schulter



Schema 38: Die Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-di-deoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)chrom(0) ($[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$, **11**) in siedendem Toluol.

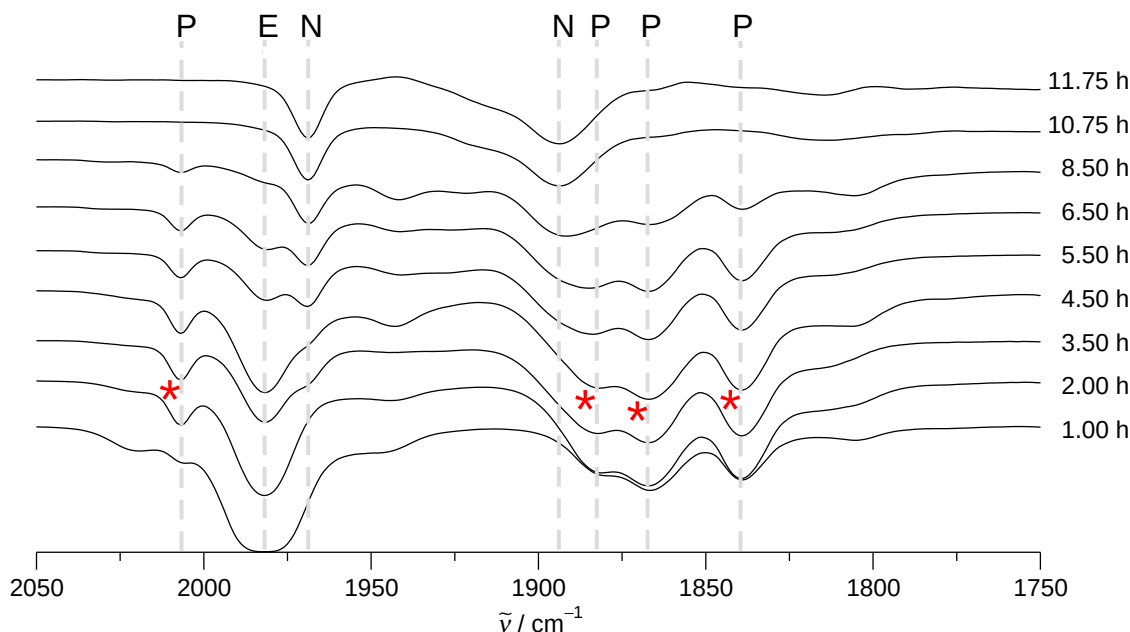


Abbildung 22: Der Reaktionsverlauf der Bildung von **11** in Toluol sowie die Zersetzung des Produktes wurde mittels Infrarotspektroskopie verfolgt.

des Hexacarbonylsignals (E). Selbiges nimmt im Verlauf der Reaktion weiter ab und verschwindet bald. Man kann annehmen, daß durch das vermehrt vorliegende Hexacarbonyl ein leichter Überschuß an Kohlenstoffmonoxid im Reaktionsmedium vorhanden ist, was vermutlich die Bildung des Nebenproduktes inhibiert. Denn im weiteren Verlauf (nach dem Verschwinden des Produktsignales) nehmen auch die Signale des Tetracarbonyls **11** ab. Das sich zum Schluß bildende Produkt (N) weist eine Signalform auf, die auf eine lokale C_{3v} -Symmetrie schließen läßt, so daß vermutlich drei *facial* angeordnete CO-Liganden vorhanden sind. Diese vermutete Tricarbonylspezies wurde zunächst nicht näher untersucht. Das IR-Spektrum vom Produkt **11** in Et₂O (Abbildung 23) bestätigt, daß die CO-Liganden entsprechend einer lokalen C_{2v} -Symmetrie angeordnet sind.

Die NMR-Spektren wurden aus Löslichkeitsgründen nicht in C₆D₆, sondern in CD₂Cl₂ aufgenommen (Abbildung 24). Im Gegensatz zum Wolframkomplex **13** vertauschen im Chromkomplex **11** H^1 und H^{6eq} ihre Positionen nicht. Die Zuordnung der durch die Koordination aufgespaltenen Resonanzsignale der Aminogruppe gelingt wieder durch Anwendung der Karplus-Beziehung und des Ausschlußprinzips. Auch sie erfahren zum Teil deutliche Verschiebungen in Richtung tiefen Feldes, die in etwa denen im Wolfram-Komplex **13** entsprechen. Die Verschiebungsdifferenzen (Tabelle 5) der Protonen H^2 und H^3 der Ethylendiamineinheit sowie der weite-

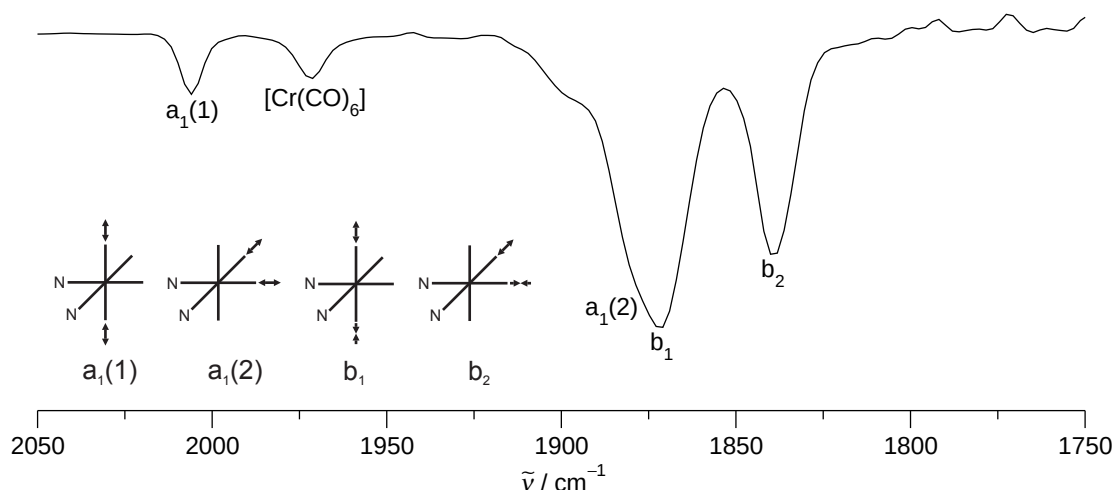


Abbildung 23: Das IR-Spektrum von Komplex **11** in Et₂O entspricht dem des Wolframkomplexes **13** und deutet ebenfalls auf eine lokale C_{2v} -Symmetrie. Zusätzlich findet man noch etwas [Cr(CO)₆] bei 1972 cm⁻¹.

ren Protonen im Zuckergerüst sind allerdings deutlich weniger ausgeprägt als die im schwereren Homologen und verschieben uneinheitlich zum Teil in Richtung tiefen Feldes (H^2 , H^3 und H^5), zum Teil in Richtung hohen Feldes (H^1 , H^4 und H^6) oder auch gar nicht (H^7).

Verbindung **11** konnte in einer alternativen Darstellung erhalten werden. Dazu wurde der Ligand **10** mit (luftempfindlichen) Tetracarbonyl- η^4 -norbornadienchrom(0) anstelle des Hexa-

Tabelle 5: Die durch Koordination von **10** in **11** induzierte Verschiebung der ¹H-Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{11}) - \delta(\mathbf{10})$) in CD₂Cl₂.

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	0.16	$H^{2'\dagger}$	-0.02	$N^2-H^{ax\dagger}$	1.19
$H^{2\dagger}$	-0.20	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	0.01	$N^2-H^{eq\dagger}$	0.90
H^3	-0.26	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	-0.09	$N^3-H^{ax\dagger}$	0.47
H^4	0.03			$N^3-H^{eq\dagger}$	1.55
$H^{5\dagger}$	-0.15	H^7	0.00		
H^{6ax}	0.02	OCH ₃	0.04		
H^{6eq}	0.05				

[†]Mittelpunkt des Multipletts. [‡]Mehrere Signale unter einem.

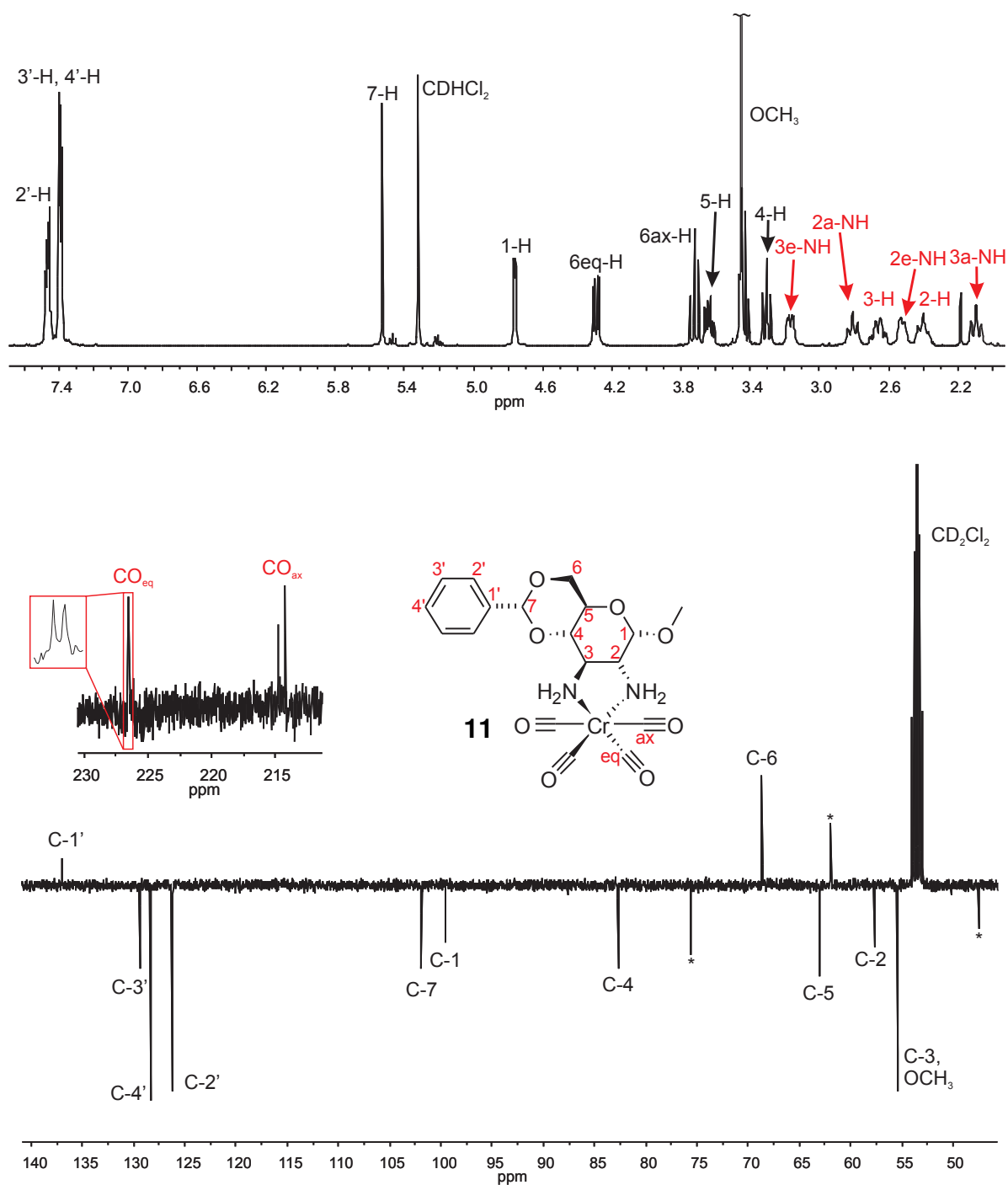
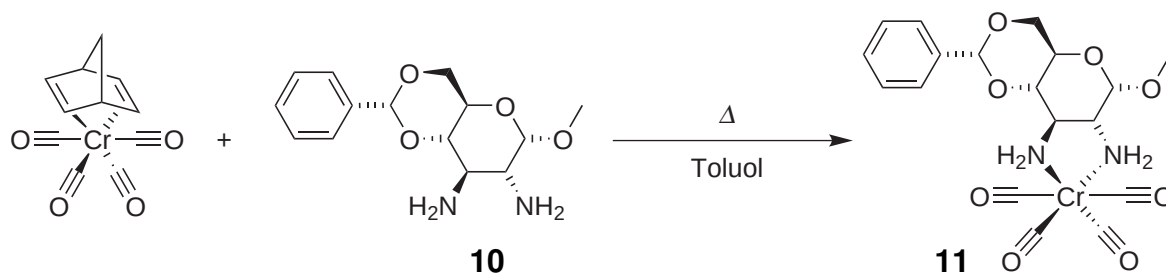


Abbildung 24: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)chrom(0) ([Cr(α MeBdAG)(CO)₄], **11**) gesättigt in CD_2Cl_2 . Die zusätzlichen Signale (*) im unteren Spektrum werden durch überschüssiges [Cr(C₇H₈)(CO)₄] hervorgerufen,²⁴⁶ deren Resonanzsignale der entsprechenden CO-Liganden aufgrund zu geringer Konzentration nicht detektiert wurden.



Schema 39: Die Darstellung von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ ist auch durch Umsetzung des Liganden **10** in absolutiertem Toluol bei $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ möglich.

carbonyls umgesetzt (Schema 39). Die Reaktion lief bei Raumtemperatur sehr langsam. Durch anschließendes Erwärmen auf $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$ konnte innerhalb von zwei Tagen ein vollständiger Umsatz erreicht werden. Die ursprüngliche Präparation ermöglichte dies in erheblich kürzerer Zeit (3.5 Stunden) und ausgehend von luftunempfindlichen Substanzen in einer Ausbeute von 85%. Von **11** konnten auch Einkristalle erhalten werden. Die daraus ermittelte Struktur wird in Abschnitt 3.2.6 diskutiert, die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 besprochen.

3.2.5 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**12**)

Im Gegensatz zu den vorhergegangenen Synthesen erforderte die Darstellung des Molybdänkomplexes **12** eine signifikante Überarbeitung der Reaktionsparameter. Bekanntermaßen ist das Hexacarbonylmolybdän(0) der reaktionsfreudigste Vertreter der Carbonylkomplexe der Gruppe 6 Metalle und gibt bereits bei geringer Temperaturerhöhung bereitwillig einen Teil seiner CO-Liganden ab. Diese CO-Abspaltung kann durch Anwesenheit geeigneter (Chelat-)Liganden noch unterstützt werden. Daher wurde zuerst versucht, die Reaktion zwischen Hexacarbonylmolybdän(0) und Ligand **10** bei erhöhter Temperatur ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$) in absolutiertem Toluol durchzuführen. Nach einer halben Stunde konnte im Infrarotspektrum kein Umsatz nachgewiesen werden. Eine Temperaturerhöhung auf $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$ führte zu einer schwach gelben Reaktionslösung, die aber ebenfalls im Infrarotspektrum keine Produktbildung anzeigte. Erst eine weitere Erhöhung der Temperatur zum Siedepunkt ($T_{\text{kp}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$) und eine Reaktionsdauer von länger als 30 Minuten führten zu einer Bildung von Produkt und weiteren Nebenprodukten (Abbildung 25). Die Isolierung des Produktes gelang nicht auf die bereits beschriebene Weise, so daß die Reaktionsbedingungen weiter optimiert werden mußten.

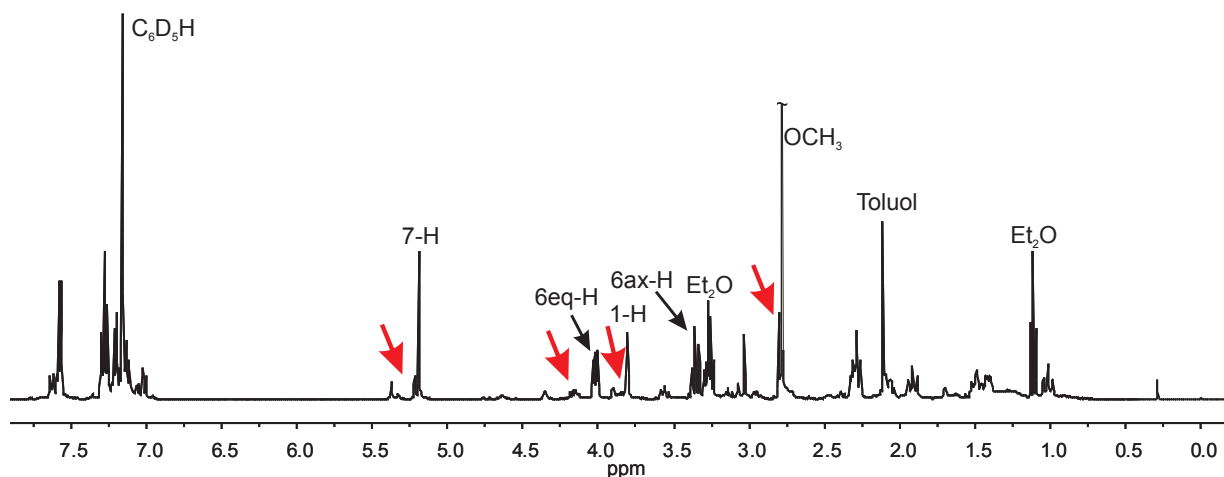
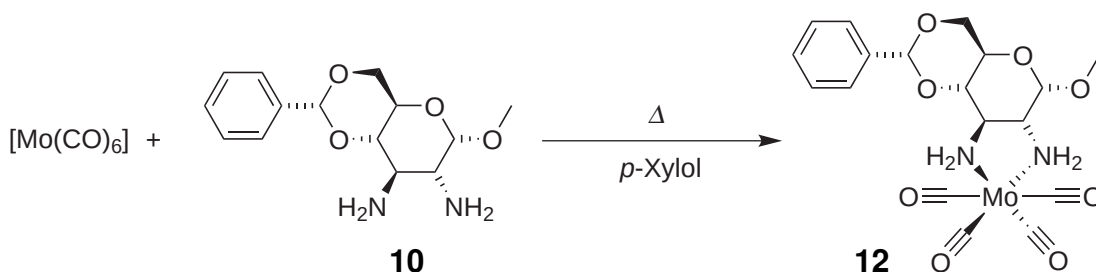


Abbildung 25: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6) eines Syntheseversuchs von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**12**) nach Aufarbeitung gemäß der erfolgreichen Prozeduren von **13** und **11**. Die Nebenprodukte, an gut sichtbaren Stellen durch rote Pfeile hervorgehoben, konnten so nicht abgetrennt werden.

Es wurde vermutet, daß die Nebenprodukte durch Zersetzung bzw. Umsetzung des Produktes zu Komplexen mit geringerer Anzahl CO-Liganden entstehen. Demnach sollte das Produkt nach möglichst kurzer Zeit aus dem reaktionsfähigen Zustand gebracht werden. Bessere Ausbeuten sollten während dieser kurzen Reaktionsdauer durch höhere Temperaturen erreicht werden. Dies wurde durch Verwendung von *p*-Xylol ($T_{\text{Kp}} = 138\text{ }^\circ\text{C}$) erreicht. Indem gasförmiger Stickstoff durch siedende Reaktionslösung geleitet wurde (Apparatur in Abschnitt 6.2.2 auf Seite 162), konnte in einigen Versuchen die Reaktionsdauer für eine quantitative Reaktion auf beeindruckende 3.5 Minuten begrenzt werden. Diese kurze Reaktionsdauer konnte nur durch ein auf $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ vorgeheiztes Ölbad erreicht werden, welches die Reaktionslösung sehr schnell (typischerweise in



Schema 40: Die Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-di-deoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)molybdän(0) ($[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$, **12**).

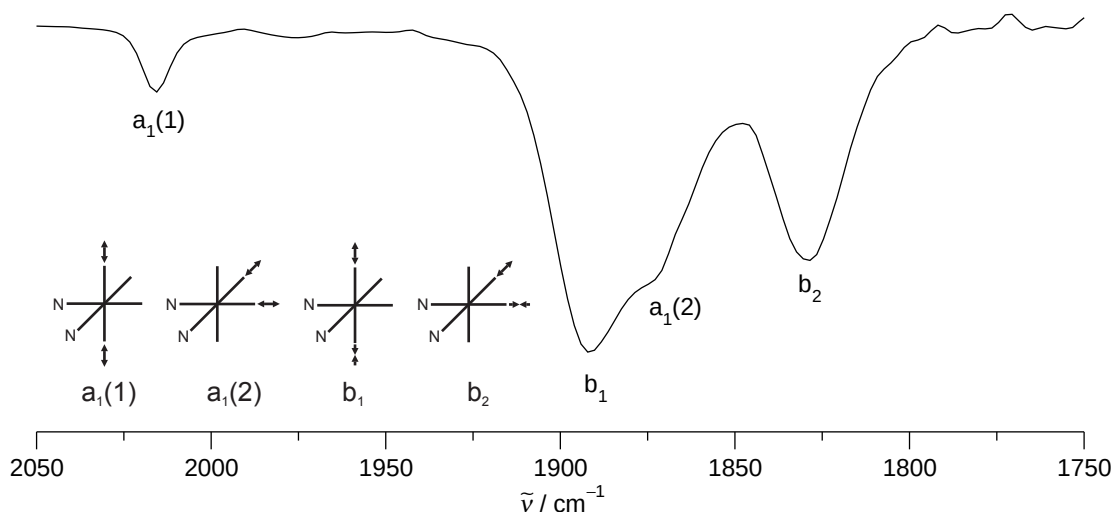


Abbildung 26: Das IR-Spektrum von Komplex **12** in CH_2Cl_2 deutet auf eine Anordnung der CO-Liganden hin, die einer lokalen C_{2v} -Symmetrie entspricht.

10 – 15 Sekunden) zum Rückfluß brachte. Im Gegenzug mußten die Reaktionslösung nach vollzogener Reaktion mit einem Wasserbad in kürzester Zeit auf Raumtemperatur gebracht und der stetige Stickstoffstrom schnell unterbrochen werden. Die Stöchiometrie der in Schema 40 abgebildeten Reaktion wurde so gewählt, daß der Ligand **10** mit 1.5 Äquivalenten des Hexacarbonylmolybdäns reagierte. Zur Aufarbeitung wurden lediglich das Lösungsmittel und überschüssiges Hexacarbonyl im Ölpumpenvakuum entfernt. Diese Parameter unterstreichen die Richtigkeit der zuvor getätigten Annahmen bezüglich der Bildung von Neben- oder Folgeprodukten.

Das IR-Spektrum in Abbildung 26 wurde in CH_2Cl_2 vermessen und bestätigt, daß es sich wieder um einen Tetracarbonylkomplex handelt, da die lokale C_{2v} -Symmetrie, die man für eine oktaedrische Koordinationsgeometrie mit vier CO-Gruppen erwartet, wiedergegeben wird. Die Zuordnung der Schwingungsmoden erfolgte analog der des Wolframkomplexes **13**.

Das ^1H -NMR-Spektrum wurde wie das des Wolframkomplexes **13** in C_6D_6 vermessen (Abbildung 27, oben). Es zeigt die gleichen durch die Koordination hervorgerufenen Effekte, nämlich daß H^1 und H^{6eq} sowie H^5 und H^{6ax} ihre Positionen tauschen. Auch wird das Signal der Amino-Gruppe wieder aufgespalten, allerdings fallen die resultierenden Signale mit denen einiger Protonen des Pyranoserings zusammen. Dennoch ist — in Anlehnung an die zuvor behandelten Verbindungen — über die Signalforn eine Zuordnung der Orientierung, welche die Aminprotonen im Metallacyclus einnehmen, möglich. Die durch die Koordination verursachten Veränderungen in den chemischen Verschiebungen (CIS) sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die Zahlen verdeutli-

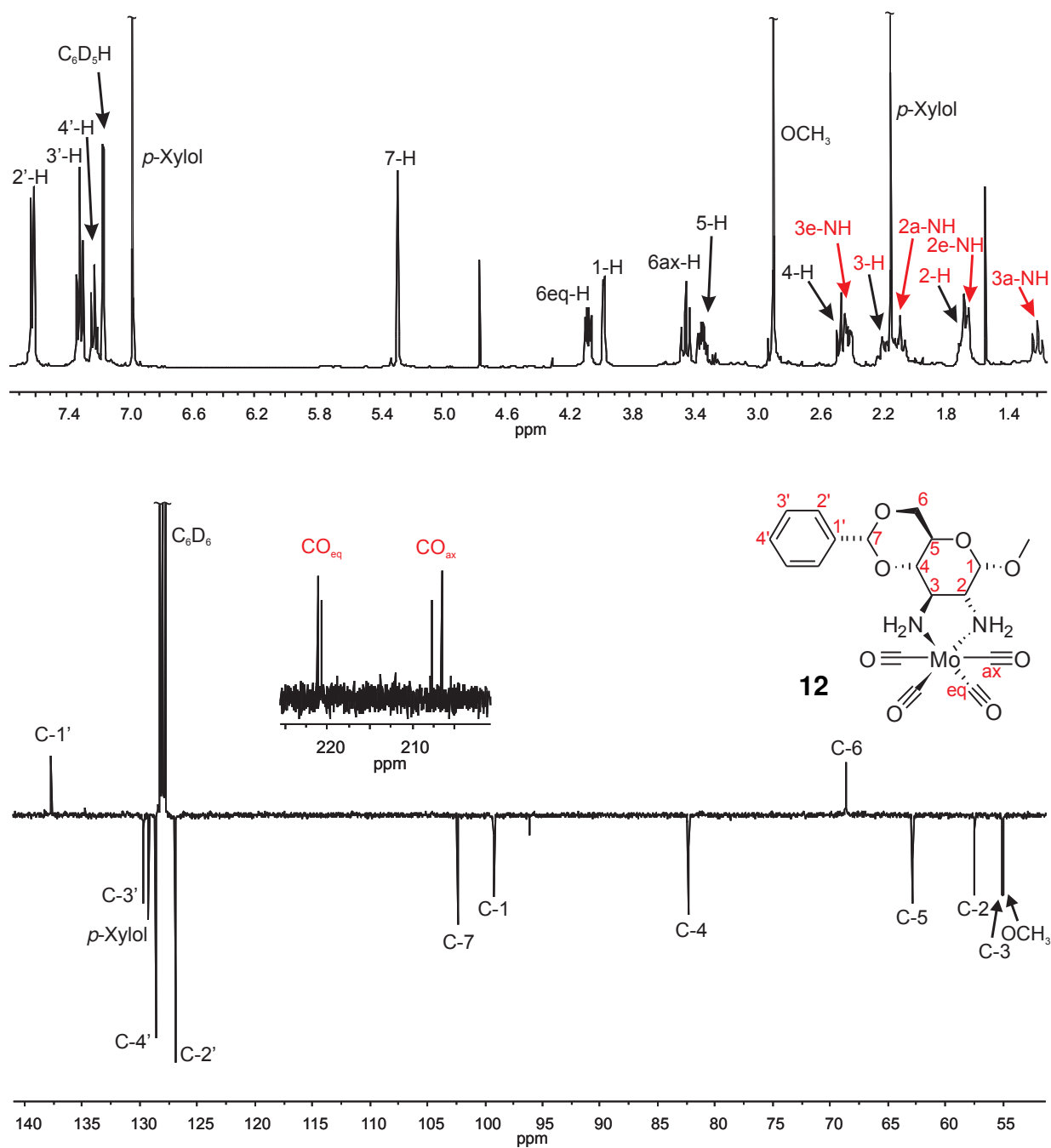


Abbildung 27: Das 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)molybdän(0) ([Mo(α MeBdAG)(CO)₄], **12**) gesättigt in C_6D_6 .

Tabelle 6: Die durch Koordination von **10** in **12** induzierte Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{12}) - \delta(\mathbf{10})$) in C_6D_6 .

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	-0.34	$H^{2'\dagger}$	0.04	$N^2-H^{ax\dagger,\ddagger}$	0.93
$H^{2\dagger,\ddagger}$	-0.77	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	0.15	$N^2-H^{eq\dagger,\ddagger}$	0.53
$H^{3\dagger,\ddagger}$	-0.76	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	0.06	$N^3-H^{ax\ddagger}$	0.07
$H^{4\dagger,\ddagger}$	-0.66			$N^3-H^{eq\dagger,\ddagger}$	1.27
$H^{5\dagger}$	-0.46	H^7	-0.03		
H^{6ax}	-0.05	OCH_3	-0.08		
H^{6eq}	-0.05				

† Mittelpunkt des Multipletts. ‡ Mehrere Signale unter einem.

chen, daß die Signale der Protonen am Kohlenhydratgerüst allesamt eine Hochfeldverschiebung erfahren, die der aromatischen Protonen sowie der Aminprotonen werden in entgegengesetzte Richtung verschoben. Die Stärke des Effektes hängt von der Entfernung zum Metallzentrum ab, so daß die Aminprotonen (mit Ausnahme von N^3-H^{ax}), gefolgt von den Protonen H^2 und H^3 am deutlichsten beeinflusst werden (Tabelle 4). ^{13}C -Resonanzsignale der CO-Gruppen (Abbildung 27, unten) deuten wieder auf vier magnetisch inäquivalente Kohlenstoffatome hin, die eine Tieffeldverschiebung erfahren haben (im Vergleich: $^{244-246} \delta([\text{Mo}(\text{CO})_6]) \approx 204 \text{ ppm}$). Die IR- und NMR-Spektren zeigen, daß durch die gewählte Vorgehensweise im Prinzip keine unerwünschten Produkte, mit Ausnahme von Lösungsmitteln, enthalten sind.

Auch von **12** konnten Einkristalle erhalten werden. Damit erhaltene Strukturdaten werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 besprochen.

Abbildung 25 erweckte Interesse an der Frage, welche weiteren Produkte bei der Reaktion entstanden sein könnten. Da längere Reaktionszeiten vermutlich die Bildung unerwünschter Produkte fördern, wurde zunächst die 3.5 Minuten dauernde Reaktion zur Bildung von **12** durchgeführt und das Produkt im Infrarotspektrum charakterisiert. Anschließend wurde weitere 23.5 Minuten unter Rückfluß und Einleiten von gasförmigem Stickstoff erwärmt. Das Infrarotspektrum in Abbildung 28a dokumentiert dies dadurch, daß die Signalform der Doppelbande im mittleren

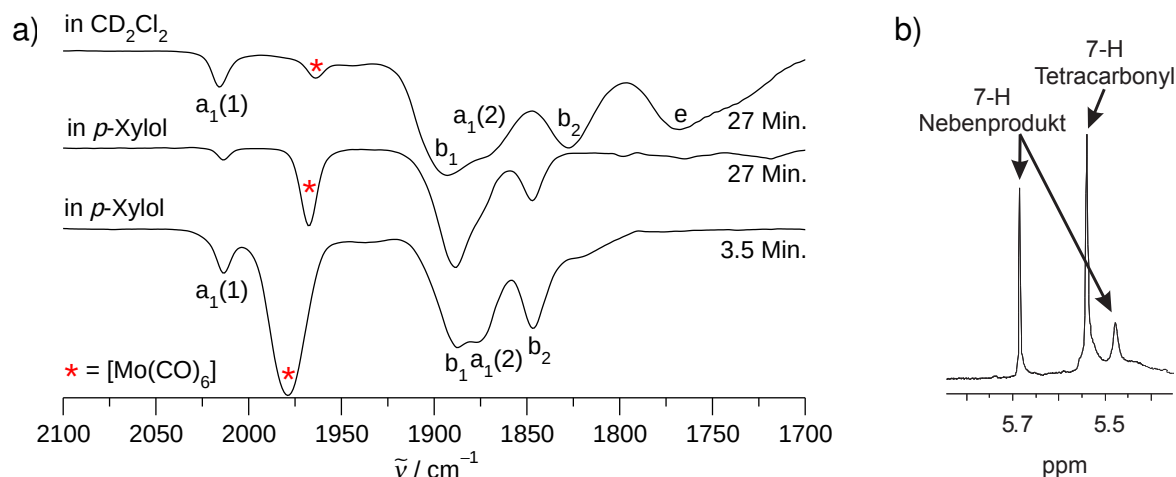


Abbildung 28: Der Komplex **12** nach 3.5 Minuten und nach weiteren 23.5 Minuten. IR-Spektrum (a) und ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2 , b) dokumentieren die Zersetzung. Bemerkenswert ist, daß die hier als „e“ bezeichnete Bande in p -Xylol nicht sichtbar ist. Erst in CD_2Cl_2 wird sie sichtbar.

Spektrum weniger stark strukturiert ist, was durch eine geringere Konzentration bei gleichbleibender Schichtdicke hervorgerufen wird. Nebenprodukte sind hier nicht sichtbar, wohl aber im ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 28b). Erst durch die Behandlung mit dem absolutierten CD_2Cl_2 (zur Präparation der NMR-Probe) wird eine Bande sichtbar (Abbildung 28a, oben), die als e-Bande gedeutet werden kann. Dies würde für eine Verbindung sprechen, deren CO-Liganden in *facialer* Anordnung (lokale C_{3v} -Symmetrie) vorliegen, die auch für den Chromkomplex **11** (Abbildung 22) vermutet wurde. In anderen Experimenten wurde allerdings beobachtet, daß (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) in CH_2Cl_2 teilweise oxidiert und das dadurch freiwerdende CO-Gas von Tricarbonylfragmenten eingefangen wird und sich so das Hexacarbonyl bildet. Fraglich ist, ob dies hier auch geschieht; die Schwingungsmoden des Hexacarbonyls wird hierbei nicht hilfreich sein, da beim Entfernen des p -Xylols im Zuge der Präparation der NMR-Probe mit Sicherheit einiges davon aus der Probe heraus sublimiert wurde. Eine weitere mögliche Erklärung wäre, daß die potentielle Tricarbonylverbindung in p -Xylol bei Raumtemperatur schlecht löslich ist und deshalb nicht quantitativ in die IR-Küvette überführt werden konnte. Die Löslichkeit in CH_2Cl_2 könnte besser sein, so daß eine Vermessung in dem Lösungsmittel möglich ist.

Versuche, durch Entfernen überschüssigen Hexacarbonyls nach Bildung des Tetracarbonyls und Verlängerung der Reaktionsdauer das Nebenprodukt zu isolieren, waren nicht erfolgreich, da

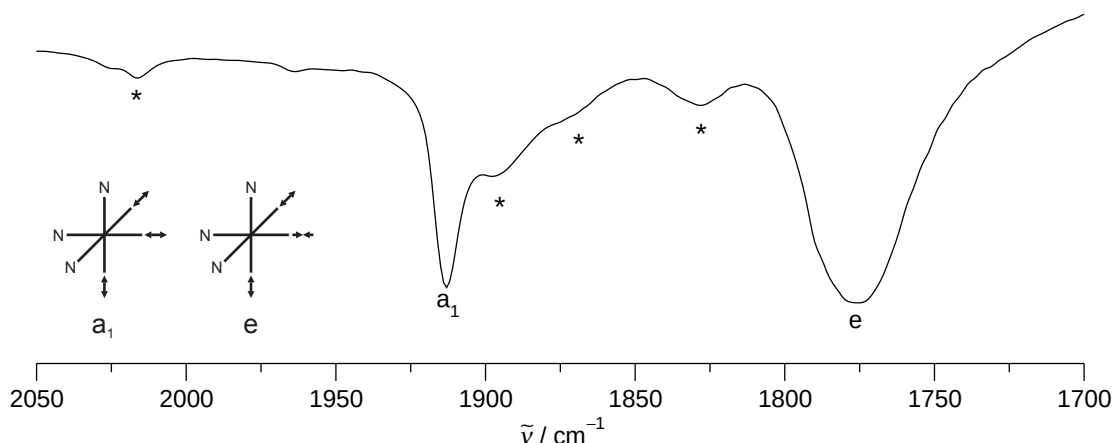
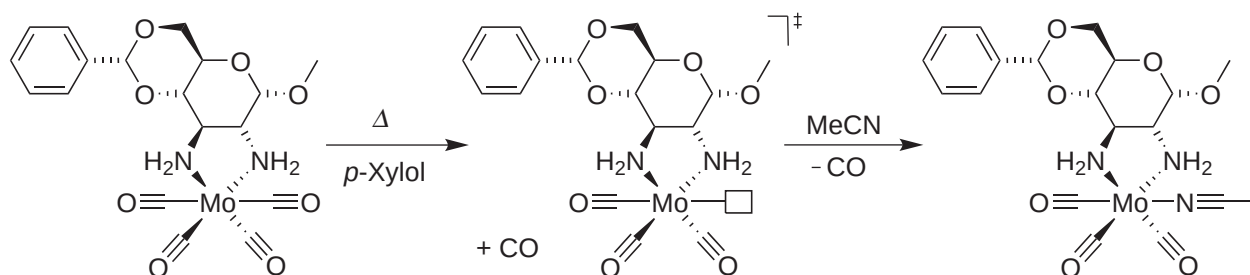


Abbildung 29: Das IR-Spektrum in CH_2Cl_2 zeigt die Schwingungsmoden des abgefangenen Tricarbonylkomplexes in dem die CO *facial* angeordnet sind (lokale C_{3v} -Symmetrie, Zuordnung in Analogie zu den Tris(acetonitril)-Komplexen²³³). Die Sterne (*) markieren die Moden des noch vorhandenen Komplexes **12**.

das vermutete Tricarbonyl in den verwendeten nicht koordinierenden Lösungsmitteln als hoch reaktive 16 Valenzelektronenspezies vorliegen müßte. Einzig das Abfangen der vermuteten Spezies durch Zugabe von Acetonitril (Schema 41) in einer 2.5 stündigen Reaktion führte zum Erhalt eines IR-Spektrums in dem die erwartete lokale C_{3v} -Symmetrie der *facial* angeordneten CO-Liganden nachgewiesen werden konnte (Abbildung 29). Das Spektrum belegt, daß wie erwartet nur einer der axialen Liganden der Substitution unterliegt, da ansonsten andere Signalformen erwartet würden. Im Falle einer *meridionalen* Anordnung durch äquatoriale Substitution würden drei Moden erwartet (C_{2v} ; $2a_1 + b_1$). Bei einer hypothetischen diaxialen Substitution erhielte man wieder eine lokale C_{2v} -Symmetrie mit zwei Moden gleicher Intensität ($a_1 + b_1$).²⁴¹



Schema 41: Die vermutete reaktive 16 Valenzelektronenspezies mit drei CO-Liganden läßt sich durch Koordination von Acetonitril stabilisieren. Erwähnenswert ist, daß nur einer der beiden axialen CO-Liganden abgespalten werden kann.

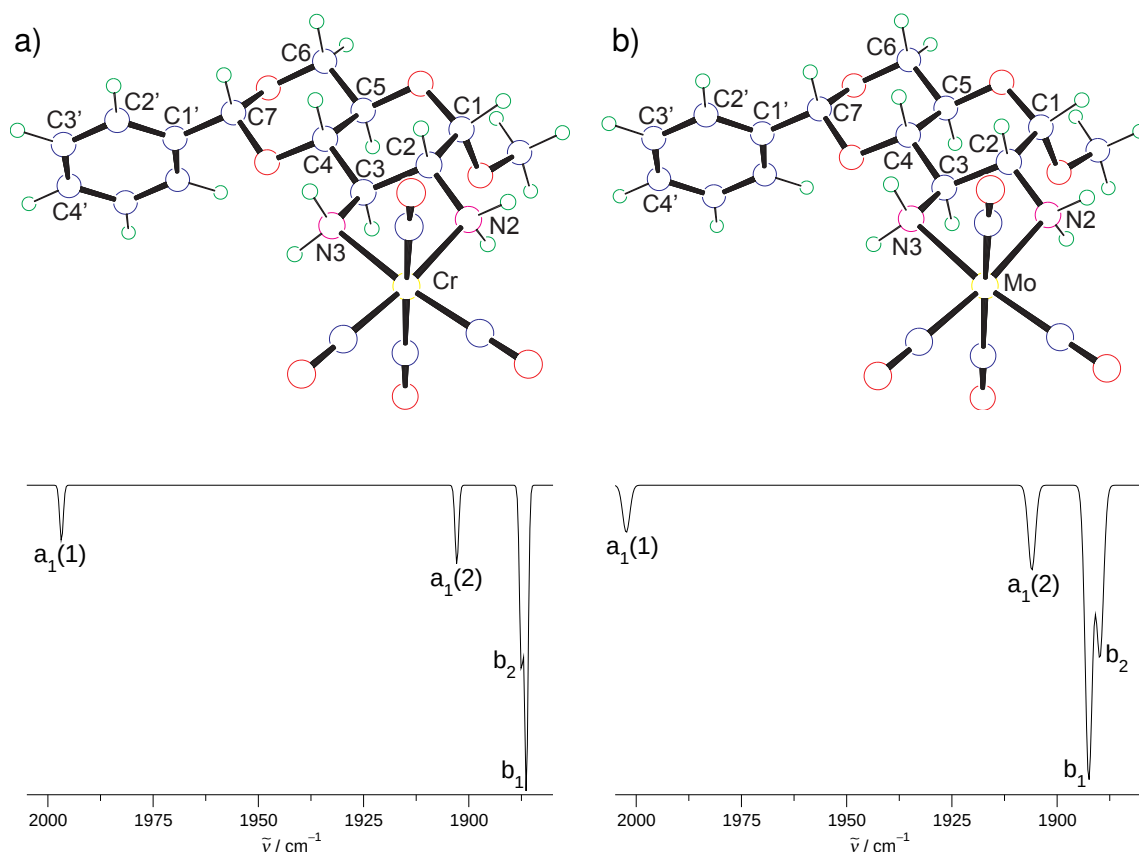


Abbildung 30: Die durch DFT-Rechnungen ermittelten Strukturen und IR-Spektren (Carbonylbereich) der Komplexe **11** (a) und **12** (b).

3.2.6 Vergleichende Diskussion von **11**, **12** und **13**

Die drei in den vorhergehenden Abschnitten synthetisierten und charakterisierten Carbonylkomplexe laden aufgrund ihrer Homologie dazu ein, die spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften miteinander zu vergleichen.

Zunächst wurden die Strukturen des Chrom- und des Molybdänkomplexes durch DFT-Berechnungen ermittelt.^a Mit den optimierten Strukturen wurden dann IR-Spektren berechnet (Abbildung 30) und die Schwingungsmoden zugeordnet (Tabelle 7). Die Zuordnung der Schwingungsmoden durch die DFT-Rechnung stimmt mit der Literatur²⁴¹ insofern überein, als daß die symmetrischen Valenzschwingungen (a_1) geringere Intensitäten aufweisen als die asymmetri-

^aIn der verwendeten Version von ORCA (2.6.35) können Elemente der 3. Übergangsreihe (z. B. Wolfram) nicht berechnet werden, weil das Programm noch keine effektiven Kernpotentiale (effective core potentials) unterstützt und daher all-electron-Basissätze verwendet.

Tabelle 7: Vergleich der berechneten und der gemessenen Schwingungsmoden.

	[Cr(α MeBdAG)(CO) ₄]		[Mo(α MeBdAG)(CO) ₄]		[W(α MeBdAG)(CO) ₄]
	11, DFT / cm ⁻¹	11, Et ₂ O / cm ⁻¹	12, DFT / cm ⁻¹	12, Et ₂ O / cm ⁻¹	13, Et ₂ O / cm ⁻¹
a₁(1)	1997	2006	2002	2011	2006
a₁(2)	1903	1878	1906	1865	1874
b₁	1886	1872	1893	1878	1866
b₂	1888	1839	1890	1842	1839

schen Valenzschwingungen (b_1 und b_2) und daß $a_1(1) > a_1(2)$, $a_1(1) > b_1$ und $a_1(1) > b_2$ ist. Dennoch erwartet man bei Betrachtung der theoretischen Werte für **11**, daß im gemessenen Spektrum $b_2 > b_1$ ist, was gemäß der Intensitäten in Abbildung 23 nicht der Fall ist. Auch bei der Analyse des theoretischen Spektrums von **12** (Abbildung 30b) im Vergleich mit dem gemessenen (Abbildung 26) fällt auf, daß die b_1 -Mode bei zu kleinen Wellenzahlen vorhergesagt wird. Die Abfolge $a_1(1) > a_1(2) > b_1 > b_2$ des theoretischen Spektrums verändert sich im gemessenen in $a_1(1) > b_1 > a_1(2) > b_2$ (Diese Zuordnung entspricht auch der in der Literatur für [Mo(en)(CO)₄] diskutierten.²³³). Letztere Abfolge findet sich nur in den gemessenen Spektren bei Komplex **12**, die beiden anderen Homologen weisen dort die Abfolge $a_1(1) > a_1(2) > b_1 > b_2$ auf. Diese Zuordnungen scheinen pro Verbindung bei allen verwendeten Lösungsmitteln gültig zu sein. Die Abweichungen der Berechnungen vom Experiment können daher resultieren, daß diese für einen Zustand im Vakuum durchgeführt wurden, daß Wechselwirkungen mit Lösungsmitteln nicht berücksichtigt und daß auf eine Skalierung der Werte verzichtet wurde. Die Intensitäten werden jedoch einigermaßen korrekt wiedergegeben und stützen die getroffenen und bereits bekannten Zuordnungen.

Die in den vorhergehenden Abschnitten gezeigten NMR-Daten der neuen Verbindungen belegen durch die zum Teil recht deutlichen CIS-Effekte und die Aufspaltungen der Aminprotonen die Koordination des Kohlenhydratliganden an die Metallkerne. Die Stärke der Signalverschiebung scheint nicht nur abhängig von der Entfernung zum Zentralmetall zu sein. Die Protonen an den Stickstoffatomen erfahren durch die Koordination eine Entschirmung. Die Koordination kann allerdings nicht allein zur Erklärung dieser Beeinflussung herangezogen werden, da die CIS-Effekte pro Stickstoffatom sehr unterschiedlich sind. Tabelle 8 stellt die Verschiebungen den

Tabelle 8: Betrachtung der durch die Koordination hervorgerufenen Verschiebungseffekte der Aminoprotonen und der Entfernung zu den Metallkernen von **11** und **12**(aus DFT-Rechnungen).

	[Cr(αMeBdAG)(CO)₄]		[Mo(αMeBdAG)(CO)₄]	
	<i>d</i> / pm	$\Delta\delta$ / ppm	<i>d</i> / pm	$\Delta\delta$ / ppm
N^2-H^{ax}	275	1.19	290	0.93
N^2-H^{eq}	271	0.90	287	0.53
N^3-H^{ax}	272	0.47	287	0.07
N^3-H^{eq}	275	1.55	291	1.27

Entfernungen der entsprechenden Protonen zu den Metallkernen gegenüber. Auffällig ist, daß die Protonen unterhalb einer gedachten Ebene durch Metall- N^2 - N^3 (Abbildung 31 zeigt die Koordinationssphären um die Metalle der Komplexe **11** und **12**) etwas weiter vom Metall entfernt sind, als die Protonen oberhalb dieser Ebene. Erstere erfahren einen größeren CIS als letztere; es erscheint aber als zu gewagt, dies allein auf die Abstände zurückzuführen, denn die Protonen unterhalb der Ebene haben auch das Potential zu Wasserstoffbrückenbindungen mit O^1 und O^4 ($d < 300$ pm).

Aus den berechneten Komplexstrukturen wurden durch weitere DFT-Rechnungen die ^{13}C -NMR Verschiebungen der Carbonylkohlenstoffatome berechnet. Die Werte in Abbildung 31 bestätigen die in den vorgestellten Abschnitten getroffene Zuordnung, daß die axialen Kohlenstoff-

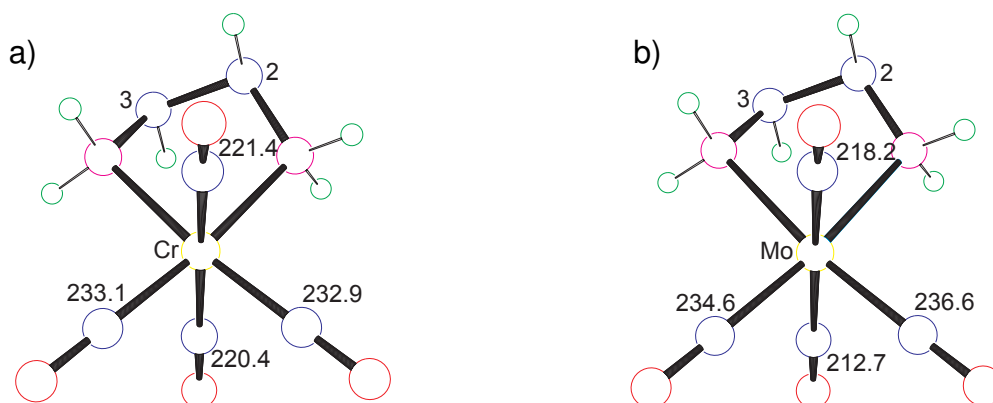


Abbildung 31: Die durch DFT-Rechnungen ermittelten ^{13}C -NMR-Daten der Carbonylkohlenstoffatome der Komplexe **11** (a) und **12** (b) in ppm relativ zu TMS.

atome Signale bei höherem Feld liefern als die äquatorialen, die *trans* zu den Stickstoffatomen stehen. Die berechneten Werte zeigen zudem, daß die axialen wie auch die äquatorialen Kohlenstoffatome magnetisch nicht äquivalent sind (wie auch in den Spektren zuvor festgestellt). Dennoch sind die Unterschiede nicht konsistent, was bei der Betrachtung der äquatorialen Kohlenstoffatome auffällt. Beim Chromkomplex zum Beispiel ist das Kohlenstoffatom *trans* zu N^3 etwas hochfeldiger verschoben, während es beim Molybdänkomplex das Kohlenstoffatom *trans* zu N^2 ist.

Von allen drei Tetracarbonylverbindungen ließen sich Einkristalle erhalten, die für eine Strukturanalyse geeignet waren, indem die gelben Feststoffe in absolutiertem Et_2O gelöst und diese Lösung anschließend mit absolutiertem *n*-Hexan überschichtet wurde. Verbindungen **11** und **12** liefern Kristalle, die ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_12_12_1$ aufweisen. Verbindung **13** kristallisiert im Unterschied dazu mit einem Molekül Et_2O pro Formeleinheit in einem monoklinischen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_1$ aus. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 32 gezeigt, die wichtigsten Strukturparameter finden sich in Tabelle 9. Dort sind zusätzlich die entsprechenden Werte der in der Literatur bekannten TMEDA-Komplexe (siehe Abschnitt 3.2.1) verzeichnet.

Die strukturellen Daten der Koordinationssphäre um die Zentralmetallatome der einkernigen Monosaccharidkomplexe entsprechen denen der TMEDA-Komplexe. Für beide Verbindungsklassen herrscht eine leicht verzerrte, oktaedrische Koordinationsgeometrie an den Metallzentren vor. Die Position des achiralen TMEDA-Liganden wird in den hier neu präsentierten Verbindungen durch das chirale Monosaccharid **10** mit chelatisierendem Koordinationsmodus belegt. Der Blick auf die $\text{M}-\text{C}$ und $\text{C}\equiv\text{O}$ Bindungslängen verdeutlicht die strukturellen Übereinstimmungen insoweit, daß die Werte im Rahmen ihrer Standardabweichung (mit 3σ berücksichtigt) identisch sind. Dies trifft auch auf $\text{M}-\text{N}^2$ Bindungslängen zu, die $\text{M}-\text{N}^3$ Bindungslängen weisen bei den entsprechenden Chrom und Molybdänverbindungen größere Unterschiede auf ($\Delta d \approx 5 - 6 \text{ pm}$). Der Diederwinkel $\text{N}^2-\text{C}^2-\text{C}^3-\text{N}^3$ nimmt im Bereich von $\tau = 55.42^\circ$ bis $\tau = 58.01^\circ$ mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralmetalls zu, bewegt sich aber im vertretbaren Maße um den zuvor theoretisch berechneten Diederwinkel des freien Liganden mit $\tau = 56.30^\circ$ herum. Die Winkel sind denen der TMEDA-Verbindungen ähnlich: Für die Chromverbindungen stimmt er überein, für die Wolfram- und Molybdänverbindungen sind die der TMEDA-Komplexe $\Delta\tau = 2 - 6^\circ$ größer. Dies liegt vermutlich an der sterischen Hinderung des Monosaccharidliganden, der im Gegensatz zum TMEDA keine freie Drehbarkeit um die $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung seiner Ethylendia-

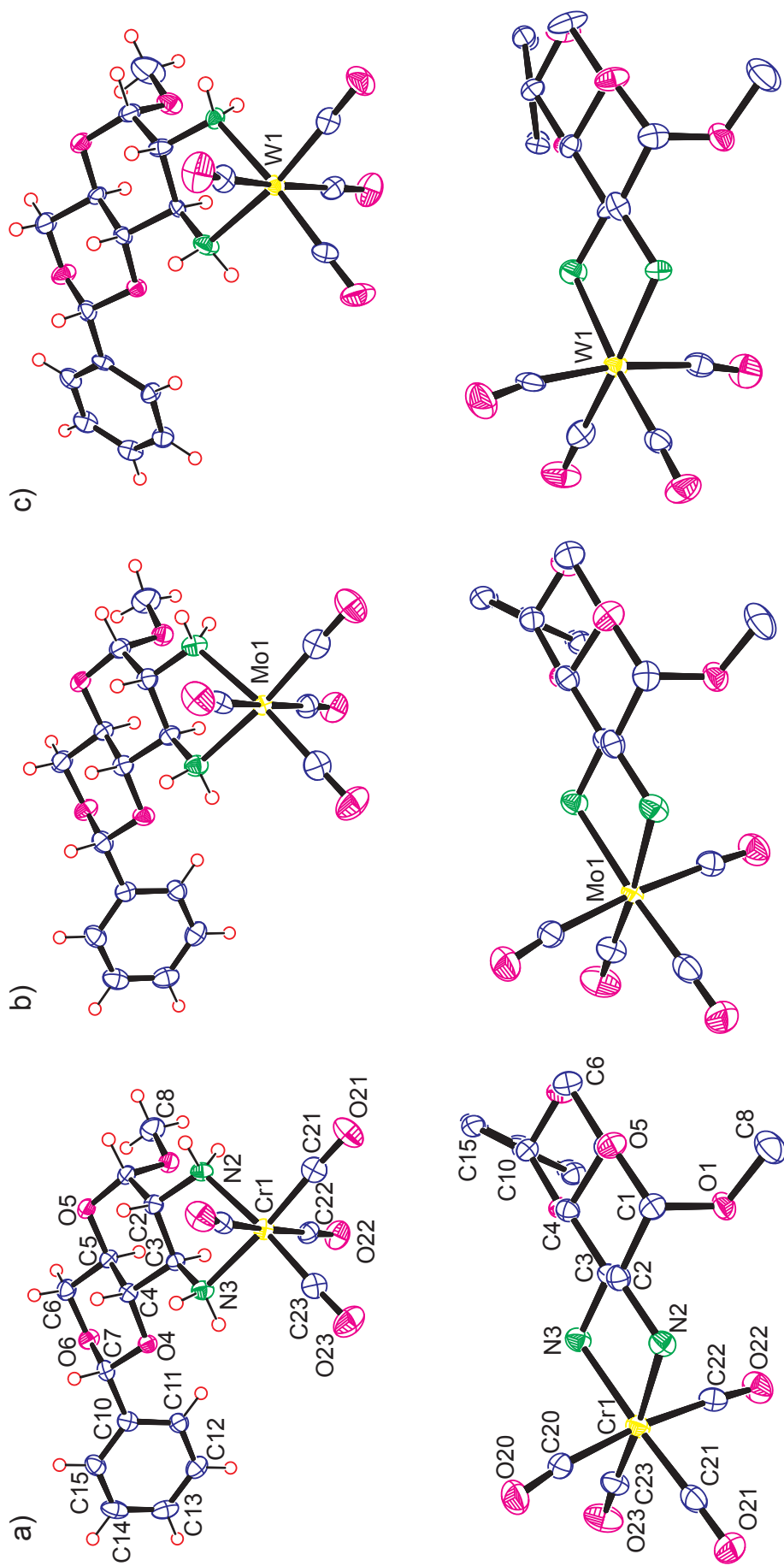


Abbildung 32: Die Abbildung zeigt die Molekülstrukturen von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**11**, a), $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**12**, b) und $[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (**13**, c). Die Benennung der Atome ist für alle drei Verbindungen — bis auf das Zentralmetall — identisch und daher für die Molybdän- und Wolframverbindungen aus Gründen der Übersicht nicht aufgeführt. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, in den unteren Abbildungen wurden die Wasserstoffatome wieder aus Gründen der Übersicht weggelassen.

Tabelle 9: Ausgewählte Strukturparameter der Verbindungen **11**, **12**, **13** und den TMEDA-Komplexen.

	[M(α MeBdAG)(CO) ₄]				[M(CO) ₄ (TMEDA)]*		
	M =	Cr (11)	Mo (12)	W (13)	Cr ²²⁹	Mo ²³⁰	W ²³¹
		Abstände / pm					
M-C ²⁰		191.6(2)	203.9(3)	199.9(8)	190.3(1)	203.4(3)	202.3(3)
M-C ²¹		183.8(2)	193.2(3)	194.8(7)	184.0(1)	194.3(3)	195.4(3)
M-C ²²		188.3(2)	200.4(3)	202.4(7)	189.3(1)	203.3(3)	201.0(3)
M-C ²³		183.6(2)	193.2(3)	193.6(8)	182.8(2)	195.1(3)	193.7(3)
M-N ²		219.3(2)	232.0(3)	229.2(5)	220.9(1)	234.5(2)	231.5(2)
M-N ³		216.8(2)	228.4(3)	231.1(6)	222.5(3)	233.4(3)	232.3(3)
N ² , N ³		275.8(2)	279.8(4)	281.2(6)	288.6(3)	294.5(3)	291.2(4)
C ²⁰ -O ²⁰		115.1(2)	115.5(3)	117.1(10)	114.9(1)	114.2(4)	114.4(4)
C ²¹ -O ²¹		116.5(2)	118.7(3)	116.5(9)	114.5(1)	116.0(4)	115.9(4)
C ²² -O ²²		116.0(2)	116.6(3)	117.4(9)	113.9(1)	112.7(4)	115.4(4)
C ²³ -O ²³		116.1(2)	118.2(3)	119.0(9)	116.0(1)	115.4(4)	116.7(4)
		Winkel / °					
N ² -M-N ³ [†]		78.46(5)	74.83(9)	75.2(2)	81.21(2)	77.99(9)	77.79(9)
C ²⁰ -M-C ²²		173.98(8)	175.41(12)	171.8(3)	166.97(2)	168.27(12)	169.58(13)
C ²¹ -M-C ²³		89.32(8)	88.60(13)	90.3(3)	89.82(3)	89.62(11)	91.19(13)
(O ⁴ -O ⁶)-(C ¹¹ -C ¹⁵) [‡]		64.77(6)	67.04(10)	6.0(3)	–	–	–
N ² -C ² -C ³ -N ³		55.4(2)	56.1(3)	58.0(8)	55.50(4)	62.3(3)	60.1(3)

*Aufgrund der Symmetrie der TMEDA-Verbindungen können N² und N³ nicht sinnvoll unterschieden werden. Gleiches gilt im Prinzip auch für die axialen C²⁰, C²², O²⁰, O²² und C²¹, C²³, O²¹, O²³. [†] Bißwinkel. [‡] Winkel zwischen den in Abbildung 16c eingezeichneten Linien.

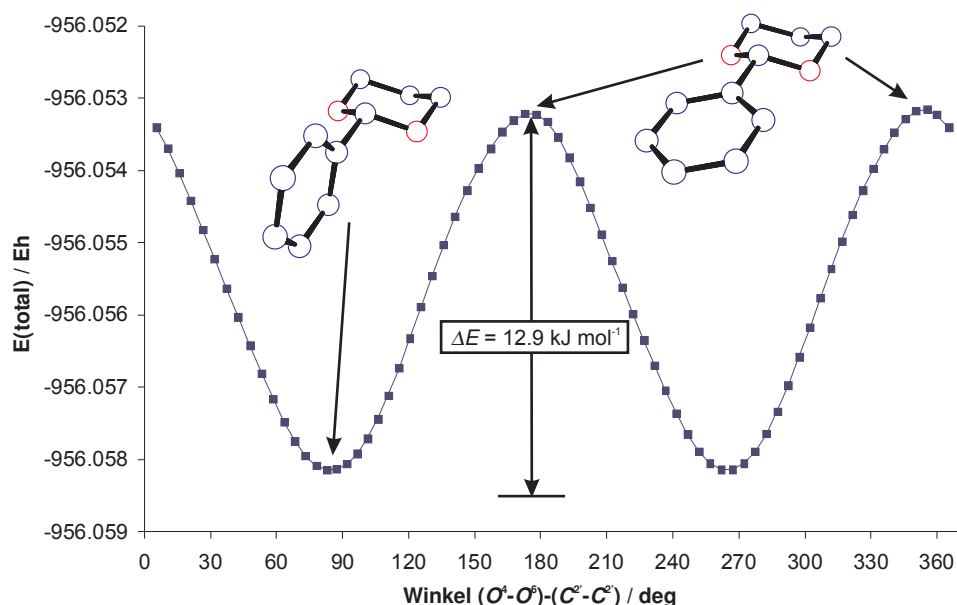


Abbildung 33: Die Rotation der Benzylidengruppe im 2,3-Diaminomonosaccharid **10** wurde in einer DFT-Rechnung (relaxed surface scan) betrachtet.

mineinheit besitzt. Der Abstand zwischen den Stickstoffdonatoratomen bei den Monosaccharidkomplexen erhöht sich in gleicher Reihenfolge wie der Diederwinkel von $d = 275.81$ pm auf $d = 281.21$ pm. Dieser ist bei den TMEDA-Verbindungen etwas größer ($\Delta d \approx 10 - 15$ pm), nimmt aber ebenfalls in gleicher Weise zu. Der Bißwinkel (N^2 -M- N^3) beschreibt die Passgenauigkeit des Metalls zwischen den beiden Ligandoratomen des Liganden. Selbiger ist für die zuckerfreien Verbindungen nur etwa $\Delta\alpha = 2.5 - 3.2^\circ$ größer und unterstreicht ebenso wie der Diederwinkel und der N^2, N^3 -Abstand die guten Koordinationseigenschaften des Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosids. Zwar war vermutet worden, daß die Koordination des Liganden prinzipiell möglich sein sollte. Aufgrund der Möglichkeit der freien Drehbarkeit um die NC-CN-Bindung und der Tatsache, daß es sich nicht um einen Cyclus handelt, dem Freiheitsgrade bezüglich Dehnungen von σ -Bindungen fehlen, wurden dem TMEDA als Liganden die *deutlich* besseren Koordinationseigenschaften zugestanden. Daß die Komplexe so ähnliche Parameter aufweisen, überrascht und soll an dieser Stelle noch einmal betont werden.

Die Betrachtung der Molekülstrukturen in Abbildung 32 zeigt die Ähnlichkeiten der Kohlenhydratkomplexe rein qualitativ. Dennoch fällt sofort auf, daß die Benzylidengruppe nur bei der Chrom- und Molybdänverbindung in einem gemäß der DFT-Rechnung (und der Molekülstruktur des Methyl-4,6-*O*-benzyliden- α -D-glucopyranosids, beide Abschnitt 3.1.4) eine näherungsweise

günstige senkrechte Orientierung zum 1,3-Dioxanring aufweist. Die durch die Strukturanalyse ermittelten Winkel sind allerdings ca. $\Delta\alpha = 20^\circ$ niedriger als der durch die DFT-Rechnung bestimmte. Vermutlich ist dies ein Effekt, der aus der Packung im Festkörper herrührt; die geringe Rotationsbarriere von $\Delta E = 12.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 33) läßt Neuorientierungen der Benzylidengruppe sehr wahrscheinlich werden. Der ermittelte Wert der Rotationsbarriere liegt sehr nahe an der von Ethan ($\Delta E = 12.1 \text{ kJ mol}^{-1}$)²⁵² und Biphenyl ($\Delta E = 14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$)²⁵³ so daß davon ausgegangen werden kann, daß bei Raumtemperatur im Prinzip eine freie Rotation des Phenylrings der Benzylidenschutzgruppe möglich ist.

Die deutlich unterschiedliche Stellung der Benzylidengruppe in Komplex **13** (Abbildung 32c) wird ebenfalls durch einen Festkörpereffekt verursacht. Das in dieser Struktur mitkristallisierte Et₂O-Molekül befindet sich, wie in Abbildung 34 gezeigt, unter dem aromatischen Ring und „drückt“ diesen in eine beinahe parallele Anordnung zum 1,3-Dioxanring, die gemäß der DFT-Betrachtung energetisch ungünstiger sein sollte.

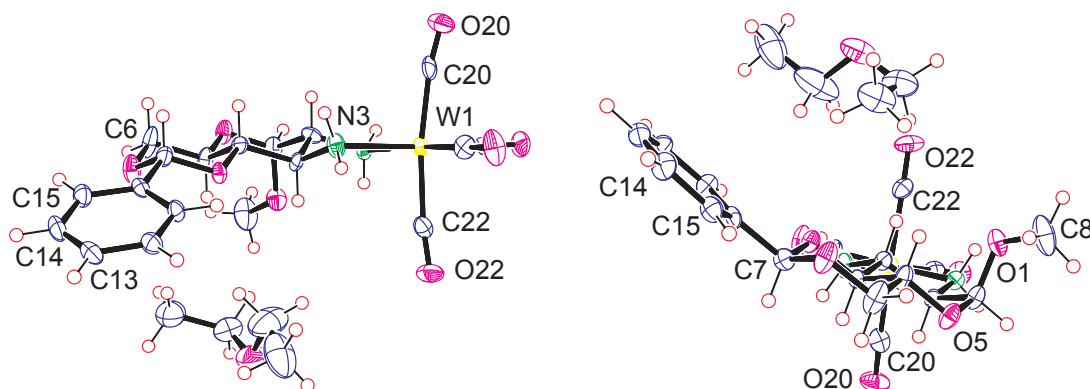


Abbildung 34: Der Blick aus zwei unterschiedlichen Perspektiven auf das Diethylethermolekül und die beinahe parallel zum 1,3-Dioxanring stehende Benzylidengruppe läßt eine sterische Wechselwirkung erahnen.

Zwischenergebnis In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Synthese von Tetracarbonylkomplexen der Gruppe 6 (Cr, Mo, W) mit dem chiralen Monosaccharidliganden **10** beschrieben. Die Strukturen wurden durch röntgenographische Untersuchungen, spektroskopische Messungen (IR, NMR) und theoretische Betrachtungen (DFT-Berechnungen) geklärt und untersucht. Die zuvor in Kapitel 3.1.1 geäußerte Erwartung, daß durch Verwendung von Metallen in der Oxidationsstufe 0 eine chelatisierende Koordination des Monosaccharidliganden erreicht werden könn-

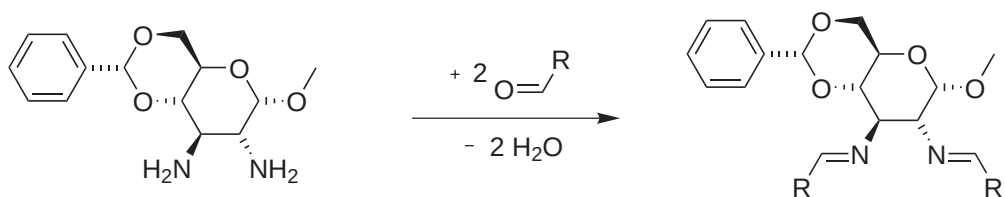
te, wurde erfüllt. Offensichtlich liegt die Ursache für eine verbrückende Koordination bei den Titan(IV)- und Zirkonium(IV)-Verbindungen (Abbildung 6, Seite 25) in den kleineren Radien dieser Metall-Kationen, denn die bicyclische Struktur des Kohlenhydratliganden mindert die Flexibilität, die zur Koordination solcher kleinen Kationen nötig wäre. Die Metalle der Gruppe 6 in der Oxidationsstufe 0 haben sich als ideale Zentralatome für die chelatisierende Koordination durch Monosaccharide wie das hier verwendete Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid erwiesen.

Zu betonen ist zudem, daß die hier vorgestellten Verbindungen (Ligand **10** sowie die Komplexe **11**, **12** und **13**) in der Literatur unbekannt waren,²⁵⁴ und es sich um die ersten Carbonylverbindungen dieser Gruppe handelt, die direkt an die Heteroatome eines Diaminomonosaccharides gebunden sind.

3.3 Modifikationen an der Diaminoglucose I

Nachdem die Koordination der Diaminoglucose **10** gründlich untersucht wurde, stellte sich die Frage, ob und wie Modifikationen am Zuckergerüst möglich sind und ob die modifizierten Verbindungen sich als Liganden eignen. Die Variationen an der O^4 und O^6 -Position sowie am Aglykon wurden bereits kurz erwähnt und für die Diaminoglucose als synthetisch zu aufwendig beurteilt. Das Umsetzen der Aminogruppen sollte mehr Erfolg in kürzerer Zeit ermöglichen, da die Aminogruppe dazu eine Reihe von Möglichkeiten bietet, die quantitativ verlaufen. Die Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen zum Beispiel führt in einer Kondensationsreaktion zu Diiminen (Schema 42).

Je nach Wahl des Substituenten R der organischen Carbonylverbindung sind verschiedene Koordinationsweisen des gebildeten Liganden möglich (Abbildung 35): Die Iminstickstoffatome können ähnlich wie beim Diamin eine chelatisierende Koordinationsweise ausüben (a). Vorteile



Schema 42: Modifikation der Diaminoglucose als Imin.

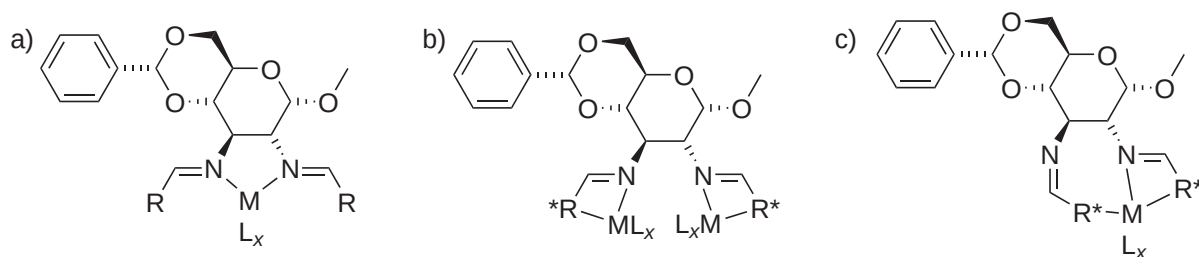


Abbildung 35: Mögliche Koordinationsweisen von Metallfragmenten an die modifizierte Diaminoglucose: Zwischen den Iminstickstoffatomen chelatisiert (a), zwischen Iminstickstoff und einer funktionellen Gruppe des Restes R^* , als zweikernige Verbindung (b) und gemäß letzter Koordination als einkernige Verbindung, allerdings mit zusätzlicher Koordination von R^* (c).

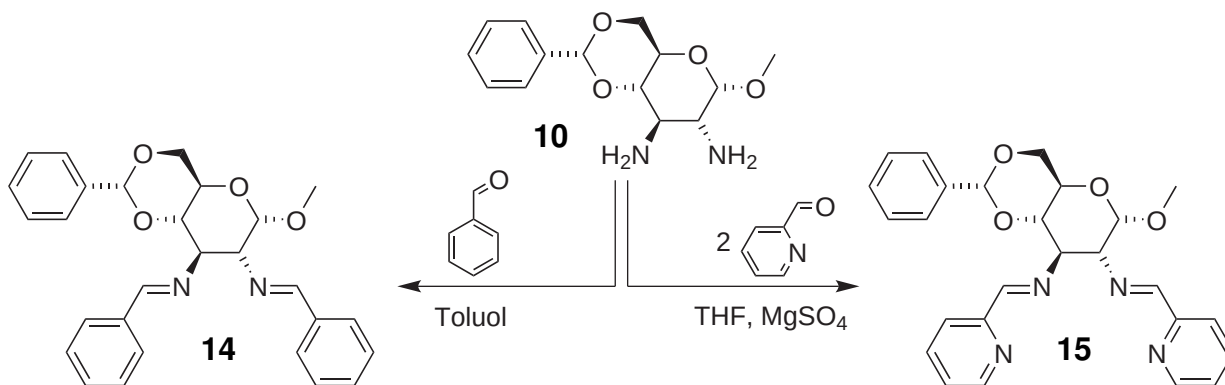
bieten die Möglichkeit, π -Akzeptor-Bindungen einzugehen und durch die Variation des Substituenten R , seinen ohnehin großen Einfluß auf die Koordinationssphäre des Metalls an eventuelle Bedürfnisse anpassen zu können. Trägt der Substituent R eine weitere funktionelle Gruppe (R^*), könnten gemäß der Abbildung (b) zweikernige Verbindungen entstehen. Theoretisch sollte es auch möglich sein, einkernige Komplexe zu erhalten (c), was durch die verwendete Stöchiometrie oder die Wahl des Metallfragmentes gesteuert werden könnte. Während sich die ersten beiden Koordinationsmöglichkeiten durchaus zur Bildung von Tetracarbonylkomplexen der Gruppe 6 eignen könnten, sollten für Fall c Tricarbonylverbindungen geeigneter sein.

Die Verwendung von Phenyl oder Pyridin-2-yl für den Substituten R bzw. R^* sollte zu Liganden führen, die eben besprochene Koordinationen mit Metallen der Gruppe 6 eingehen sollten.

3.3.1 Darstellung und Charakterisierung von Diiminoliganden aus **10**

Das Diiminderivat **14** wurde in Anlehnung an die Literatur¹⁷⁴ durch Erhitzen eines Äquivalentes des Aminozyckers **10** mit zwei Äquivalenten Benzaldehyd in absolutiertem Toluol unter Stickstoff als Inertgas erhalten (Schema 43, links). Nachdem das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde, konnte das Produkt durch Umkristallisation des Rückstandes in wenig Methanol erhalten werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 36 überrascht mit der signifikanten Tieffeldverschiebung der Protonen H^1 bis H^4 im Pyranosering, die vermutlich in den Anisotropiekegeln der Imin Doppelbindung liegen. Deutlich erkennbar sind die Signale der Doppelbindungsprotonen bei fast $\delta = 8.2$ ppm. Sie sollten im Falle einer Koordination durch Metallfragmente eine deut-



Schema 43: Synthese der Diiminoderivate **14** und **15** aus **10**.

liche Verschiebung erfahren. Im Zuge dieser Reaktion wurde im ^1H -NMR-Spektrum die Bildung eines Zwischenproduktes beobachtet, welches allerdings nicht weiter isoliert werden konnte. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung legt aber nahe, daß es sich um ein einfach umgesetztes Monoiminderivat handelt, welches vermutlich an N^2 ein noch freies Amin aufweist. Damit würde sich die Möglichkeit eröffnen, über die Wahl der Stöchiometrie der Reaktion die Stickstoffatome N^2 und N^3 unterschiedlich zu substituieren. Dieser Ansatz wurde aber nicht weiter verfolgt.

Die zweite vielversprechende Variante aus Abbildung 35 ist die Umsetzung des Diaminomonosaccharids **10** mit zwei Äquivalenten Picolinaldehyd in THF zum potentiellen Liganden **15**

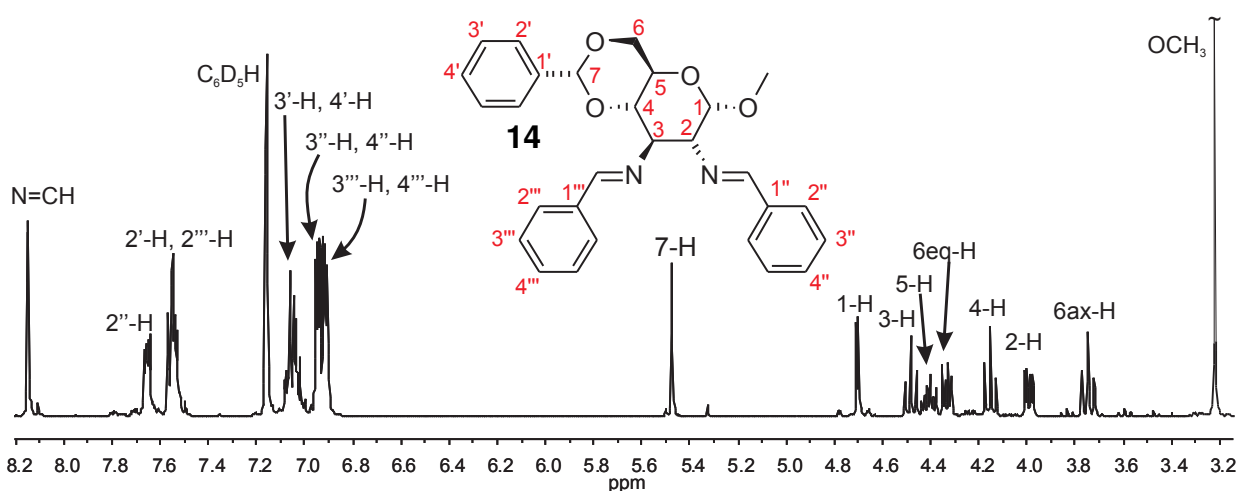


Abbildung 36: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz) in C_6D_6 von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[(phenylmethyl)amino]- α -D-glucopyranosid (**14**).

(Schema 43, rechts). Dies ist in der Literatur für 1,2-Diaminocyclohexan beschrieben,²⁵⁵ bedarf der Zugabe von MgSO₄ als Wasserfänger und führt bei Raumtemperatur über Nacht zu guten Ausbeuten.

Die NMR-Spektren (Abbildung 38) weisen im aromatischen Bereich deutlich mehr Signalgruppen als die homologen Verbindungen **10** und **14** auf. Ursache dafür ist, daß die Chiralität des Zuckergerüsts die an die Imindoppelbindungen gebundenen Picolinringe chemisch leicht unterschiedlich macht, und daß in diesen Aromaten vier nicht äquivalente Protonen vorhanden sind. Durch das Heteroatom wird das nebenstehende Proton deutlicher in Richtung tieferen Feldes als die übrigen drei Protonen verschoben. Die Phenylringe in **10**, **14** und **15** weisen zwar ebenfalls eine komplexe elektronische Struktur auf (ABC-System), die Signale sind aber in der Regel in zwei dicht beieinander liegenden Gruppen lokalisiert. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 38, unten) spiegelt diese Komplexität wieder, da die Signale der Kohlenstoffatome der *N*-gebundenen Substituenten doppelt vorhanden sind. Die genaue Auswertung wird durch die Vielzahl der Signale erschwert, doch konnten die einzelnen Signale durch HMBC- und HSQC-NMR spektroskopische Untersuchungen zugeordnet werden. Erstere Methode detektiert eine Wechselwirkung der Iminkohlenstoffatome mit den Protonen *H*² und *H*³ des Pyranosidrings, wodurch es möglich wird, die beiden Picolinsysteme voneinander zu unterscheiden und den entsprechenden Positionen im Pyranosering zuzuordnen. Lediglich für die vier Kohlenstoffatome C^{2''} und C^{2'''} sowie C^{6''}

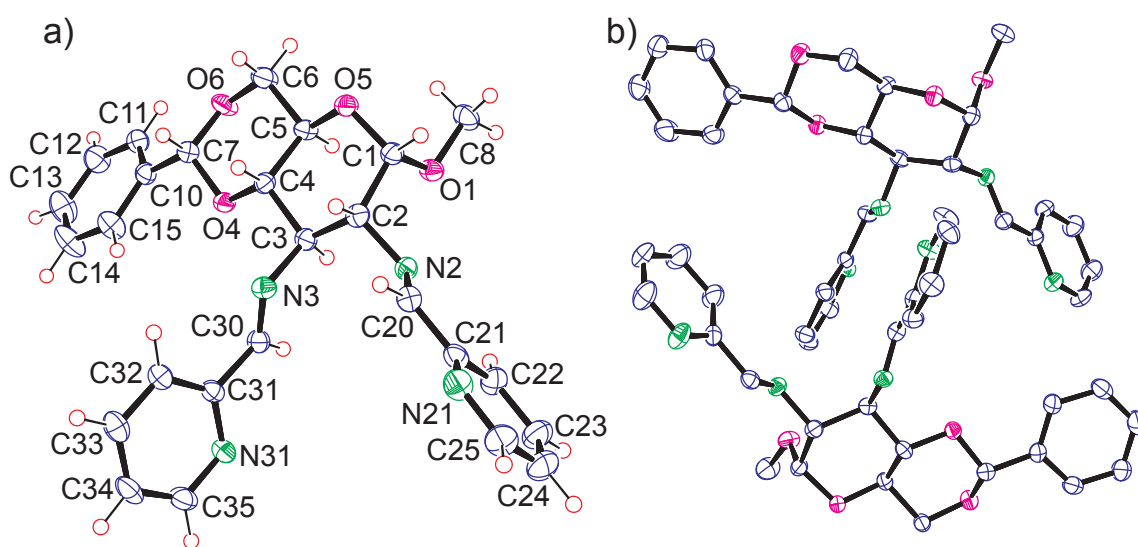


Abbildung 37: Molekülstruktur (a) und asymmetrische Einheit (b) von Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**15**).

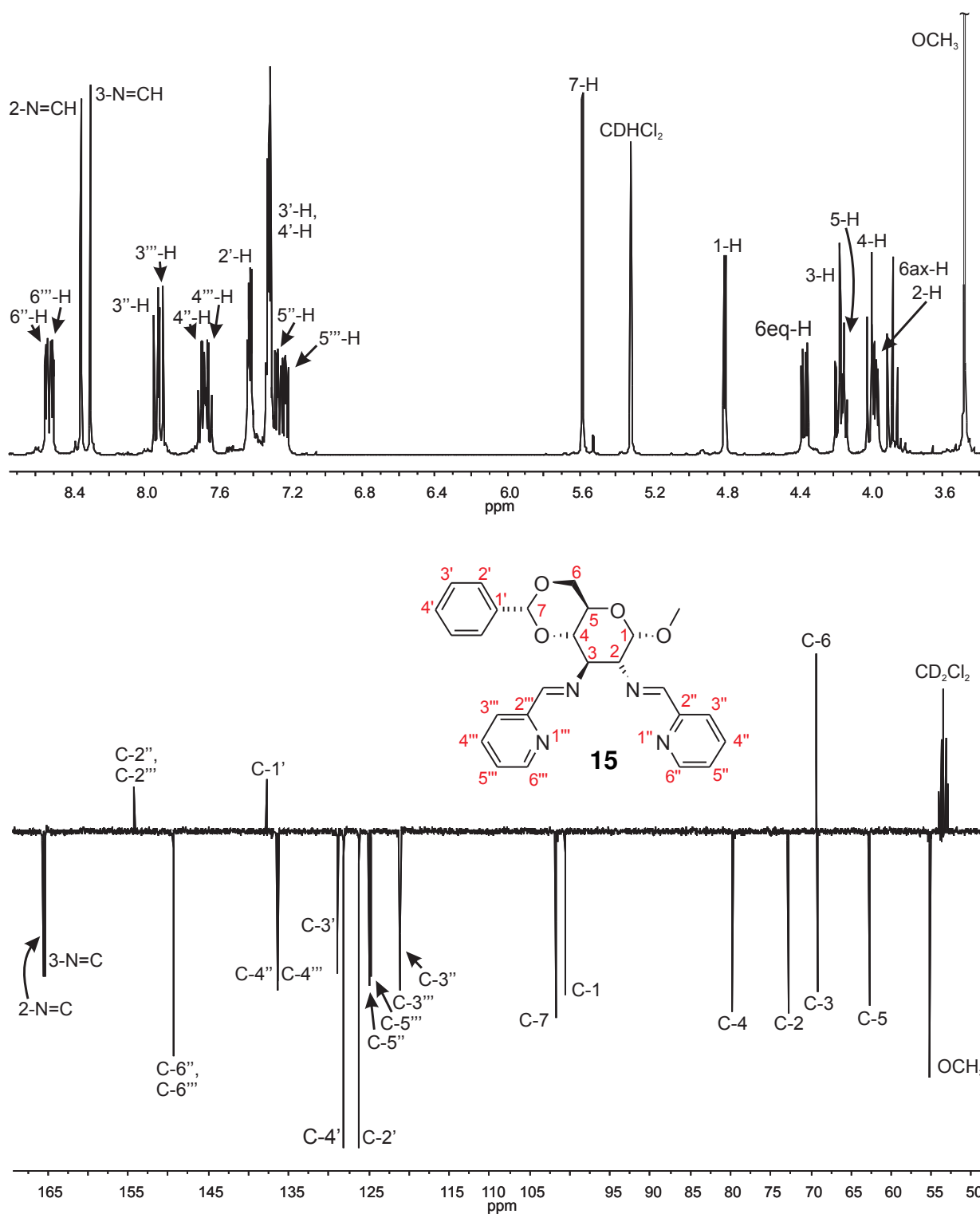


Abbildung 38: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid ($\alpha\text{MeBGdIPic}$, **15**) in CD_2Cl_2 .

und $C^{6''}$ kann eine eindeutige Unterscheidung in CD_2Cl_2 nicht getroffen werden. Auch auf die Verbindung **15** trifft die Annahme zu, daß eine Verschiebung von Signalen der Protonen in direkter Nähe zu den potentiellen *N*-Ligandatoraten wie den Iminprotonen und den Protonen $H^{6''}$ und $H^{6'''}$, eine erfolgreiche Koordination an ein Metallfragment anzeigen sollte.

Diese Verbindung kristallisierte aus einem Lösungsmittelgemisch (Petrolether/ Et_2O) aus und die erhaltenen Kristalle eigneten sich für eine Strukturanalyse. **15** liegt in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ vor. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Molekülen (Abbildung 37).

Die wichtigen Winkel und Abstände von **15** sind in Tabelle 10 den entsprechenden Daten der Vorläuferverbindung **10** gegenüber gestellt. Beeindruckend ist der große Unterschied des $N^2-C^2-C^3-N^3$ -Diederwinkels von ungefähr $\Delta\tau = 16.5^\circ$ und der um $\Delta d = 13.8$ pm größere N^2, N^3 -Abstand. Die C^2-C^3 -Bindungslängen stimmen überein, der Diederwinkel, den die an diesen Kohlenstoffatomen gebundenen Protonen aufspannen, ist für **15** kleiner als für **10**.

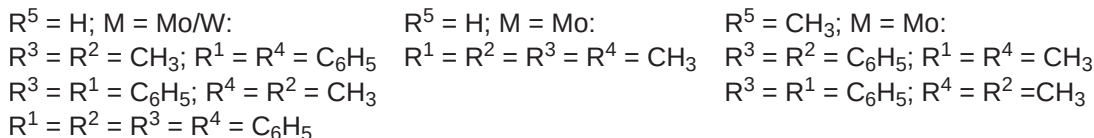
Tabelle 10: Wichtige Strukturparameter des Diiminderivates **15** im Vergleich mit denen von **10**.

α MeBGdIPic (15)				α MeBdAG (10)			
Winkel / °		Abstände / pm		Winkel / °		Abstände / pm	
$N^2-C^2-C^3-N^3$	72.84(24)	N^2, N^3	298.5(3)	$N^2-C^2-C^3-N^3$	56.30	N^2, N^3	284.7
$H^2-C^2-C^3-H^3$	166.5(2)	C^2-C^3	154.7(3)	$H^2-C^2-C^3-H^3$	176.7	C^2-C^3	154.4
$O^1-C^2-C^3-N^3$	48.94(25)			$O^1-C^2-C^3-N^3$	56.16		
$(O^4-O^6)-(C^{11}-C^{15})^\dagger$	17.59(8)			$(O^4-O^6)-(C^{2'}-C^{2'})^\dagger$	85.57		

[†]Winkel zwischen den in Abbildung 16c eingezeichneten Linien.

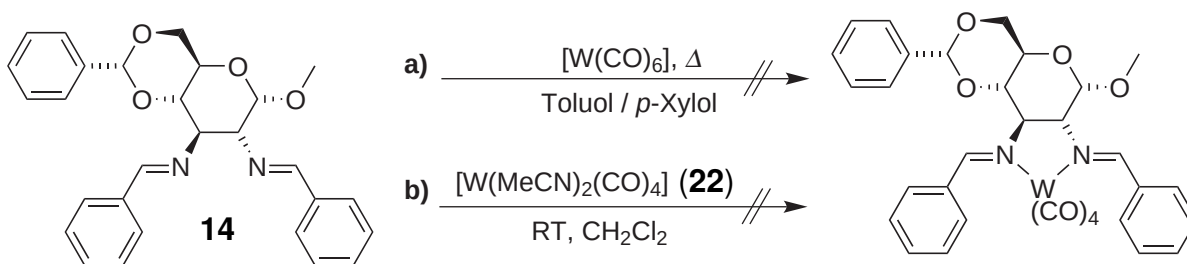
3.3.2 Versuche zur Synthese von $[W(\alpha\text{MeBdIBG})(CO)_4]$

Paz-Sandoval et al. veröffentlichten vor einigen Jahren die Umsetzung einer Vielzahl von verschiedenen Ethylendiimininen mit den Hexacarbonylen von Molybdän und Wolfram, indem sie die Reaktionskomponenten in Benzol unter Rückfluß oder durch Bestrahlung mit UV-Licht zur Reaktion brachten (Schema 44).²⁵⁶ Die erhaltenen Komplexverbindungen wurden ausführlich durch IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen charakterisiert. Außerdem gelang die Kristallisation eines entsprechenden Molybdänkomplexes.

denen Ethylendiiminliganden führen zu interessanten Tetracarbonylkomplexen.²⁵⁶

Aufgrund dieser interessanten Veröffentlichung wurde versucht, analoge Verbindungen auf Basis des Liganden **14** zu synthetisieren und zu charakterisieren. Zunächst wurde dieses Monosaccharid mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in absolutiertem Toluol für 32 Stunden unter Rückfluß erhitzt (Schema 45, Weg a). Die Infrarotspektren zeigten, daß trotz dieser langen Reaktionszeit (man bedenke, daß unter gleichen Bedingungen **10** mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ in 8 Stunden reagiert) praktisch nur Hexacarbonyl ($\tilde{\nu} = 1977 \text{ cm}^{-1}$) als Carbonylspezies in der Reaktionslösung vorhanden war. Zusätzlich wurden noch zwei Signale bei $\tilde{\nu} = 1889$ und 1852 cm^{-1} registriert, die aber nicht mit der erwarteten C_{2v} -Symmetrie konform waren. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden die Signale der Iminprotonen nicht verschoben, so daß davon ausgegangen wurde, daß die Reaktion nicht erfolgte. Der Versuch, die Reaktion bei erhöhter Temperatur (Verwendung von *p*-Xylol, 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt) zum Erfolg zu bringen, mißlang ebenfalls, da ähnliche spektroskopische Ergebnisse erzielt wurden.

Bekannterweise können Acetonitrilliganden an Carbonylkomplexen durch weitere Liganden



Schema 45: Syntheseversuch eines Tetracarbonylkomplexes durch thermische Umsetzung von **14** mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ und **22**.

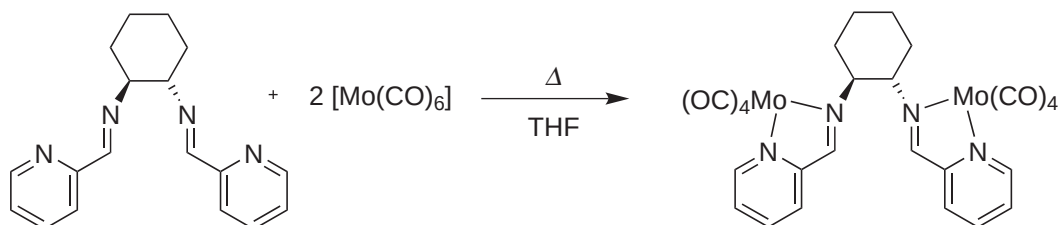
substituiert werden. Daher wurde (OC-6-22)-Bis(acetonitril)tetracarbonylwolfram(0) (**22**) durch photochemische Reaktion in Acetonitril synthetisiert, in der Hoffnung die gesuchte Verbindung gemäß Schema 45 (Weg b) zu erhalten. Auch bei dieser Reaktion zeigte das ^1H -NMR-Spektrum, daß keine Umsetzung mit dem Liganden erfolgt war. Diese Erkenntnisse legen nahe, daß der Ligand **14** sich nicht für eine chelatisierende Koordination eignet. Verbindung **15** sollte mit **14** strukturell verwandt sein. Die erste Verbindung weist — wie diskutiert — einen deutlich größeren $N^2\text{--}C^2\text{--}C^3\text{--}N^3$ -Diederwinkel und einen vergrößerten N^2, N^3 -Abstand auf, was eventuell die Eignung zur chelatisierenden Koordination stark beeinflussen sollte.

3.4 Zweikernige Octacarbonylkomplexe mit Metallen der Gruppe 6

Bezüglich der Kohlenstoffmonoxid-freisetzenden Carbonylkomplexe drängt sich die Frage nach mehrkernigen Verbindungen auf, da vermutet werden kann, daß mehr CO-Liganden pro Molekül im Zuge solcher Anwendungen interessante Ergebnisse bringen können.

Im Fokus einer entsprechenden Betrachtung stehen hier Verbindungen, die in Abbildung 35b skizziert wurden. Eine analoge Cyclohexanverbindung unter Verwendung von Molybdän als Zentralmetall wurde gemäß Schema 46 von *Julio Pérez* und Mitarbeitern vor wenigen Jahren dargestellt, wobei die potentielle Eignung als CO-RM allerdings nicht im Interesse der Autoren lag.²⁵⁷ Die Verbindung wurde durch Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit dem Liganden in siedendem absolutem THF innerhalb von acht Stunden erhalten. Aus einer Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 konnten durch Überschichten mit *n*-Hexan Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Die unübersehbare Ähnlichkeit des von *Pérez* verwendeten Liganden mit Verbindung **15** sowie die Aussicht, erste zweikernige Komplexe mit einem direkt an der Koordination beteiligten

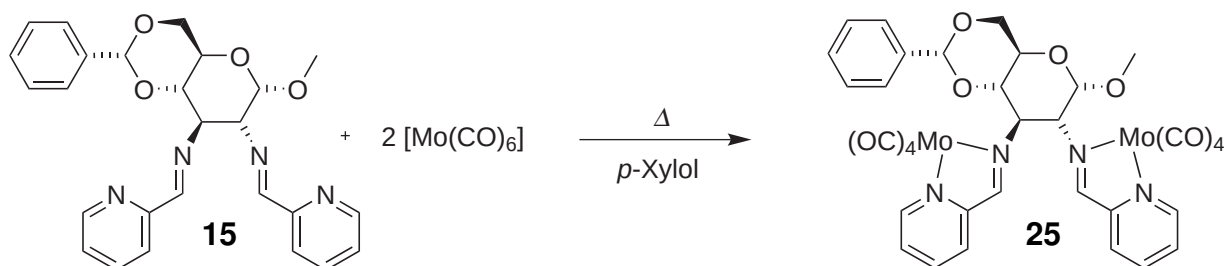


Schema 46: Die thermische Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit dem Bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)cyclohexan führt zu interessanten zweikernigen Carbonylkomplexen.²⁵⁷

Aminozuckermotiv herzustellen, wurden als ausreichende Motivation für entsprechende Untersuchungen betrachtet. Zusätzliches Interesse an solchen Verbindungen kann auch durch die Molybdän-katalysierte asymmetrische Allylierung geweckt werden, die in einem späteren Kapitel behandelt wird.

3.4.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Mo}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (**25**)

Ausgehend von der sehr erfolgreichen Synthese der einkernigen Molybdän-basierten Verbindung **12**, bei der das Produkt quantitativ gebildet wurde, wurde zunächst unter gleichen Reaktionsbedingungen und angepasster Stöchiometrie **15** mit $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ für 3.5 Minuten in siedendem absolutierten *p*-Xylol umgesetzt (Schema 47). Die zunächst farblose Reaktionslösung färbte sich innerhalb weniger Sekunden violett, was zusammen mit IR-Banden, welche auf eine lokale C_{2v} -Symmetrie hindeuteten, als Produktbildung gedeutet wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 39) zeigte allerdings, daß diese Reaktionsdauer offensichtlich zu kurz gewählt war, denn Hauptbestandteil der Reaktionslösung war demnach **15**. In der Abbildung sind die exponiert stehenden Signale von H^7 , H^1 und der Methoxygruppe gezeigt, die Sterne markieren das entstehende Produkt bzw. Zwischenprodukt. In einer Reihe von weiteren Versuchen wurde die optimale Reaktionsdauer ermittelt: Nach 14 Minuten Umsetzungszeit bei den erwähnten Reaktionsbedingungen wurde der maximale Reaktionsumsatz erreicht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in absolutiertem CH_2Cl_2 gelöst. Durch Überschichten mit absolutiertem *n*-Hexan kristallisierte das Produkt in langen, sehr dünnen violetten Nadeln aus. Diese waren leider nicht für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet. Auch weitere Versuche, geeignete Kristalle zu erhalten, schlugen fehl. Dennoch konnte das gewünschte Produkt **25** durch spektroskopische Methoden, wie im folgenden gezeigt, und durch Elementaranalyse nachgewiesen werden.



Schema 47: Die thermische Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ mit Verbindung **15**.

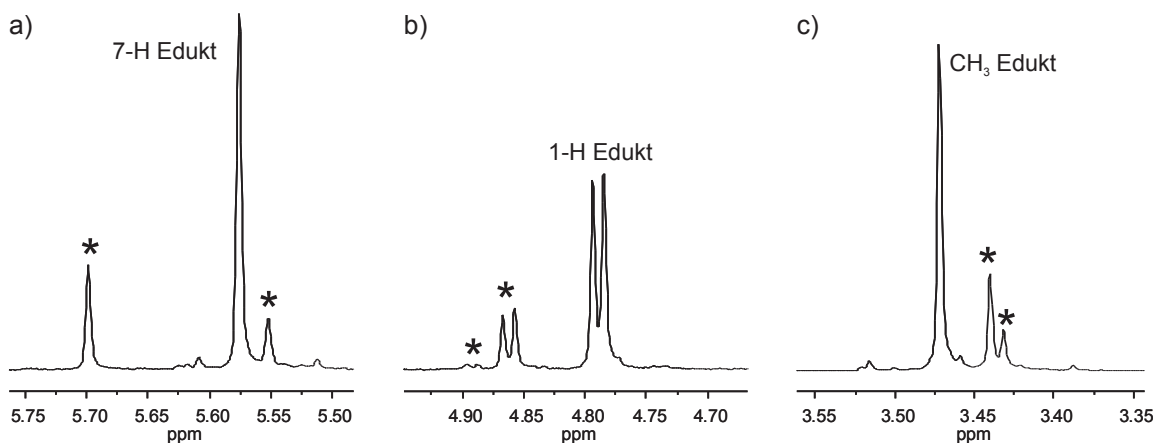


Abbildung 39: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_2Cl_2) des ersten Syntheseversuchs mit einer Reaktionszeit von 7 Minuten zeigt, daß im Wesentlichen unumgesetzter Ligand **15** vorhanden ist. Die Sterne markieren das Produkt bzw. Zwischenprodukt. Die Skalierung bezüglich der Ordinate ist in Abschnitt c anders als in den Abschnitten a und b.

Das Infrarotspektrum der Verbindung **25** in Abbildung 40 deutet wieder eine lokale C_{2v} -Symmetrie der CO-Liganden an. Dies spricht für die erhoffte Koordination von vier CO-Gruppen an ein Metallzentrum. Das Spektrum liefert allerdings keine offensichtlichen Informationen darüber, ob es sich um eine ein- oder zweikernige Verbindung handelt. Die Struktur dieses Komplexes wurde daher unter der Annahme, es handle sich um eine zweikernige Verbindung wie die-

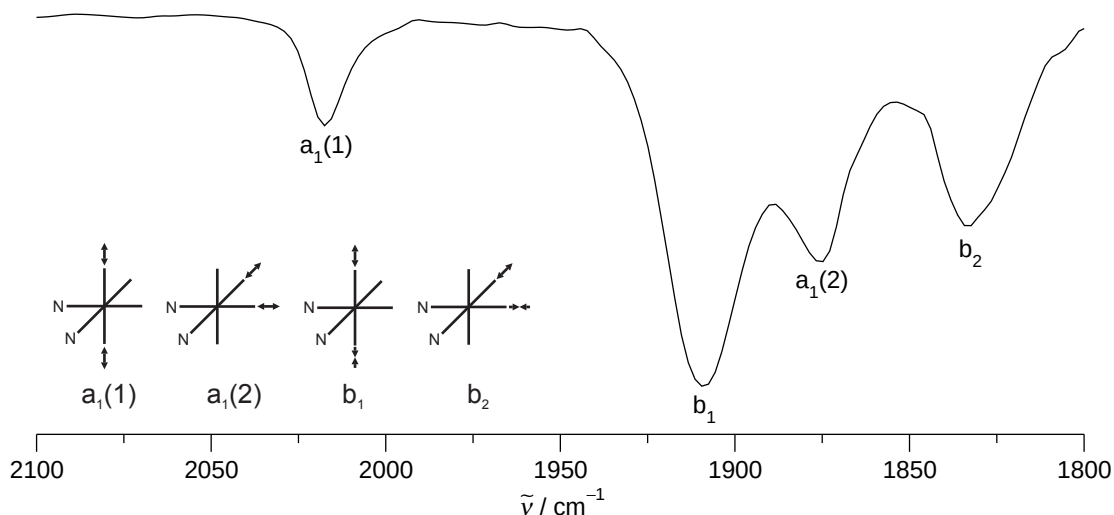


Abbildung 40: Das IR-Spektrum von Komplex **25** in CH_2Cl_2 deutet auf eine Anordnung der CO-Liganden hin, die einer lokalen C_{2v} -Symmetrie an beiden Metallzentren entspricht.

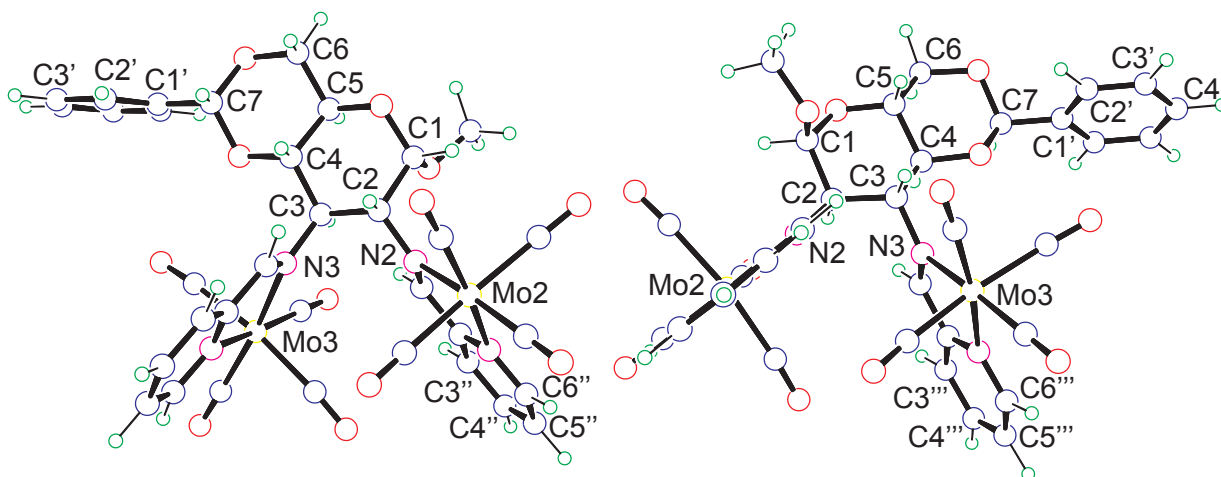


Abbildung 41: Die durch eine DFT-Rechnung bestimmte Struktur von **25** aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln.

jenige von *Peréz et al.*, in einer DFT-Rechnung optimiert. Das ebenfalls berechnete IR-Spektrum unterscheidet sich wieder leicht von dem gemessenen; die $a_1(2)$ und die b_1 -Mode vertauschen ihre Positionen, dennoch werden die Intensitäten gut wiedergegeben und ermöglichen die Korrelation der Moden in den beiden Spektren. Die DFT-Rechnung liefert acht Schwingungsmoden, vier pro Metallzentrum. Diese werden allerdings in der Messung nicht einzeln aufgelöst.

Sehr interessant ist der Blick auf die berechnete Struktur (Abbildung 41); dort sieht man sehr schnell, daß das Metallzentrum bezüglich der C^2-N^2 -Bindung *cis* zu dem dazugehörigen Proton H^2 im Pyranosering steht. Dies gilt auch für das benachbarte Metallzentrum. Durch diese Orientierung rückt die zum Picolinstickstoffatom *trans* stehende CO-Gruppe sehr nahe an das jeweilige Proton heran, so daß der C,H-Abstand für H^2 ($d = 268$ pm) und für H^3 ($d = 275$ pm) deutlich kleiner ist als die Summe der Van-der-Waals-Radien¹⁹⁰ von Wasserstoff und Kohlenstoff ($d = r_W(H) + r_W(C) = 140$ pm + 170 pm = 310 pm). Die Sauerstoff-Wasserstoff Abstände liegen für beide Gruppen bei $d \approx 300$ pm, wobei die Summe der Van-der-Waals-Radien kleiner ist ($d = r_W(H) + r_W(O) = 140$ pm + 150 pm = 290 pm). Dies eröffnet eventuell die Möglichkeit zu einer Wechselwirkung, zumal sich diese Protonen in Richtung des Anisotropiekegels der CO-Gruppe befinden. Dies sollte zu einer verminderten Abschirmung und daher zu einer Verschiebung des Protonensignals im 1H -NMR in Richtung tiefen Feldes führen. Allerdings drängt sich die Frage auf, ob der Einfluß solcher möglichen (sekundären) Effekte groß genug ist, um entscheidend zu

Tabelle 11: Die durch Koordination von **15** in **25** induzierte Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{25}) - \delta(\mathbf{15})$) in CD_2Cl_2 .

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	0.10	$H^{2'\dagger}$	-0.08	$H^{3''\dagger,\ddagger}$	-0.06
H^2	1.03	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	-0.05	$H^{4''\dagger,\ddagger}$	0.20
H^3	1.00	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	-0.05	$H^{5''\dagger,\ddagger}$	0.14
H^4	0.27	H^7	0.02	$H^{6''}$	0.48
$H^{5\dagger}$	0.17	OCH_3	0.04	$H^{3'''\dagger,\ddagger}$	-0.03
H^{6ax}	0.09			$H^{4'''\dagger,\ddagger}$	0.23
H^{6eq}	0.07	$N^2=\text{CH}$	0.55	$H^{5'''\dagger,\ddagger}$	0.18
		$N^3=\text{CH}$	0.53	$H^{6'''\dagger,\ddagger}$	0.43

† Mittelpunkt des Multipletts. ‡ Mehrere Signale unter einem.

wirken, da ja auch ein durch die Bindungen wirkender elektronischer Effekt eine dominante Rolle spielen wird.

Die NMR-Spektren sind in Abbildung 42 abgebildet und die durch die Koordination induzierten Verschiebungen sind in Tabelle 11 aufgetragen. Durch die Koordination verschiebt sich ein Teil der Protonensignale der Picolingroupen. Wie zu erwarten, erfahren die zum Stickstoffatom direkt benachbarten Protonen den größten Einfluß ($\Delta\delta = 0.43 \dots 0.48$ ppm). Ähnlich stark fällt der CIS-Effekt der Iminprotonen aus ($\Delta\delta = 0.43 \dots 0.48$ ppm). Diese Einflüsse sind allerdings nur als Indiz für die Bildung eines zweikernigen Komplexes zu sehen, eine Koordination, wie in Abbildung 35c angenommen, könnte durchaus ähnliche Effekte aufweisen. Als Nachweis für die Bildung der Verbindung **25** lassen sich die Resonanzsignale der Carbonylkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum im Zusammenspiel mit den bisher beobachteten spektroskopischen Daten aufführen. Zwischen $225 > \delta > 200$ ppm werden acht Signale in zwei Gruppen detektiert. Wie bereits früher gezeigt, lassen sich die zwei Gruppen den äquatorialen (tieferes Feld) und den axialen (höheres Feld) CO-Gruppen zuordnen. Daß acht magnetisch nicht äquivalente Signale gemessen wurden, läßt den Schluß zu, daß *zwei* Tetracarbonylfragmente dem chiralen Einfluß *eines* modifizierten Pyranosidliganden ausgesetzt sind. Weiterhin sehr interessant ist, daß die Protonen H^2 und H^3 einen überaus großen CIS-Effekt erfahren. Dieser lag bei den einkernigen Verbin-

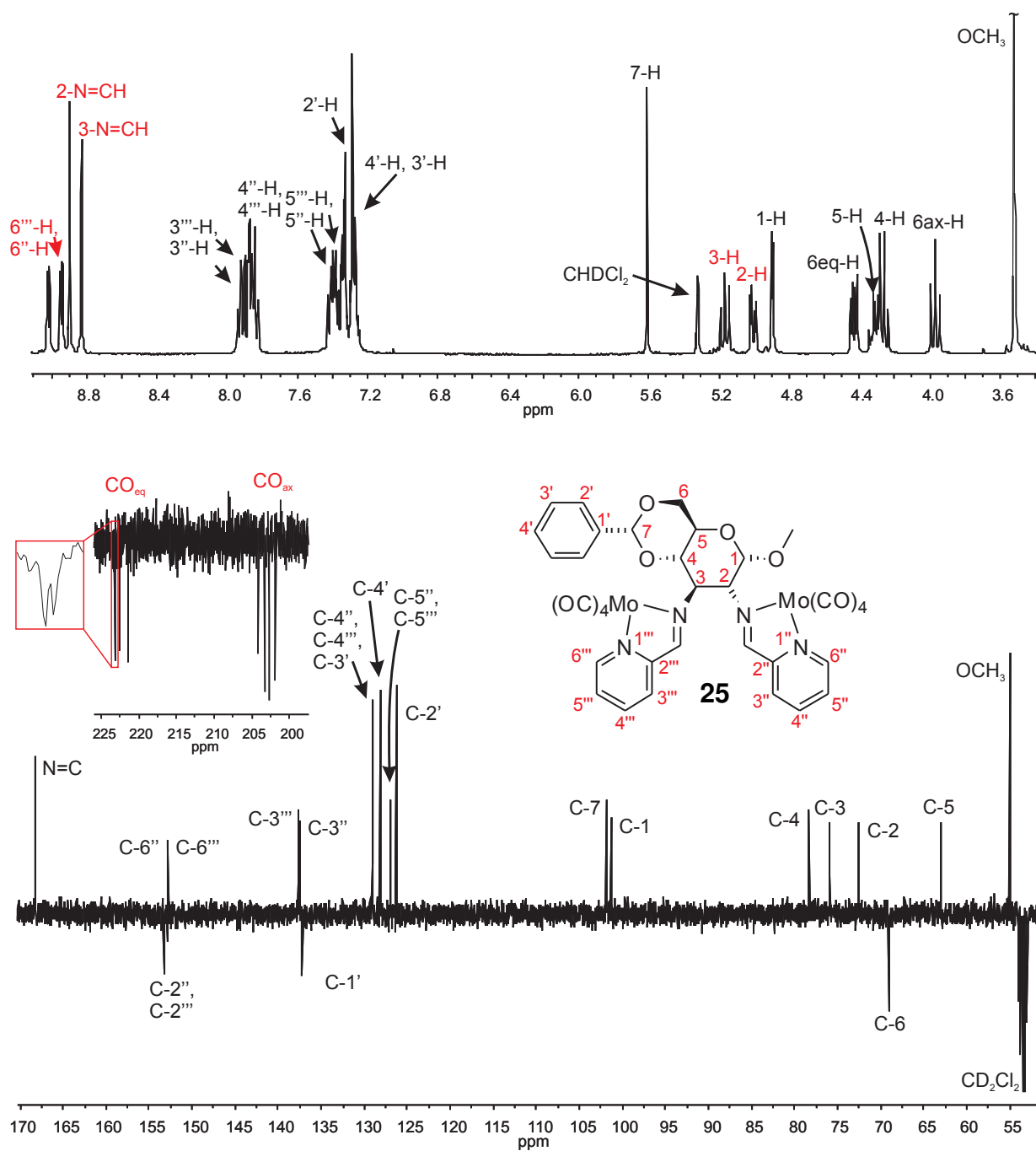


Abbildung 42: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von $(\text{OC-6-33})\text{-(Octacarbonyl-1}\kappa^4\text{C,2}\kappa^4\text{C)}\text{(methyl-2,3-bis}(N\text{-(pyridin-2-ylmethyl)en)amin)-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy-}\alpha\text{-D-glucopyranosid-1}\kappa^2\text{N}^{2,1''},2\kappa^2\text{N}^{3,1'''}\text{)dimolybdän(0)}$ ($[\text{Mo}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$, **25**) in CD_2Cl_2 .

dungen um $\Delta\delta \approx -0.75$ ppm.^a Im gerade diskutierten Molybdänkomplex liegt dieser Wert bei $\Delta\delta \approx 1.00$ ppm, was dem aus der Literatur für den Liganden und dem entsprechenden Komplex in Schema 46 entspricht. Leider stehen in der Literatur keine NMR-Daten für Ligand und Komplex im gleichen Lösungsmittel zur Verfügung. In der Annahme, daß die Verschiebungen in CDCl₃ (Ligand²⁵⁸) und CD₂Cl₂ (Komplex²⁵⁷) ähnlich genug sind, um eine solche Aussage zu treffen, wurde der CIS-Wert für das NCH-Proton berechnet. Dieser beträgt $\Delta\delta \approx 0.98$ ppm und entspricht dem der Verbindung **25**.

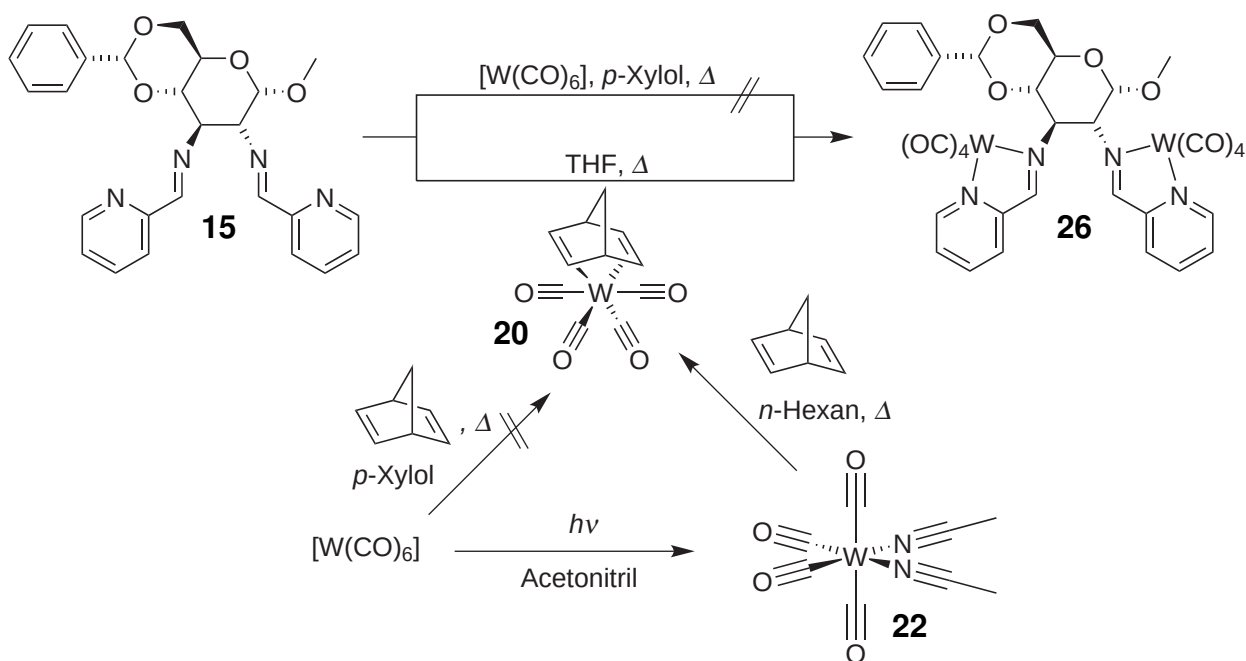
Die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 diskutiert.

3.4.2 Darstellung und Charakterisierung von [W₂(α MeBGdIPic)(CO)₈] (**26**)

Analog zu der Darstellung von **25** wurde zunächst der Ligand **15** unter gleichen Reaktionsbedingungen und angepasster Stöchiometrie mit Hexacarbonylwolfram(0) zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt (Schema 48). Aus dem ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ließ sich nur eine ca. zwei-prozentige Umsetzung nachweisen, darum wurde die Reaktion ein zweites Mal mit doppelter Reaktionsdauer durchgeführt. Da sich auch diesmal keine nennenswerte Produktbildung nachweisen ließ, sollte der in Schema 48 unten abgebildete Reaktionspfad beschriftet und der picolinhaltige Ligand mit (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)wolfram(0) (**20**) in absolutiertem THF eingesetzt werden.

20 mußte dazu vorher synthetisiert werden. Die Reaktion des frisch destillierten Norbornadiens in refluxierendem *p*-Xylol mit [W(CO)₆] unter Stickstoff als Inertgas gelang leider nicht. Zunächst resublimierte [W(CO)₆] in den oberen Teil der Apparatur, so daß eine etwas niedrigere Reaktionstemperatur gewählt wurde ($T = 140$ °C). Nach einer Reaktionszeit von ca. 65 Stunden wurde die Reaktion abgebrochen und erfolglos versucht, das Produkt mit absolutiertem *n*-Hexan aus dem polymeren Rückstand zu extrahieren. In Anlehnung an ähnliche Umsetzungen^{259,260} gelang die Reaktion zum **20** durch Verwendung von vorher für andere Reaktionen photochemisch synthetisiertem **22** und Norbornadien in siedendem absolutiertem *n*-Hexan. Durch Abkühlen der Reaktionslösung auf $T = -78$ °C konnte **20** isoliert und durch anschließende Sublimation im Ölpumpenvakuum bei $T = 80$ °C in Form gelber Kristalle rein und in ausreichend guter Ausbeute erhalten werden.

^aAbhängig vom Lösungsmittel; für den Molybdänkomplex **12** und den Wolframkomplex **13** in C₆D₆. Der Chromkomplex **11** zeigte in CD₂Cl₂ Werte um $\Delta\delta \approx -0.25$ ppm.



Schema 48: Die Reaktion von $(OC-6-22)$ -Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)wolfram(0) (**20**) mit Verbindung **15** führte zum gewünschten Produkt **26**, die Umsetzung des Liganden mit $[W(CO)_6]$ hingegen nicht. **20** ließ sich aus **22** gewinnen, nicht aber durch Reaktion mit $[W(CO)_6]$.

Zur erfolgreichen Darstellung von **26** wurden zwei Äquivalente **20** mit einem Äquivalent **15** unter Rückfluß in absolutiertem THF zur Reaktion gebracht. Nach 1.5 Stunden war die zunächst farblose Reaktionslösung dunkelrot gefärbt. Nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Produkt mit absolutiertem *n*-Hexan ausgefällt und unter Stickstoff filtriert.

Das Infrarotspektrum von **26** zeigte im Carbonylstreckschwingungsbereich vier Banden, die auf eine lokale C_{2v} -Symmetrie der CO-Liganden schließen ließen (Abbildung 43). Die Auswertung der NMR-Spektren (Abbildung 44) ließ desweiteren den Schluß zu, daß es sich um eine mit dem Molybdänkomplex **25** homologe Verbindung handelte, da zum einen die Signale der Protonen der Imindoppelbindungen und die der Protonen benachbart zu den Picolinstickstoffatomen im Vergleich mit den NMR-Spektren des freien Liganden deutlich in Richtung des tiefen Feldes verschoben sind (Tabelle 12). Dieser CIS-Effekt ist in der hier besprochenen Verbindung stärker ausgeprägt als in seinem leichteren Homologen. Zum anderen sind die Protonen H^2 und H^3 wieder über $\Delta\delta > 1$ ppm in die gleiche Richtung verschoben. Der CO-Bereich des ^{13}C -NMR-Spektrums zeigt außerdem acht magnetisch nicht äquivalente Kohlenstoffatome an, die in zwei Gruppen zusammenfallen. Dies läßt sich wieder durch das Vorhandensein zweier Tetracarbonylmetallfragmente an einem Pyranosidliganden erklären.

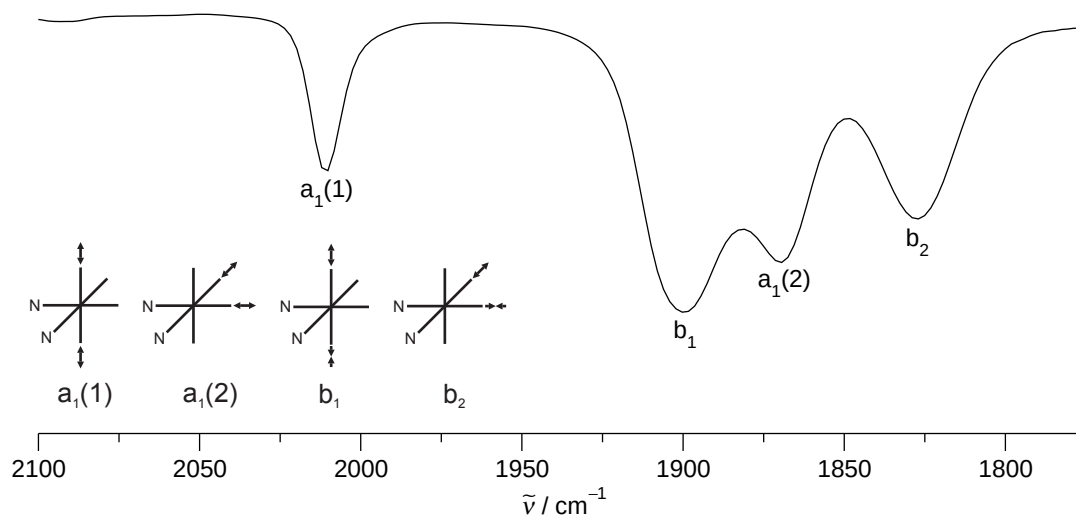


Abbildung 43: Das IR-Spektrum von Komplex **26** in CD_2Cl_2 deutet auf eine Anordnung der CO-Liganden hin, die einer lokalen C_{2v} -Symmetrie an beiden Metallzentren entspricht.

Dieser Wolframkomplex kristallisierte ebenso wie der vorher beschriebene Molybdänkomplex in feinen roten Nadeln aus verschiedenen Lösungsmitteln aus, so daß keine Einkristalle erhalten werden konnten, die sich für eine Strukturanalyse eigneten. Die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 diskutiert.

Tabelle 12: Die durch Koordination von **15** in **26** induzierte Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{26}) - \delta(\mathbf{15})$) in CD_2Cl_2 .

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	0.14	$H^{2'\dagger}$	-0.09	$H^{3''}$	-0.03
H^2	1.21	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	-0.04	$H^{4''}$	0.21
H^3	1.08	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	-0.04	$H^{5''\dagger,\ddagger}$	0.11
H^4	0.30	H^7	0.02	$H^{6''}$	0.51
$H^{5\dagger}$	0.20	OCH_3	0.04	$H^{3'''}$	0.03
H^{6ax}	0.10			$H^{4'''}$	0.28
H^{6eq}	0.07	$N^2=\text{CH}$	0.86	$H^{5''' \dagger,\ddagger}$	0.15
		$N^3=\text{CH}$	0.85	$H^{6''' \dagger,\ddagger}$	0.61

† Mittelpunkt des Multipletts. ‡ Mehrere Signale unter einem.

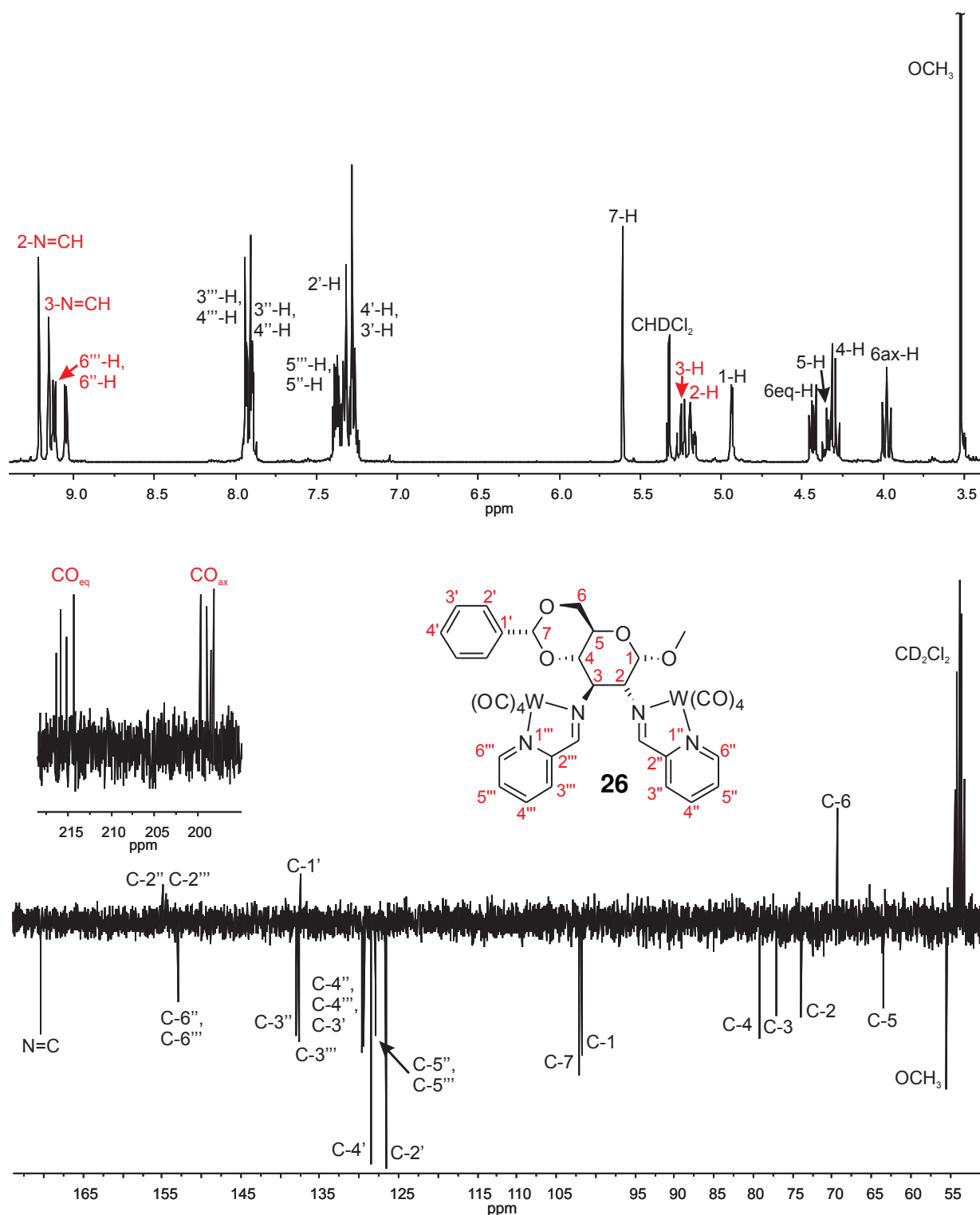
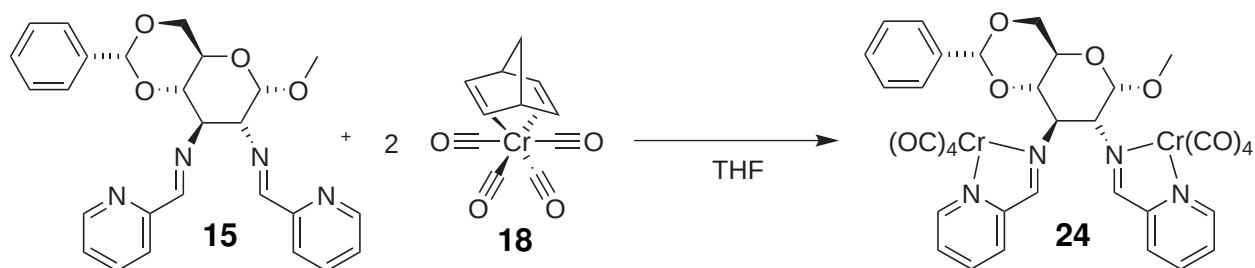


Abbildung 44: Das ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ-¹³C-NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von (OC-6-33)-(Octacarbonyl-1κ⁴C,2κ⁴C)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-α-D-glucopyranosid-1κ²N^{2,1''},2κ²N^{3,1'''})diwolfram(0) ([W₂(αMeBGdIPic)(CO)₈], **26**) in CD₂Cl₂.



Schema 49: Die Umsetzung von $(OC\text{-}6\text{-}22)\text{-Tetracarboxyl}(\eta^4\text{-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien})\text{chrom(0)}$ (**18**) mit Verbindung **15** führte zum gewünschten Produkt **24**.

3.4.3 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cr}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$ (**24**)

Da die Reaktion zum zweikernigen Wolframkomplex **26** unter Verwendung des $(OC\text{-}6\text{-}22)\text{-Tetracarboxyl}(\eta^4\text{-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien})\text{wolfram(0)}$ erfolgreich verlief, wurde die Synthese zum entsprechenden Chromkomplex in analoger Weise durch Umsetzung von $(OC\text{-}6\text{-}22)\text{-Tetracarboxyl}(\eta^4\text{-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien})\text{chrom(0)}$ (**18**) über 18 Stunden bei Raumtemperatur durchgeführt (Schema 49). Diese Vorläuferverbindung wurde bereits bei der alternativen Synthese des einkernigen Chromkomplexes **11** eingesetzt.

Auch dieser Komplex kristallisierte in sehr langen, aber leider auch sehr dünnen Nadeln, so daß keine Einkristalle erhalten werden konnten, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eig-

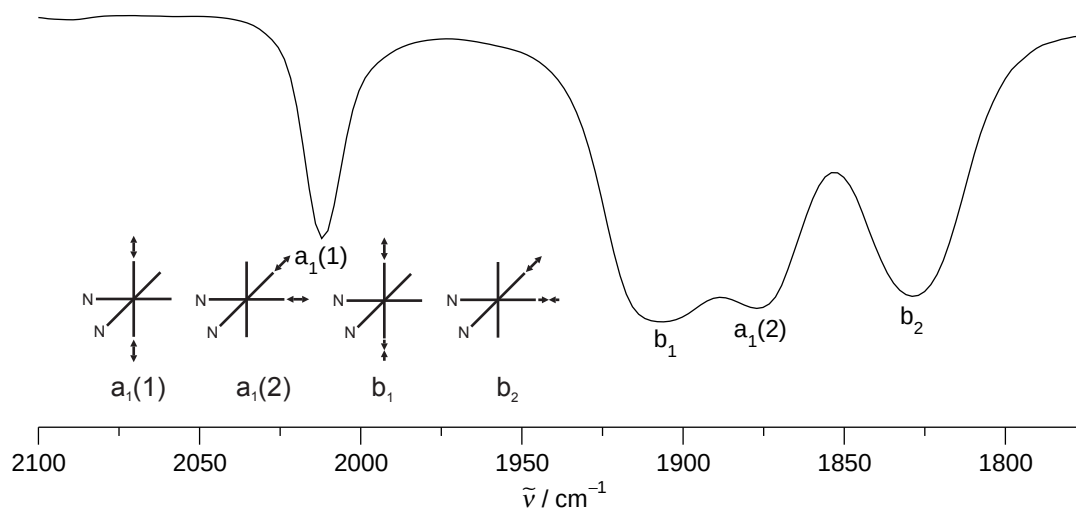


Abbildung 45: Das IR-Spektrum von Komplex **24** in CD_2Cl_2 deutet auf eine Anordnung der CO-Liganden hin, die einer lokalen C_{2v} -Symmetrie an beiden Metallzentren entspricht.

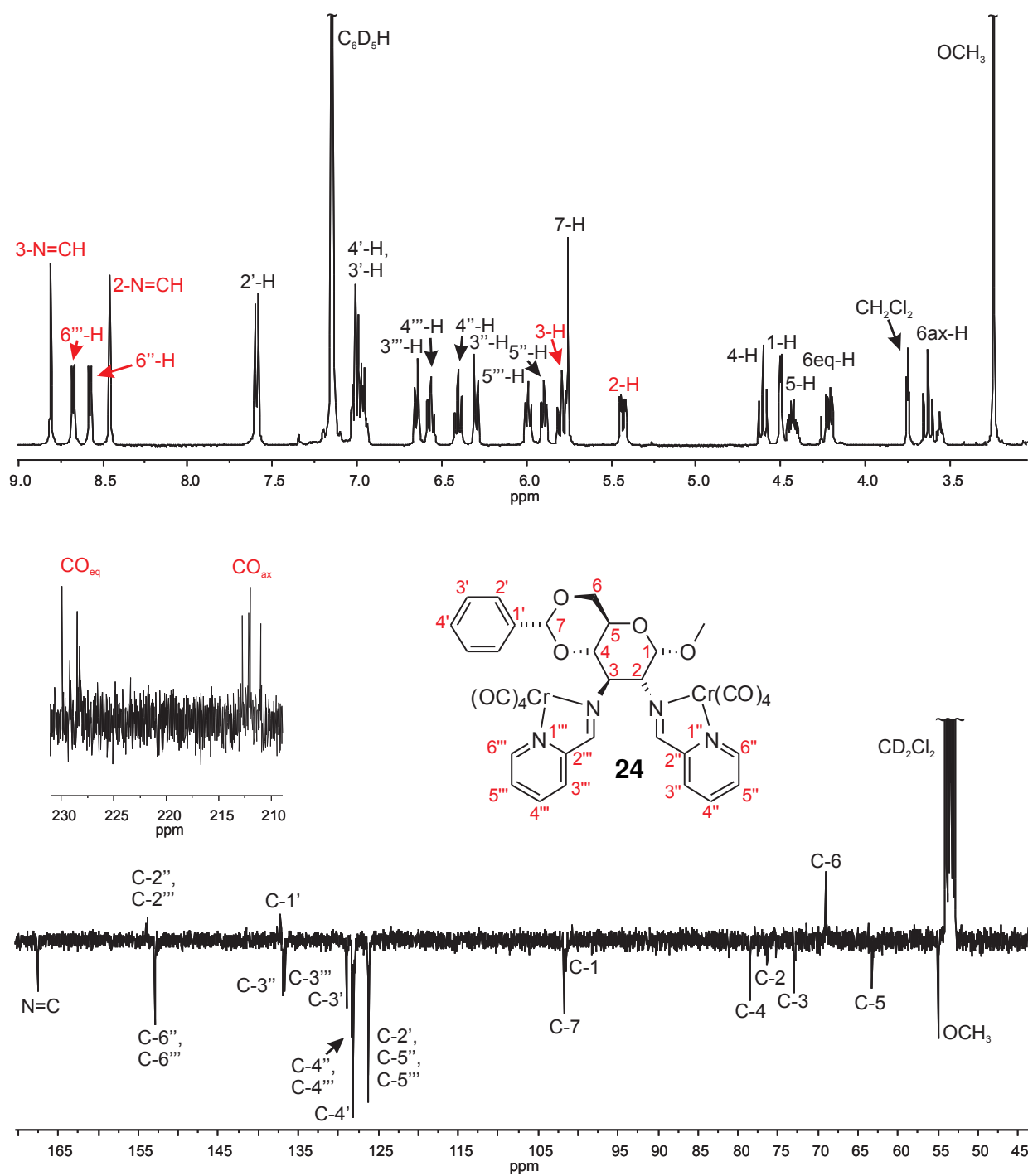


Abbildung 46: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, C_6D_6 , oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, CD_2Cl_2 , unten) von (OC-6-33)-(Octacarbonyl- $1\kappa^4\text{C}, 2\kappa^4\text{C}$)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $1\kappa^2\text{N}^{2,1''}, 2\kappa^2\text{N}^{3,1'''}$)dichrom(0) ($[\text{Cr}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8]$, **24**).

Tabelle 13: Die durch Koordination von **15** in **24** induzierte Verschiebung der ^1H -Resonanzsignale ($\Delta\delta = \delta(\mathbf{24}) - \delta(\mathbf{15})$) in C_6D_6 .

Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm	Position	$\Delta\delta$ / ppm
H^1	-0.07	$H^{2'\dagger}$	0.30	$H^{3''\ddagger}$	-1.78
$H^{2\dagger,\ddagger}$	1.39	$H^{3'\dagger,\ddagger}$	-0.04	$H^{4''}$	-0.44
H^3	1.21	$H^{4'\dagger,\ddagger}$	-0.04	$H^{5''}$	-0.54
$H^{4\dagger,\ddagger}$	0.57	H^7	0.33	$H^{6''}$	0.36
$H^{5\dagger,\ddagger}$	0.13	OCH_3	0.15	$H^{3'''\ddagger}$	-1.43
H^{6ax}	-0.04			$H^{4'''}$	-0.26
$H^{6eq\dagger,\ddagger}$	-0.07	$N^2=\text{CH}$	-0.20	$H^{5'''}$	-0.40
		$N^3=\text{CH}$	0.06	$H^{6'''}$	0.38

† Mittelpunkt des Multipletts. ‡ Mehrere Signale unter einem.

neten. Daß sich eine den vorhergegangenen Komplexen analoge Struktur gebildet hatte, wurde durch die Infrarot- und NMR-Spektroskopie belegt. Im IR-Spektrum konnte die lokale C_{2v} -Symmetrie der Tetracarbonylfragmente gezeigt werden (Abbildung 45). Das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 46) wurde allerdings im Gegensatz zu denen der höheren Homologen in C_6D_6 vermessen, weshalb die CIS-Werte (Tabelle 13) mit den anderen nicht vergleichbar sind. Durch das andere Lösungsmittel wurden die einzelnen Resonanzsignale deutlich besser separiert, und zum Teil liegen sie an unerwarteten Positionen. So findet man das Signal des anomeren Protons H^1 bei höherem Feld als das vom H^4 . Die Resonanzsignale der Protonen H^2 und H^3 liegen deutlich weiter zum tiefen Feld verschoben als der Rest der Pyranoseprotonen, H^3 liegt sogar links von H^7 . Ähnlich drastische Auswirkungen hat die Koordination an die Chromzentren auch für die aromatischen Protonen der zwei Heterocyclen. Sie werden bis zu $\Delta\delta = 1.8$ ppm in Richtung hohen Feldes verschoben und „rutschen“ quasi aus dem für aromatische Protonen typischen Bereich heraus. Interessanterweise bleiben die Signale der Protonen in der Nähe der Koordinationsstellen nahezu an ihren ursprünglichen Stellen liegen. Einzig die bereits erwähnten Signale von H^2 und H^3 werden deutlich aus den Lagen verschoben ($\Delta\delta \approx 1.2 \dots 1.5$ ppm), die sie im unkoordinierten Liganden innehaben. Das ^{13}C -NMR-Spektrum, das aus Löslichkeitsgründen in CD_2Cl_2 vermessen wurde, zeigt die erwartete Aufspaltung der Carbonylkohlenstoffatomsignale in zwei

Gruppen zu je vier Resonanzlinien, so daß wieder von einer doppelten Koordination an den Liganden ausgegangen werden kann.

Die durch DFT-Berechnungen ermittelte Struktur des zweikernigen Chromkomplexes ist in Abbildung 47 wiedergegeben. Die Überprüfung der Struktur durch die Berechnung des IR-Spektrums ergab nur eine schwache imaginäre Mode ($\tilde{\nu} \approx -8 \text{ cm}^{-1}$), die auf eine nicht ganz optimale Anordnung des Phenylrings der Benzylidenschutzgruppe zurückzuführen ist. Die C,H-Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen der zum H^2 und H^3 *cis* stehenden äquatorialen CO-Gruppen betragen $d = 249 \text{ pm}$ beziehungsweise $d = 253 \text{ pm}$ und sind damit ca. $\Delta d \approx 20 \text{ pm}$ kürzer als die entsprechenden Abstände in **25**. Diese waren bereits deutlich kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien der entsprechenden Elemente. Die Sauerstoff-Wasserstoff-Abstände liegen für beide Gruppen bei ca. $d \approx 280 \text{ pm}$ und fallen damit auch um $\Delta d \approx 20 \text{ pm}$ kürzer aus. Die Verkürzung dieser Abstände ist den deutlich kleineren Metallkernen geschuldet und eröffnet ebenfalls unter Umständen die Möglichkeit zu Wechselwirkungen. Es kann allerdings nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß die stärkeren CIS-Werte für H^2 und H^3 durch den noch näher stehenden Anisotropiekegel der Carbonylgruppe hervorgerufen werden, da das verwendete Lösungsmittel C_6D_6 offensichtlich zu anderen CIS-Effekten führt als das sonst verwendete CD_2Cl_2 .

Die optischen Eigenschaften und die Fähigkeit zur Kohlenstoffmonoxidfreisetzung werden in Abschnitt 3.6 und 3.7 diskutiert.

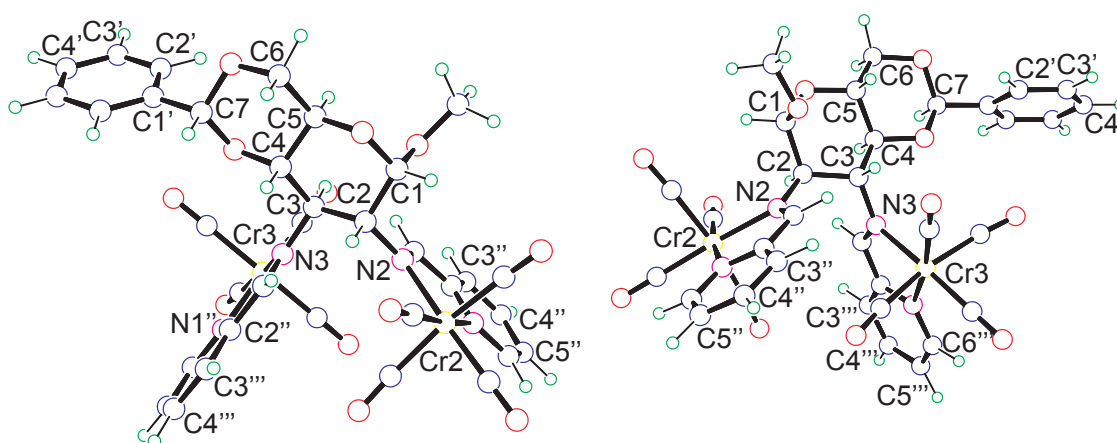


Abbildung 47: Die durch eine DFT-Rechnung bestimmte Struktur von **24** aus zwei unterschiedlichen Blickwinkeln.

Zwischenergebnis In diesem Kapitel wurden die erfolgreichen Synthesen von drei Komplexen mit Carbonylmetallfragmenten der Gruppe 6 unter der Verwendung des Liganden **15** gezeigt. Die Strukturen der zwei leichteren Komplexe (mit Chrom und Molybdän als Zentralmetalle) wurden durch theoretische Betrachtungen (DFT) berechnet und die Bildung der drei Verbindungen durch Elementaranalyse und spektroskopische Messungen nachgewiesen. Die spektroskopischen Untersuchungen lieferten Indizien, die strukturelle Rückschlüsse ermöglichten. Alle drei Verbindungen scheinen demnach strukturell sehr ähnlich zu sein.

3.5 Modifikationen an der Diaminoglucose II

3.5.1 Darstellung, Charakterisierung und Anwendungsversuche von **17**

Die *Jacobsen*-Epoxidierung wurde bereits auf Seite 35 erwähnt. Sie ist eine sehr elegante Möglichkeit, optisch aktive Epoxide durch asymmetrische Katalyse herzustellen und verwendet in der Regel Mangan(III)-Salen-Komplexe, die sich von der in Abbildung 48a gezeigten Verbindung ableiten.²⁶¹ Die Ethylendiamineinheit läßt sich durch diejenige der 2,3-Diaminozuckerderivate ersetzen. Die resultierenden Verbindungen eignen sich als Liganden zur enantioselektiven Epoxidierung, wie durch *Ruffo et al.* bereits gezeigt wurde.¹⁷⁵ Bei den Salenen handelt es sich bekanntlich um Diiminverbindungen; dieser Aspekt wurde jedoch in Kapitel 3.3 nicht weiter behandelt. Dies soll an dieser Stelle nachgeholt werden.

Die in Abbildung 48b gezeigte Verbindung **17** basiert auf dem in dieser Arbeit verwendeten Strukturmotiv und ist in der Literatur nicht bekannt. Sie wurde aus der Diaminoverbindung **10** mit frisch destilliertem Salicylaldehyd durch einstündiges Erhitzen unter Rückfluß in Toluol erhalten. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand aus Methanol

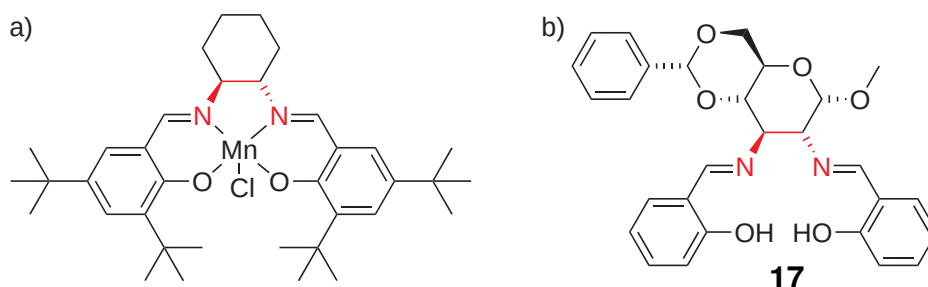


Abbildung 48: Die Ethylendiamineinheit von Salenen läßt sich durch die Ethylendiamineinheit der 2,3-Diaminoglucose ersetzen.

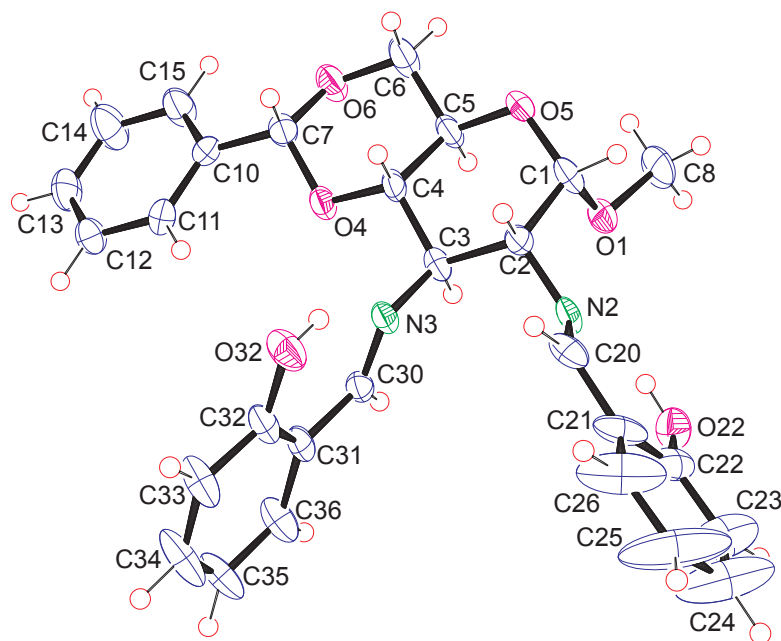


Abbildung 49: Die Molekülstruktur des Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[[(2-hydroxyphenyl)methylen)amino]- α -D-glucopyranosid (α MeBGSal, **17**). Man erkennt eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome C^{22} bis C^{25} .

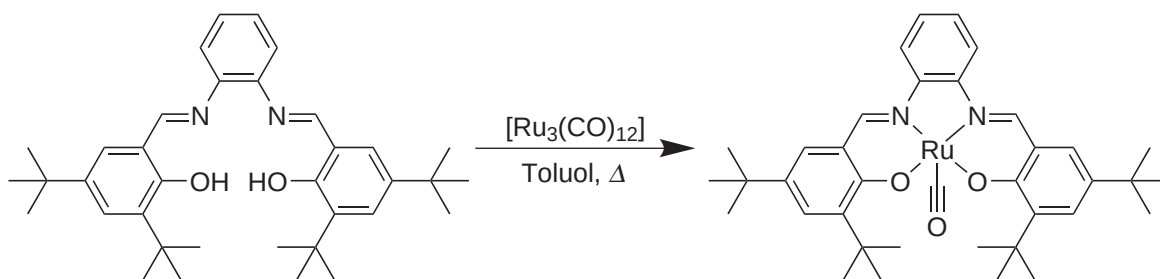
umkristallisiert, wobei das Produkt in gelben Nadeln anfiel, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten.

Die Verbindung kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_12_12$, allerdings weichen die Winkel der Elementarzelle von der orthorhombischen Geometrie

Tabelle 14: Die Tabelle faßt die wichtigen Strukturparameter des Salenderivates **17** zusammen und stellt diese den theoretischen Strukturdaten des 2,3-Diaminoglucosederivates **10** gegenüber.

α MeBGSal (17)				α MeBdAG (10)			
Winkel / °		Abstände / pm		Winkel / °		Abstände / pm	
$N^2-C^2-C^3-N^3$	63.82(44)	N^2, N^3	290.8(5)	$N^2-C^2-C^3-N^3$	56.30	N^2, N^3	284.7
$H^2-C^2-C^3-H^3$	174.5(4)	C^2-C^3	155.4(6)	$H^2-C^2-C^3-H^3$	176.7	C^2-C^3	154.4
$O^1-C^2-C^3-N^3$	49.91(46)			$O^1-C^2-C^3-N^3$	56.16		
$(O^4-O^6)-(C^{11}-C^{15})^\dagger$	8.50(18)			$(O^4-O^6)-(C^{2'}-C^{2'})^\dagger$	85.57		

[†]Winkel zwischen den in Abbildung 16c eingezeichneten Linien.



Schema 50: *Brada et al.* zeigen einen interessanten Weg zur Darstellung von Salophen Komplexen, die ein Ruthenium(II)-Carbonyl-Fragment koordinieren.²⁶²

leicht zu einem monoklinen System hin ab. Die asymmetrische Einheit beinhaltet eine Formeleinheit des Moleküls (Abbildung 49). Die wichtigen Winkel und Abstände von **17** sind in Tabelle 14 den entsprechenden Daten der Ausgangsverbindung **10** gegenüber gestellt. Der sterische Anspruch der aromatischen Substituenten an den Stickstoffatomen der $N^2-C^2-C^3-N^3$ -Einheit führt zu einer leichten Vergrößerung ebendieses Diederwinkels um ungefähr $\Delta\tau \approx 7.5^\circ$. Infolge dessen verkleinert sich der $H^2-C^2-C^3-H^3$ -Winkel minimal ($\Delta\tau = 2.2^\circ$). Die C^2-C^3 -Bindungslängen stimmen im Rahmen des Meßfehlers überein.

Die NMR-Spektren sind in Abbildung 50 gezeigt. Wie bei der vorher diskutierten Verbindung **15** sorgen die aromatischen Substituenten an den Stickstoffatomen für eine Vielzahl an Resonanzsignalen, die zum Teil sehr eng beieinander liegen. Dies erschwert die exakte Zuordnung der Protonen $H^{3''}$ und $H^{3'''}$ sowie der (dazugehörigen) Kohlenstoffatome ($C^{3''}$, $C^{3'''}$, $C^{4''}$ und $C^{4'''}$). Das ^1H -NMR-Spektrum weist aber ausreichend isoliertstehende Signale auf, die eine erfolgreiche Koordination eines Metallzentrums durch eine deutliche Verschiebung anzeigen könnten. Besonders hervorgehoben seien wieder die Protonensignale der Imin- und die Hydroxygruppen, deren Protonen im Falle einer Komplexbildung substituiert würden.

Die Anwendbarkeit von Ruthenium-Salen-Komplexen in verschiedenen asymmetrischen Katalysen wurde in den vergangenen Jahren immer wieder belegt.²⁶³ Interessant hierbei ist, daß sich Ruthenium-Salen-Komplexe, die einen CO-Liganden tragen, für die asymmetrische Sulfimierung eignen.²⁶⁴ Solche Salen- oder Salophen-Verbindungen lassen sich in der Regel durch direkte thermische Umsetzung des Liganden mit Dodecacarbonyltriruthenium(0) erhalten (Schema 50).²⁶² Von dem in Schema 50 gezeigten Ruthenium-Komplex erwartet man natürlich keine stereoselektive Induktion, da der Ligand achiral ist. Doch kann man sich vorstellen, daß der Monosaccharid-modifizierte Ligand **17** zu einer chiralen Induktion befähigt ist. Die Darstellung

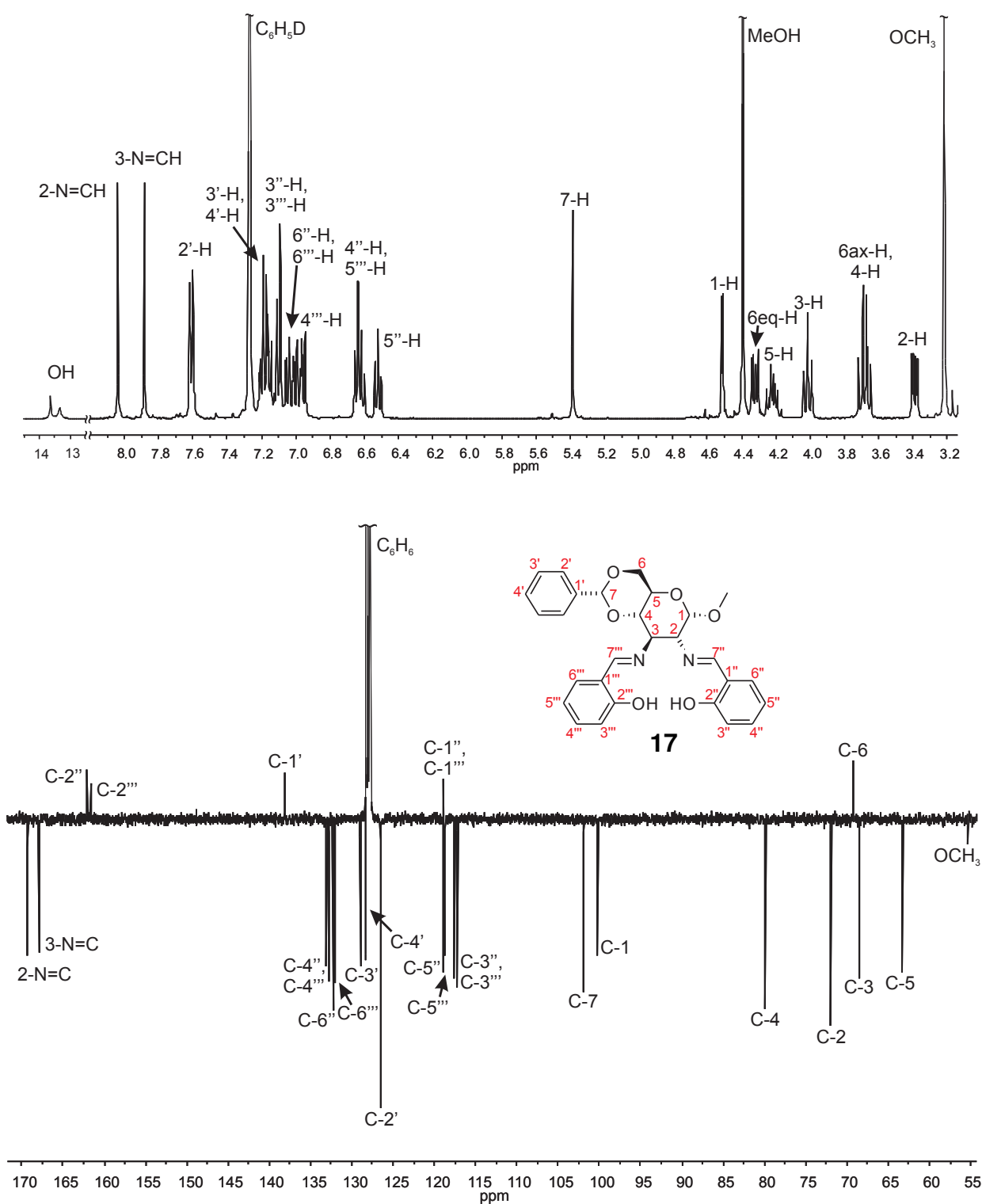
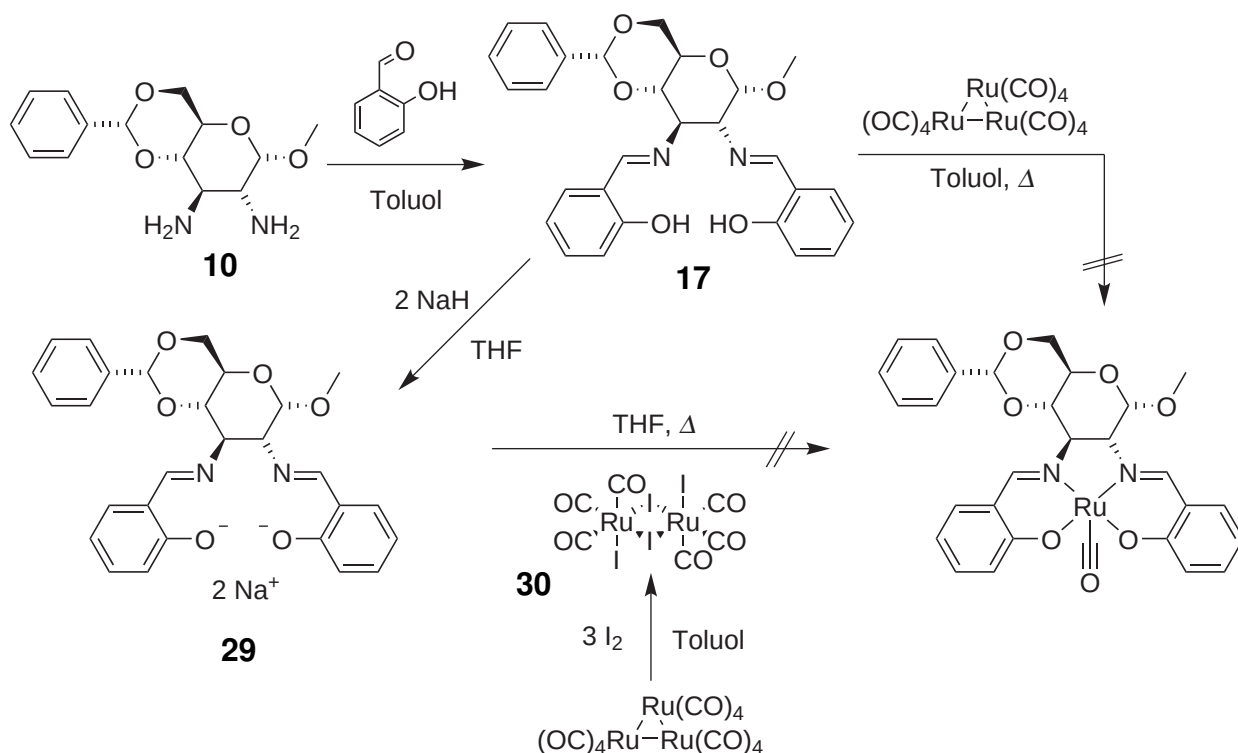


Abbildung 50: Das 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[[(2-hydroxyphenyl)methylen]amino]- α -D-glucopyranosid (α MeBGSal, **17**) in C_6D_6 .



Schema 51: Die Versuche zur Darstellung des abgebildeten Salenkomplexes aus Salen **17** durch direkte Reaktion mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ sowie über das Dinatriumsalz **29** durch Reaktion mit **30** schlugen fehl.

eines solchen Komplexes wurde zunächst durch Reaktion der homoleptischen Rutheniumverbindung versucht, indem **17** mit $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ in absolutiertem Toluol für 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt wurde (Schema 51). Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben den Signalen des Dodecacarbonyltriruthenium(0) ($\tilde{\nu} = 2053, 2024, 1997 \text{ cm}^{-1}$) ein weiteres Signal bei $\tilde{\nu} = 1944 \text{ cm}^{-1}$, welches durchaus von einem Ruthenium-Salen-Carbonylkomplex stammen könnte. Das entsprechende ^1H -NMR deutete allerdings auf Zersetzung und sehr geringen Umsatz hin, so daß ein weiterer Reaktionsweg in Betracht gezogen wurde. In diesem sollte **17** durch doppelte Deprotonierung mit NaH die Dinatriumverbindung **29** hergestellt werden, die mit der zweiker-nigen Rutheniumverbindung **30** zum gewünschten Produkt reagieren sollte.²⁶⁵ Dazu wurde **30** durch Oxidation von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit I₂ in absolutiertem Toluol erhalten. Doch auch dieser Versuch führte nicht zu dem gewünschten Produkt.

Weitere Versuche, eine Ruthenium-Salen-Carbonylverbindung zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht unternommen. Dennoch soll hier kurz erwähnt werden, welche Möglichkeiten zu einer erfolgreichen Synthese führen könnten: Bei den Verbindungen, die auf Metallen der Gruppe 6 basieren, wurde die Erfahrung gemacht, daß kürzere Reaktionszeiten durch erhöhte

Reaktionstemperaturen erreicht werden können und daß es in solchen Fällen zu geringerer Bildung von Nebenprodukten kommen könnte. Daher sollte eine erneute Reaktion zum Beispiel in *p*-Xylol durchgeführt werden. Die in der aufgeführten Literatur genannten Reaktionsparameter bezogen sich auf die in Schema 50 gezeigte Reaktion. Dieses Salophen sollte besser koordinieren als das Salen **17** und ist zudem sterisch weniger anspruchsvoll.

Als Alternative zur Verwendung des Dinatriumsalzes **29** bietet sich eventuell der Einsatz eines Dithalliums Salzes an, da sich schwerlösliches Thallium(I)-iodid bilden würde, was als zusätzliche Triebkraft der Reaktion nützen könnte.

3.5.2 Darstellung, Charakterisierung und Anwendungsversuche von **16**

Die sehr erfolgreiche und vielseitige Anwendbarkeit des sogenannten „Trost-Liganden“ (Abbildung 51a) wurde im ersten Teil dieser Arbeit bereits ausführlich erläutert. Es handelt sich um ein chirales Diamid, das durch Kondensation von 1,2-Diaminocyclohexan und Picolinsäure hergestellt wird.¹²¹ Auch dieses Ethylendiamin-Motiv sollte sich durch den Diaminozucker **10** substituieren lassen und so zu einem interessanten potentiellen Liganden führen. Neben der — später diskutierten — Eignung in der stereoselektiven Allylierung bestünde die Möglichkeit, mit diesem Liganden Komplexverbindungen herzustellen und so die strukturellen Eigenheiten genauer zu studieren.

Die Darstellung von **16** gelang durch Umsetzung von **10** mit Picolinsäure in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und katalytischen Mengen 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP). Die Reaktionslösung wurde 48 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Anschließend wurde der entstandene Feststoff filtriert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert, nachdem die zunächst rote Reaktionslösung mit Aktivkohle entfärbt wurde.

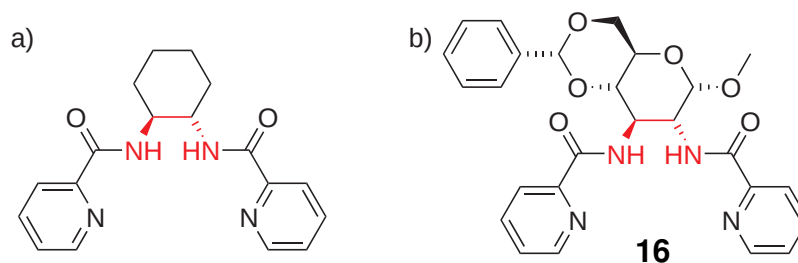


Abbildung 51: Der Trost-Ligand (a) ist ein Diamid und wird aus einem Diaminocyclohexan erhalten. Dies kann durch den Diaminozucker **10** ersetzt werden (b).

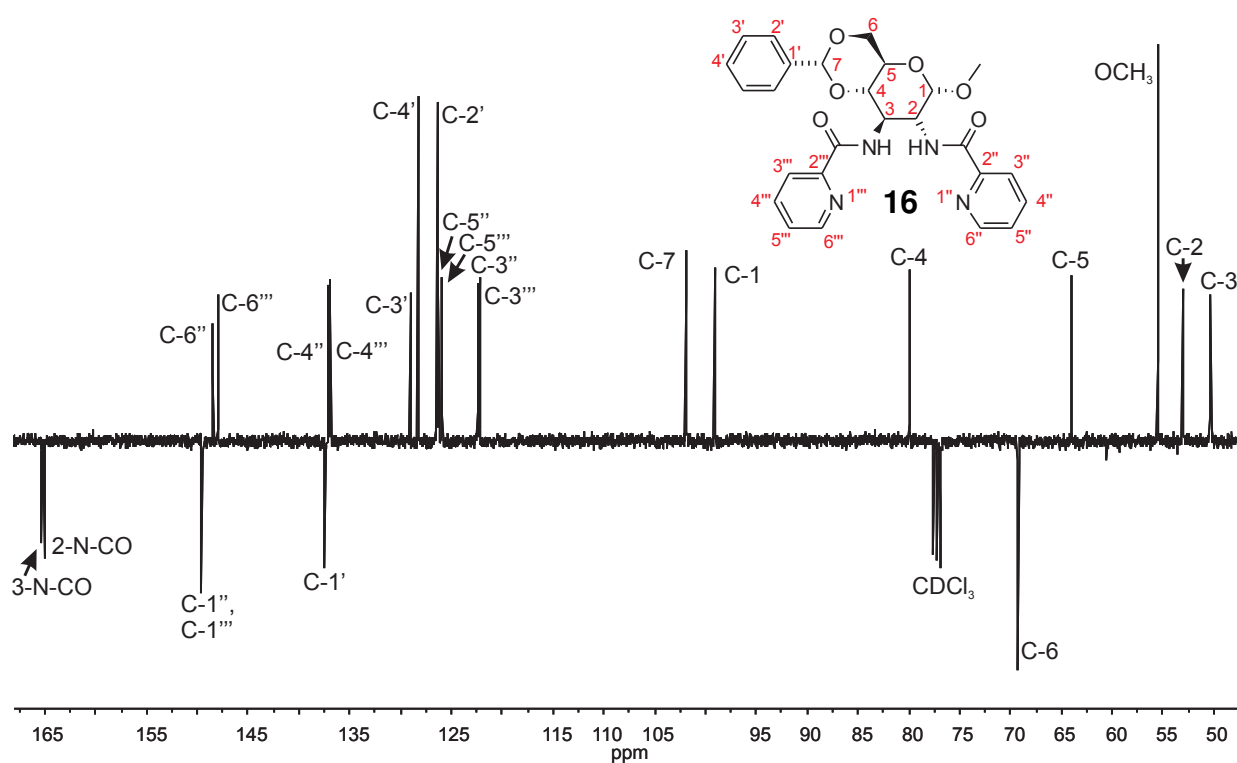
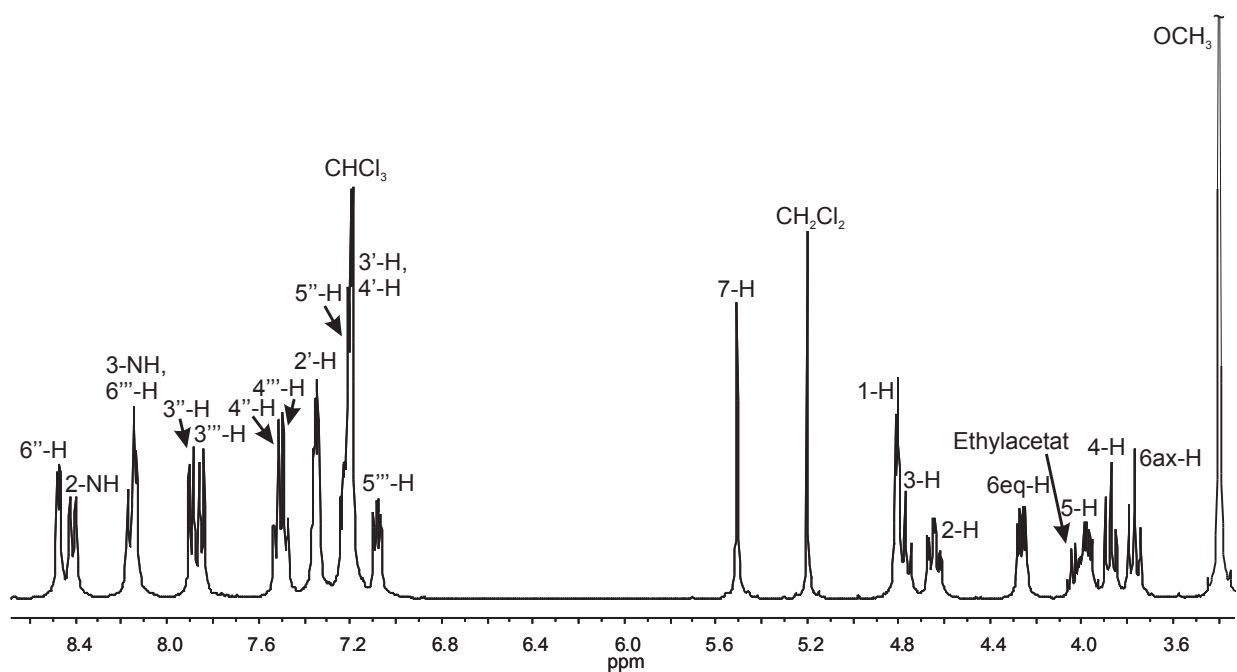


Abbildung 52: Das ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, oben) und DEPTQ- ^{13}C -NMR-Spektrum (100 MHz, unten) von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid (α MeBGdPicAmid, **16**) in CDCl_3 .

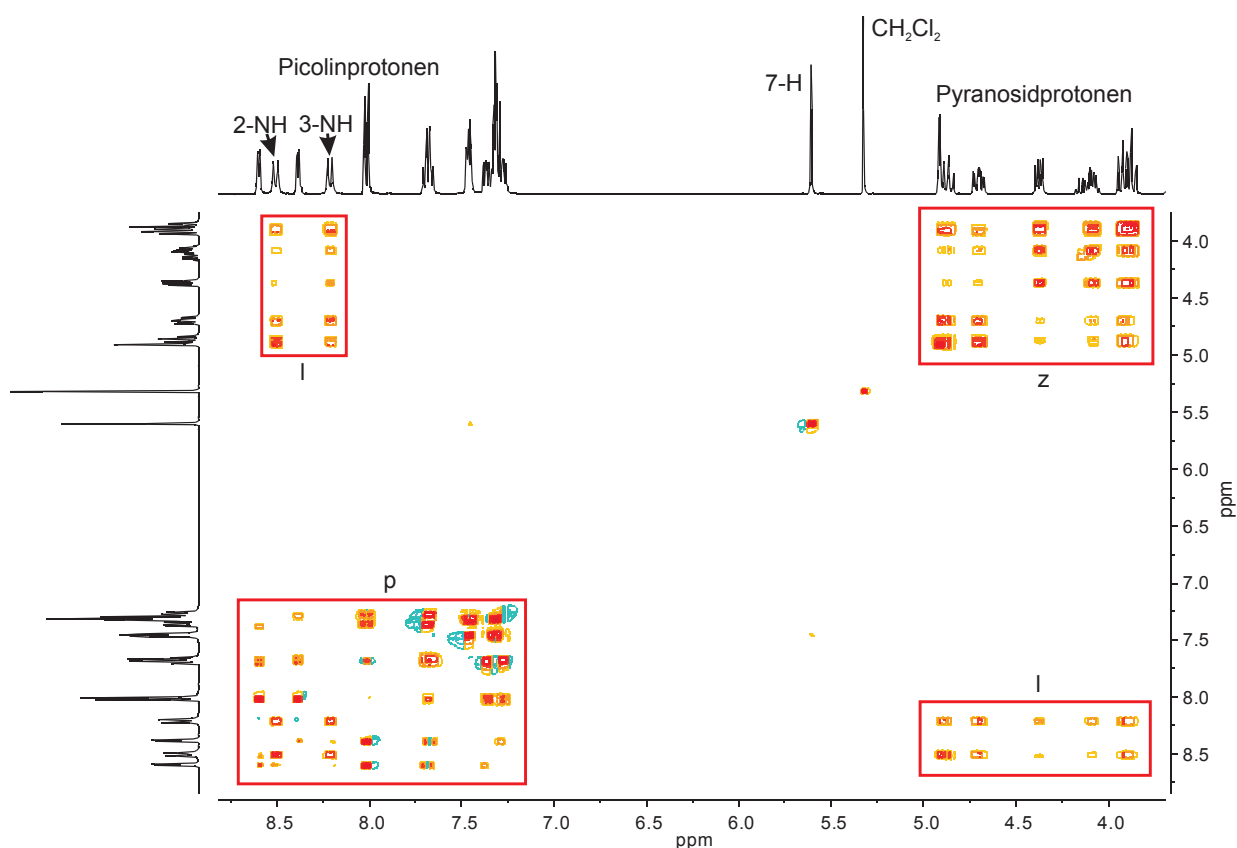
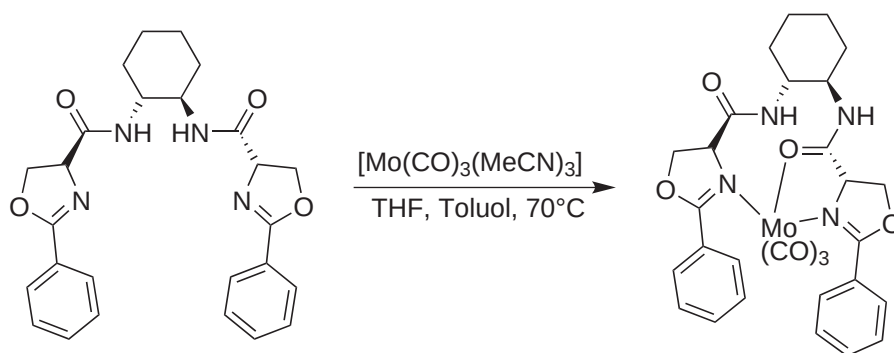


Abbildung 53: Das TOCSY-NMR-Spektrum (400 MHz) von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum von **16** ist in Abbildung 52 gezeigt. Die Protonen H^2 und H^3 sind durch den Einfluß der Amidgruppe in Richtung tiefen Feldes verschoben und liegen sehr nahe an dem anomeren Proton H^1 . Erkennbar sind auch, daß die beiden Picolinringe magnetisch nicht äquivalent sind und daher im aromatischen Bereich zwei Signalsätze liefern, was eine direkte Folge der Chiralität des Pyranosidgerüsts ist. Die Signalsätze sind zum Teil überlagert, doch konnten die einzelnen Protonen durch 2D-NMR-Methoden zugeordnet und anschließend mit den Resonanzen der Kohlenstoffatome eindeutig korreliert werden (die Daten sind in Abschnitt 6.5.3 gegeben).

Die komplexe Struktur des ^1H -NMR-Spektrums macht deutlich, daß zumindest die Picolin-substituten ABCD-Spinsysteme bilden, die simuliert wurden um die Parameter zu bestimmen. Zum Beleg des Vorhandenseins der Spinsysteme wurde von der Verbindung ein TOCSY-NMR-Spektrum aufgenommen (Abbildung 53). Selbiges läßt sich in drei Gruppen aufteilen. Zum einen zeigt der mit „p“ markierte Signalsatz, daß neben dem Phenylring der Benzylidengruppe — wel-

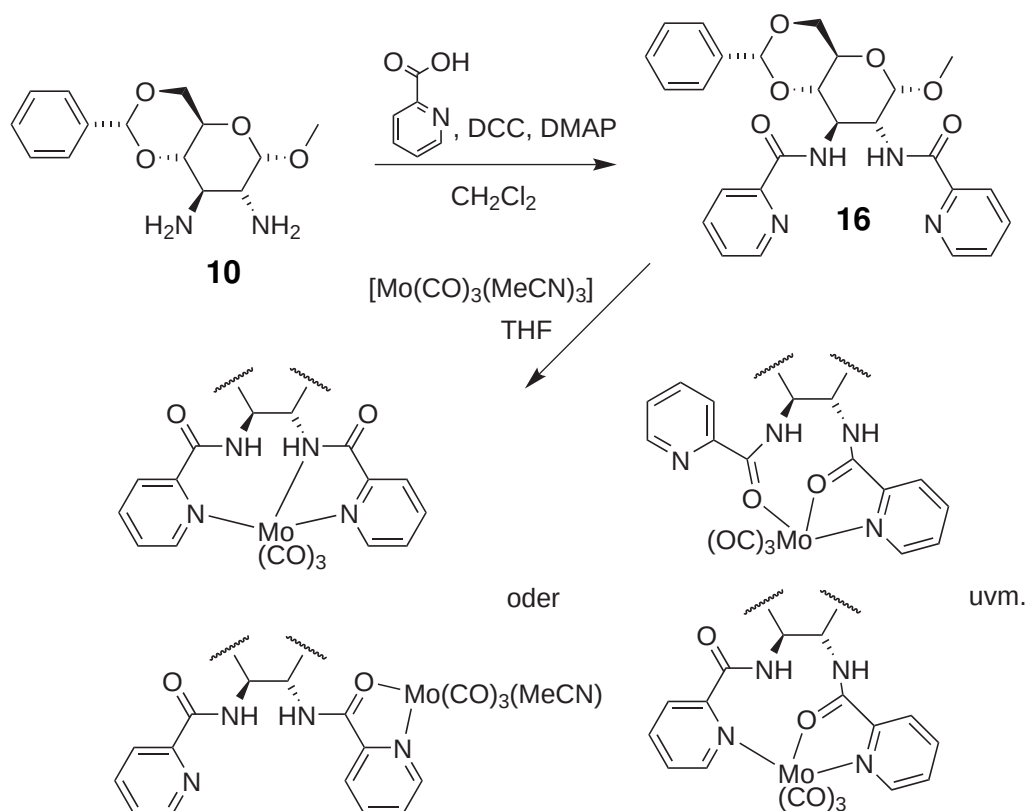


Schema 52: *Pfaltz et al.* präparierten mit ihrem [Bis(dihydrooxazol)-Liganden einen Tricarbonylmolybdän-Komplex, dessen Struktur röntgenographisch aufgeklärt werden konnte.²⁶⁶

cher bekanntermaßen ein ABC-Spinsystem aufweist — wie vermutet zwei weitere Spinsysteme vorhanden sind. Der mit „z“ markierte Signalsatz wird von den Protonen des Pyranosidgerüsts hervorgerufen und zeigt, daß alle Protonen miteinander wechselwirken. Somit ist eine Auswertung gemäß eines Spinsystems erster Ordnung streng genommen nicht zulässig, wurde aber dennoch so durchgeführt. Die entsprechenden Datenpunkte wurden aber markiert, um auf das Spinsystem hinzuweisen. Zu diesem Spinsystem gehören noch die Amidprotonen, was durch den Signalsatz „l“ wiedergegeben wird.

Die Versuche einen Metallocarbonylkomplex mit dieser Verbindung als Ligand zu präparieren, wurden durch eine Publikation angeregt, die *Pfaltz et al.* im Jahre 2001 veröffentlichten.²⁶⁶ In ihr beschreiben sie die Reaktion eines Bis(dihydrooxazol)-Liganden mit (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) (Schema 52). Die erhaltene Verbindung wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse strukturell aufgeklärt. Die Autoren weisen darauf hin, daß die rotbraunen Kristalle sich als äußerst luftempfindlich erwiesen haben. Besonders interessant ist dieser Komplex, weil dieses System in der asymmetrischen Allylierung erfolgreich eingesetzt wurde — bis zu dieser Veröffentlichung gab es keine gesicherten Informationen über den Koordinationsmodus des Molybdänfragmentes an einen solchen oder strukturell ähnlichen wie den Trost-Liganden.

Die Reaktion der Verbindung **16** mit (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) wurde in Analogie zu *Pfaltz et al.* durchgeführt (Schema 53).²⁶⁶ Aufgrund der Vielzahl möglicher Ligandoratome des Trost-Liganden beziehungsweise des potentiellen Liganden **16** schien eine Vorhersage des Koordinationsmodus problematisch. Zusätzlich sorgt die erhöhte Asymmetrie von **16** im Gegensatz zum Trost-Liganden dafür, daß es für jede der gezeigten Koordinationsweisen



Schema 53: Die Darstellung des Trost-ähnlichen Liganden **16** auf Basis des Diaminozuckers **10** und der Versuch einen einkernigen Molybdänkomplex zu erhalten.

im Schema zwei Möglichkeiten gibt. Ein Ziel dieser Reaktion sollte daher sein, den Koordinationsmodus zu klären, bzw. zu untersuchen, ob sich *eine* definierte Verbindung bevorzugt bildet, oder ob es *mehrere* Bindungsisomere gibt.

Zunächst wurde das Reaktionsgemisch, bestehend aus je einem Äquivalent von **16** und (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0), für eine Stunde in absolutiertem THF unter Rückfluß erhitzt. Die sich beim Kontakt der zwei Substanzen sofort gebildete violette Färbung der Reaktionslösung veränderte sich dabei nicht. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. In Abbildung 54a ist der Bereich abgebildet, in dem das Signal des Benzylidenprotons H^7 liegt. Man erkennt, daß vier Substanzen vorhanden sind. Da ein Signal vom freien Liganden hervorgerufen werden sollte, scheinen sich drei verschiedene Komplexe gebildet zu haben.

Die Reaktion wurde erneut durchgeführt, diesmal allerdings erfolgte die Zugabe der beiden Komponenten bei $T = -70\text{ °C}$ in der Hoffnung, daß die Koordination bei solch tiefen Temperaturen selektiver verlaufen würde. Auch hierbei verfärbte sich die Reaktionslösung sofort violett.

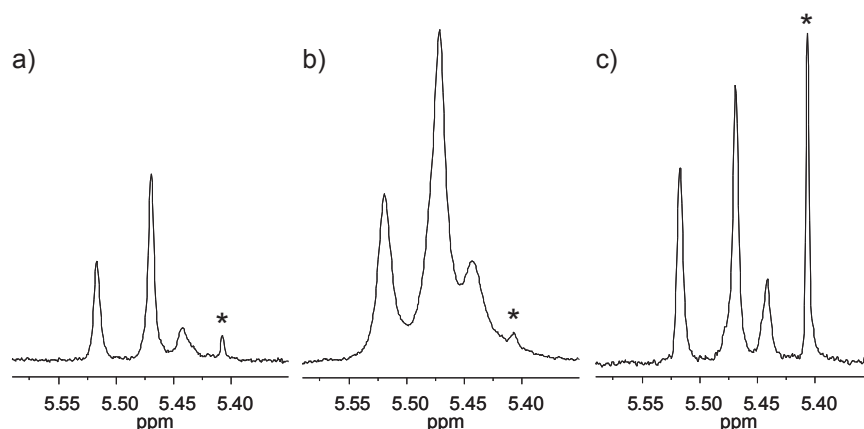
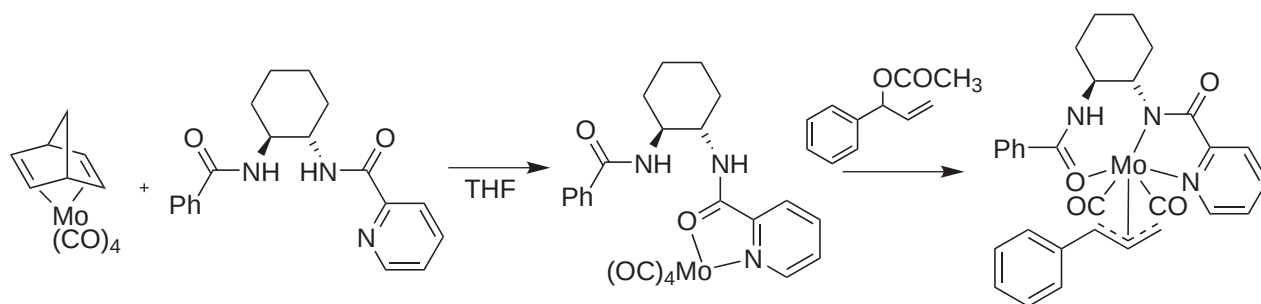


Abbildung 54: ^1H -NMR-Spektren von H^7 der drei Synthesversuche eines Komplexes mit **16** in THF-d_8 . Der Stern markiert das Signal des Eduktes.

Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur gebracht wurde, wurde noch 16 Stunden weiter gerührt, das Lösungsmittel entfernt und wieder ein NMR-Spektrum in THF-d_8 aufgenommen (Abbildung 54b). Die Zusammensetzung der Signale hat sich im Vergleich zum vorherigen Versuch nicht geändert, auch wenn die Linienbreite deutlich zugenommen hat.

Auch der dritte Versuch, die Reaktion vollständig bei Raumtemperatur durchzuführen, führte zu einem ähnlichen Ergebnis (Abbildung 54c), so daß davon ausgegangen werden muß, daß sich bei dieser Reaktionsführung nicht ein bestimmtes Produkt bildet, sondern mindestens drei entstehen. Die Frage, welche der vorgestellten Koordinationsmöglichkeiten die bevorzugte ist, konnte durch die unternommenen Versuche nicht geklärt werden. Vielleicht wäre es diesbezüglich von Nutzen, eine der beiden Picolingroupen durch eine Phenylgruppe zu ersetzen, und so die Anzahl der Bindungsisomere zu verringern. Leider ist dies nicht ohne weiteres aus **10** möglich, vielmehr ist davon auszugehen, daß eine entsprechende Modifikation bereits in der ersten Synthesestufe zum Diaminozucker anstelle des Acetamids erfolgen müßte (Schema 32, Seite 43), was unter Umständen Auswirkungen auf die weiteren Syntheseschritte hätte (siehe auch Abschnitt 3.1.4).

In diesem Zusammenhang muß erwähnt werden, daß ein Vorgehen mit einem deutlich einfacheren Liganden von *Krška* und weiteren Autoren zur Isolierung und strukturellen Charakterisierung führte.⁹³ Es handelte sich hierbei um ein Derivat des Trost-Liganden, bei dem einer der zwei Picolinringe durch einen Phenylring substituiert wurde, so daß das Molybdäncarbonylfragment auf eine definierte Weise koordinierte. Der erhaltene Tetracarbonylkomplex wurde mit einem Allylcarbonat umgesetzt und dadurch ein Allylkomplex erhalten, der durch eine Einkristallstruktur-



Schema 54: *Krska* und Mitarbeitern gelang die Darstellung eines Allylkomplexes mit einem leicht modifizierten Trost-Liganden. So ermöglichten sie interessante Einblicke in den Katalysezyklus der asymmetrischen Allylierung.⁹³

analyse charakterisiert werden konnte (Schema 54). Dieser Komplex ist in der asymmetrischen Allylierung aktiv und spielt eine wichtige Rolle beim Verständnis des Katalysezyklus.

3.6 Charakterisierung der chiroptischen Eigenschaften

Lichtwellen, die sich durch Materie bewegen, wechselwirken mit dieser. Eine Folge dieser Wechselwirkungen ist, daß sich die Ausbreitungsgeschwindigkeit verändert. Ohne Wechselwirkung ist sie maximal und wird als Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 bezeichnet.^a Beim Durchgang durch Materie ist die Lichtgeschwindigkeit c geringer. Das Verhältnis

$$n = \frac{c_0}{c} \quad (1)$$

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

Linearpolarisiertes Licht, also Licht das in nur einer Ebene schwingt, kann durch zwei Komponenten ($\vec{E}_l$ und $\vec{E}_r$) beschrieben werden, die circularpolarisiert sind (Abbildung 55a). Beim Durchschreiten eines chiralen Mediums kann einer dieser Komponenten stärker mit der Materie wechselwirken als sein Gegenpart, was zur Folge hat, daß die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der beiden Komponenten c_l und c_r unterschiedlich werden. Hieraus folgt:

$$c_l \neq c_r \quad \text{bzw.} \quad n_l \neq n_r \quad (2)$$

^aIn diesem Zusammenhang wird das Formelsymbol c für die Lichtgeschwindigkeit benutzt. In allen anderen Teilen steht c für die Konzentration in mol L^{-1} (sofern nicht anders angegeben).

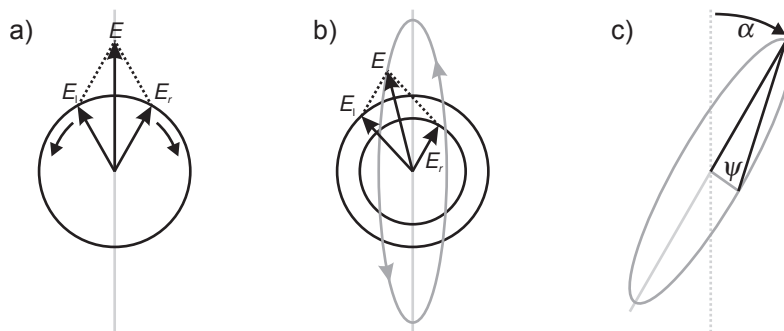


Abbildung 55: Linear polarisiertes Licht kann durch zwei circularpolarisierte Komponenten beschrieben werden (a). Wird eine der Komponenten abgeschwächt, erhält man elliptischpolarisiertes Licht (b). Der Winkel ψ , die Elliptizität, ist proportional zum Circular dichroismus (c).

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 entsprechende Betrag des Vektors verringert. Dies führt dazu, daß der vorher linear schwingende Lichtvektor $\vec{E}$ nun eine Ellipse beschreibt (Abbildung 55b). In einem solchen Fall sind die beiden Komponenten des molaren (dekadischen) Absorptionskoeffizienten (ϵ_l und ϵ_r) nicht mehr gleich und man erhält den Circular dichroismus (CD) mit:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r \quad (3)$$

3.6.1 Der Circular dichroismus²⁶⁷

Mathematischer Formalismus In einem optisch aktiven Medium können die Absorptionen für die rechts und links circularpolarisierten Komponenten des Lichtvektors (A_r und A_l) gemessen werden. Sie sind nach dem *Lambert-Beerschen* Gesetz proportional zum Circular dichroismus (c : Konzentration in mol L^{-1} , s : Weglänge in cm, ϵ : $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$):

$$\Delta\epsilon = \frac{1}{c s} \Delta A = \frac{1}{c s} (A_l - A_r) \quad (4)$$

Als Folge davon erzeugt der Circular dichroismus einen weiteren Effekt, die „Elliptizität“. Diese beschreibt die Form der Ellipse durch den Winkel ψ (Abbildung 55c), der proportional zu ΔA

ist:

$$\psi = 33^\circ \Delta A \quad (5)$$

Die spezifische Elliptizität ergibt sich aus (ρ : Massenkonzentration in g cm^{-3} , l : Weglänge in dm):

$$[\psi] = \frac{\psi}{\rho l} \quad (6)$$

Aus dieser erhält man die molare Elliptizität (M : Molekulargewicht in g mol^{-1}):

$$[\Theta] = \frac{[\psi] M}{100} \quad (7)$$

Wenn die Werte für ψ sehr klein sind, was auf flüssige Medien praktisch immer zutrifft, kann die molare Elliptizität auch aus folgender Näherung berechnet werden:

$$[\Theta] = 3300^\circ \Delta \epsilon \quad (8)$$

Diskussion der Daten Die Messung der Spektren erfolgte nach dem auf Seite 149 beschriebenen Formalismus. Die UV/Vis-Spektren der einkernigen Verbindungen **11**, **12** und **13** sind in Abbildung 56 abgebildet. Alle drei Verbindungen weisen zwischen $230 < \lambda < 800$ nm drei Absorptionsmaxima auf, die gemäß der Literatur verschiedenen elektronischen Übergängen zugeordnet werden können (Tabelle 15).^{268,269} Die Maxima der intensiven Charge-Transfer-Banden liegen für den Chrom- und den Wolframkomplex um $\lambda \approx 250$ nm, die vergleichbare Bande des Molybdänkomplexes findet man bei $\lambda \approx 300$ nm. Die weniger intensiven Charge-Transfer-Banden finden sich für den Chrom- und den Molybdänkomplex um $\lambda \approx 344$ nm, während die entsprechende Bande für den Wolframkomplex bei knapp $\lambda \approx 300$ nm erscheint. Die Banden, die d-d-Übergängen zugeordnet werden können, liegen im sichtbaren Bereich des Spektrums bei $\lambda > 400$ nm und sind für die gelbe Farbe verantwortlich, welche die Komplexe in Lösung aufzeigen.

Alle drei einkernigen Verbindungen weisen recht geringe molare Elliptizitäten auf, wie man der Abbildung entnehmen kann (Abbildung 56b). Die CD-Spektren wurden an der Detektionsgrenze des CD-Spektrometers aufgenommen. Deshalb weisen sie ein recht hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf und wurden in der Abbildung geglättet dargestellt. Die Chrom-Verbindung **11** verfügt über drei Cotton-Effekte²⁷⁰: Einen positiven bei $\lambda = 459(+)$ nm sowie zwei negative bei $\lambda = 409(-)$ nm und $\lambda = 318(-)$ nm. Bei der Verbindung **12** wurde ein kleinerer Teil des Spektrums vermessen, der zwei Cotton-Effekte zeigt. Einen positiven bei $\lambda = 435(+)$ nm und

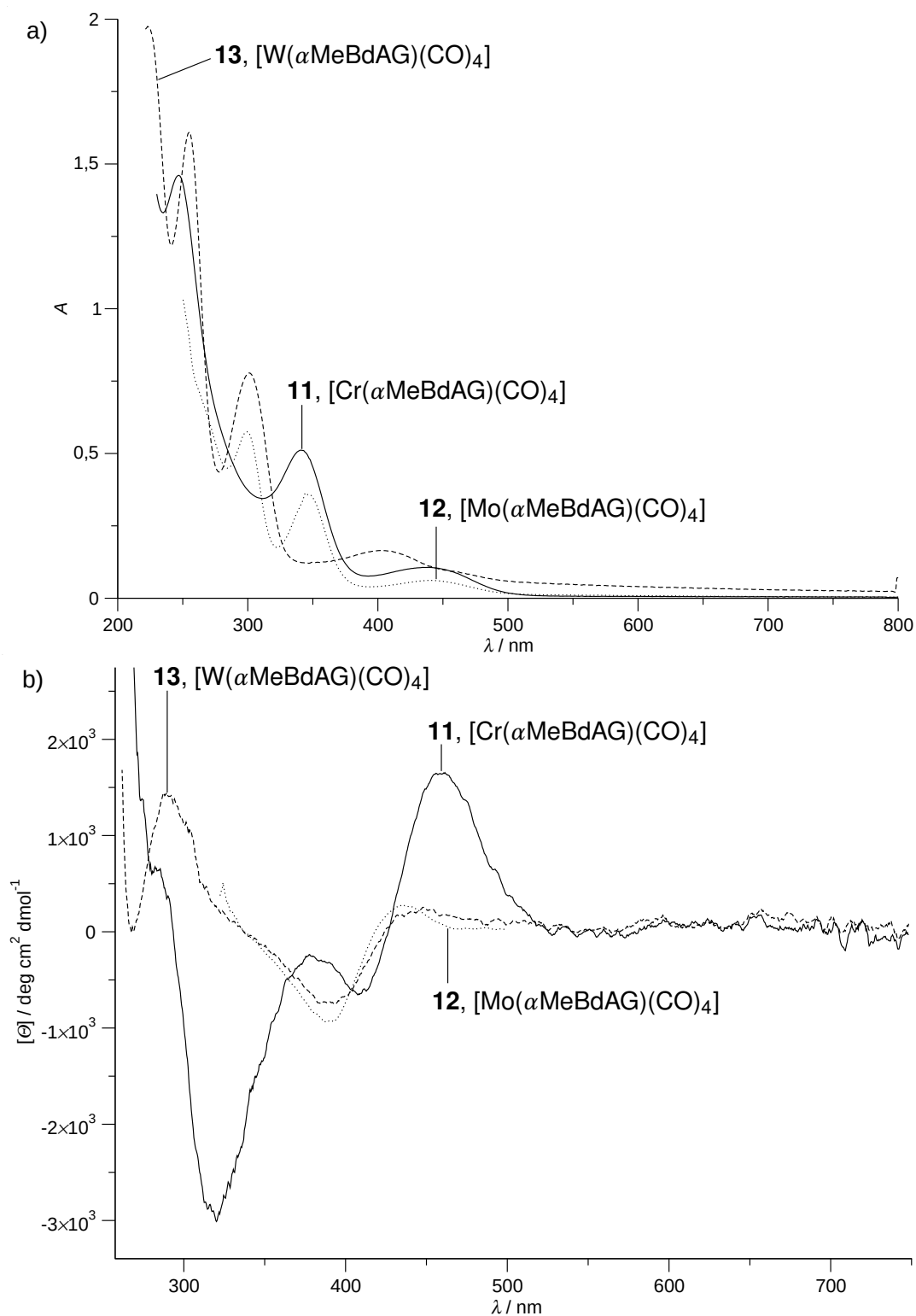


Abbildung 56: Die UV/Vis-Spektren (a) und molaren Elliptizitäten (b) der einkernigen Verbindungen **11** (—, $d = 1 \text{ mm}$, $c = 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), **12** ($\cdots$, $d = 10 \text{ mm}$, $c = 3.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) und **13** (---, $d = 1 \text{ mm}$, $c = 9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) in Et_2O . Da die CD-Spektren ein recht hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufwiesen, wurden die hier gezeigten Kurven aus ästhetischen Gründen geglättet.

Tabelle 15: Die Maxima der UV-Vis-Spektren der Verbindungen **11**, **12** und **13**.^{268,269}

Verbindung	$\lambda(d-d)/nm$	$\lambda(MLCT)/nm$	$\lambda(MLCT)/nm$
11	435	341	247
12	440	346	299
13	403	301	255

einen negativen bei $\lambda = 389(-)$ nm. Im gleichen Bereich weist auch **13** Cotton-Effekte entsprechender Vorzeichen auf ($\lambda = 446(+)$ nm und $\lambda = 389(-)$ nm), wobei das Spektrum letzterer Verbindung bis $\lambda = 260$ nm vermessen wurde und daher ein dritter Effekt bei $\lambda = 289(+)$ nm zu sehen ist. Es darf vermutet werden, daß dieser Effekt auch bei den beiden anderen Verbindungen vorhanden ist, er aber außerhalb der Meßbereiche liegt. Der negative Cotton-Effekt, den **11** bei $\lambda = 409(-)$ nm zeigt, findet sich nicht in den Spektren der zwei anderen Verbindungen.

Die UV/Vis-Spektren der zweikernigen Komplexverbindungen **24**, **25** und **26** besitzen mehr Banden als die der einkernigen Verbindungen (Abbildung 57a). Die tief violette Farbe dieser Substanzen wird von sehr intensiven MLCT-Übergängen bei $\lambda > 500$ nm verursacht. Zusätzlich zu dieser, in der Literatur ausführlich diskutierten Bande,^{271–274} läßt sich noch eine weitere (schwächere) Bande zuordnen, die einem d–d-Übergang entspricht.^{275,276} Die liegt im Bereich zwischen $300 < \lambda < 360$ nm. Weitere Banden wurden beobachtet, doch liegt keine Literatur vor, die eine genauere Zuordnung ermöglicht. Allein aufgrund der Intensitäten ist allerdings von Charge-Transfer-Übergängen auszugehen (Tabelle 16).

Diese Verbindungen zeigen CD-Effekte, die gut zwei Größenordnungen stärker sind, als bei den eben besprochenen. Die Verbindung **24** zeigt bei $\lambda = 586(+)$ nm einen positiven Cotton-Effekt, den man der MLCT-Bande bei $\lambda = 542(+)$ nm zuordnen kann. Der d–d-Übergang dieser

Tabelle 16: Die Maxima der UV-Vis-Spektren der Verbindungen **24**, **25** und **26**.^{275,276}

Verbindung	$\lambda(MLCT)/nm$	$\lambda(d-d)/nm$	$\lambda(CT)/nm$
24	542	380sh	327, 283sh, 276
25	506	361	285, 274, 259
26	519	360	286, 278, 253

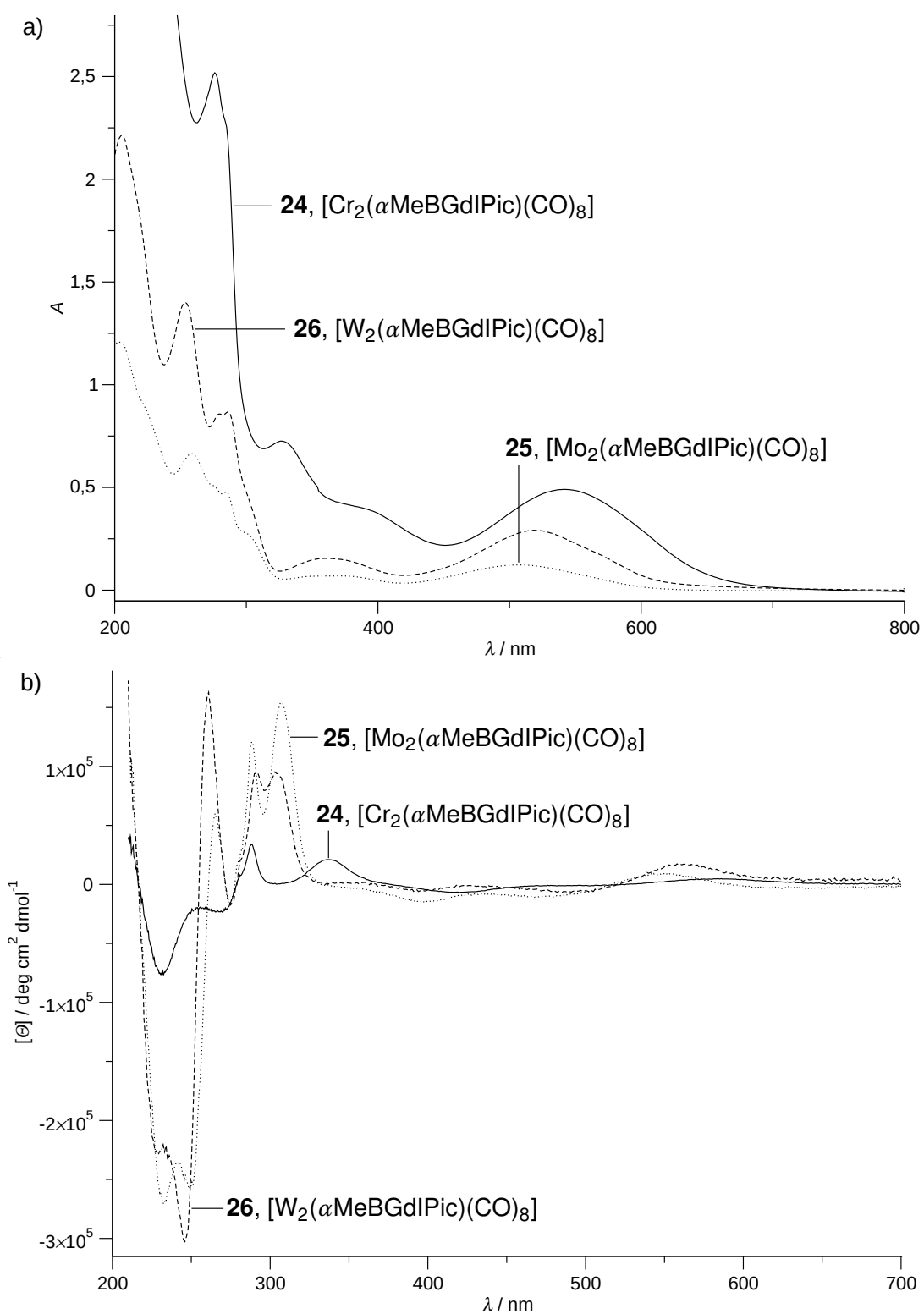


Abbildung 57: Die UV/Vis-Spektren (a) und molaren Elliptizitäten (b) der zweikernigen Verbindungen **24** (—, $d = 3 \text{ mm}$, $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), **25** ($\cdots$, $d = 1 \text{ mm}$, $c = 1.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) und **26** (---, $d = 1 \text{ mm}$, $c = 4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) in Et_2O .

Verbindung liefert einen negativen Effekt ($\lambda = 419(-)$ nm). Zusätzlich findet man noch zwei weitere positive ($\lambda = 336(+)$, $288(+)$ nm) sowie zwei negative ($\lambda = 266(-)$, $231(-)$ nm) Cotton-Effekte. Die entsprechenden Effekte bei den schwereren Verbindungen sind deutlich stärker ausgeprägt und zudem stärker strukturiert. Die Molybdän- und die Wolfram-Verbindung weisen je vier positive und fünf negative Cotton-Effekte auf (**25**: $\lambda = 548(+)$, $474(-)$, $397(-)$, $307(+)$, $288(+)$, $275(-)$, $265(+)$, $249(-)$, $232(-)$ nm, **26**: $\lambda = 562(+)$, $490(-)$, $394(-)$, $303(+)$, $291(+)$, $275(-)$, $260(+)$, $245(-)$, $229(-)$ nm).

3.6.2 Die optische Rotationsdispersion

Die CD-Spektroskopie und die ORD-Spektroskopie basieren beide auf den gleichen Mechanismen, nur werden die Effekte durch unterschiedliche Methoden detektiert. So ist es möglich aus einem CD-Spektrum das korrespondierende ORD-Spektrum zu berechnen oder *vice versa* ein ORD-Spektrum zu messen, um daraus ein CD-Spektrum zu erhalten. Beide Effekte hängen über die sogenannte *Kramers-Kronig-Beziehung* zusammen. *Emeis*, *Oosterhoff* und *de Vries* haben vor vielen Jahren hierüber publiziert und schlagen einen Algorithmus vor, nach dem eine solche Transformation gelingen sollte.²⁷⁷

Folgende Gleichung — die *Kramers-Kronig-Beziehung* — ermöglicht es, die optische Rotationsdispersion (ϕ) einer gegebenen Wellenlänge (ω) aus einem CD-Spektrum ($\theta(\Omega)$) zu erhalten:

$$\phi(\omega) = \frac{2}{\pi} \oint_0^\infty \frac{\Omega \theta(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega \quad (9)$$

Dem geübten Betrachter fällt sofort auf, daß das Integral nicht stetig ist und von null bis unendlich gilt. Die Autoren schlagen daher einige Vereinfachungen bzw. Umformungen vor, die eine numerische Umwandlung gemäß Gleichung 9 ermöglichen. Zunächst muß der Gültigkeitsbereich der Transformation eingeschränkt werden, da ein CD-Spektrum nur in einem bestimmten Bereich vermessen wird. Das zu betrachtende Intervall mag zwischen a und b liegen und wird in N Teile der Größe $h = (b - a)/N$ unterteilt. In dem gewählten Intervall wird ω erhalten durch

$$\omega = a + nh - \frac{1}{2}h, \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad (10)$$

wobei die ganzzahlige Variable n die gesuchte Wellenlänge repräsentiert. Die Werte von $\theta(\Omega)$ werden gemäß

$$\theta(a + nh - \frac{1}{2}h) = T_k, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (11)$$

berechnet, wobei k als Laufvariable zur numerischen Integration dient.

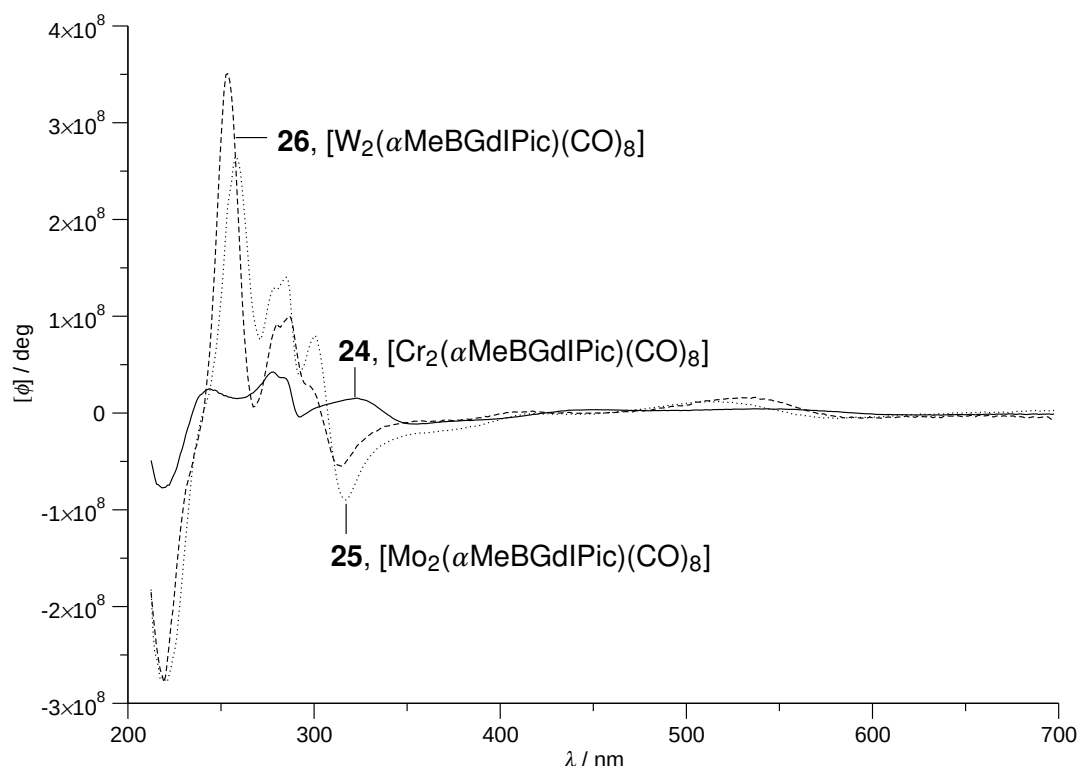


Abbildung 58: Die berechneten ORD-Spektren der Verbindungen **24** (—), **25** (···) und **26** (---) in Et₂O.

Durch eine Reihe weiterer Umformungen erhält man schließlich das ORD-Spektrum im Intervall zwischen a und b , wobei das Hochkomma bedeutet, daß dieser Term im Falle von $n = k$ weggelassen wird:

$$\phi(\omega) = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^N \frac{T_k}{k-n} + \sum_{k=1}^N \frac{T_k}{k+n} + \frac{11T_{n-2} - 94T_{n-1} + 94T_{n+1} - 11T_{n+2}}{144} \right) \quad (12)$$

Die Autoren schätzen den Fehler dieser Methode an einem Beispiel ab und gehen davon aus, daß er bei ca. $\pm 10\%$ liegt.

Da die Qualität der CD-Spektren der zweikernigen Verbindungen diejenige der einkernigen Verbindungen deutlich übertraf, wurden die ORD-Kurven ausschließlich für die ersteren berechnet. Es war anzunehmen, daß der Fehler, den das schlechte Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den CD-Spektren der leichteren Verbindungen hervorrufen würde, deutlich über der 10%-Marke liegen könnte, die von *Emeis*, *Oosterhoff* und *de Vries* ermittelt wurde.

Die erhaltenen Spektren (Abbildung 58) zeigen im Bereich der starken CT-Banden bei $\lambda < 350$ nm starke molare Rotationen, wobei die Kurve von **24** die geringsten Effekte zeigte. Die Struktur der Kurven ist für alle drei Verbindungen sehr ähnlich, wobei die Banden-Lagen der Chrom-Verbindung (**24**) leicht verschoben sind.

3.7 Eigenschaften der dargestellten Komplexverbindungen als Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Verbindungen

Die in dieser Arbeit dargestellten Kohlenhydrat-Metall-Verbindungen lassen sich als potentielle CO-RMs diskutieren. Metalle der Gruppe 6 wurden in diesem Zusammenhang bislang eher vernachlässigt. Dies mag an der hohen Giftigkeit von Cr(VI)-Verbindungen²⁷⁸ liegen, dennoch werden Chrom und Molybdän als für den Menschen essentiell eingestuft. Wolframverbindungen weisen eine gewisse Toxizität auf, da Wolfram eng mit dem Molybdän verwandt ist, aber an seiner Stelle einen Aktivitätsverlust der ansonsten Molybdän-haltigen Atmungskatalysatoren verursacht.¹⁹⁰

Die Studien von *Tsubomura*^{161,162} und *Keppeler*¹⁶³ (siehe Seite 28f) zeigen, daß die Giftigkeit von *cis*-Platin analogen Verbindungen durch die Koordination von (Diamino-)Monosacchariden vermindert werden kann. Zusätzlich gibt es in der Literatur viele Hinweise darauf, daß Komplexverbindungen, die Kohlenhydrate als Liganden aufweisen, mit den Glucosetransportern im menschlichen Körper wechselwirken können.^{279–281} Diese Aspekte geben Hoffnung, daß die hergestellten Verbindungen oder auf ihnen basierende Homologe sich für *in vivo* Applikationen eignen könnten.

Für die Charakterisierung der CO-freisetzenden Eigenschaften von Carbonylverbindungen wurden in der Literatur verschiedene Methoden angewandt. Hinlänglich bekannt ist die bereits erwähnte Apparatur von *Motterlini* und *Mann*,⁵⁶ bei der die Freisetzung durch Bestrahlung der Substanzen mittels eines Lasers erfolgt. Außerdem läßt sich über die Lage der CO-Streckschwingungen im Infrarotspektrum eine qualitative Aussage über die Fähigkeit zur CO-Freisetzung treffen (siehe Seite 6).

Eine interessante Möglichkeit der Charakterisierung bildet die Thermoanalytik, da diese, mit Massen- und Infrarotspektrometern gekoppelt, die Analytik der Gasphase in der Probenkammer ermöglicht.^{282,283} Dadurch kann zusätzlich zum Massenverlust der Probe auch die Natur der dissoziierten Liganden bestimmt werden, und es werden Aussagen über die thermische Stabilität der Komplexe ermöglicht.

3.7.1 Charakterisierung der CO-RM-Eigenschaften durch Thermoanalytik

Die dargestellten Komplexe wurden thermoanalytisch charakterisiert. Dies erfolgte durch thermogravimetrische Untersuchungen (TG) und die Differenzthermoanalyse (DTA). Mit der Ther-

mogravimetrie wird der Massenverlust der Probe mit steigender Temperatur gemessen, die Differenzthermoanalyse mißt den Temperaturunterschied der Probe zu einer Referenz während des Aufheizens und ermöglicht so die Detektion thermischer Ereignisse (wie zum Beispiel Schmelzen, Phasenumwandlungen und ablaufende Reaktionen).²⁸⁴ Die Messungen wurden durch nachgeschaltete Gasanalytik mittels Massen- und Infrarotspektroskopie in der Hoffnung ergänzt, die sich absplattenden CO-Liganden und andere flüchtige Verbindungen zu analysieren.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Abbildungen 59 und 60 für die ein- bzw. zweikernigen Verbindungen zusammengefasst. Für jede Verbindung sind zwei Graphen aufgeführt, von denen der linke die Ergebnisse der Thermogravimetrie, der ersten Ableitung (DTG) sowie der DTA zeigt. Die DTG macht die einzelnen Stufen der TG deutlicher sichtbar. Zusammen mit der DTA kann so zurückgeschlossen werden, ob volatile Verbindungen abgespalten werden und ob das gemessene Ereignis exotherm oder endotherm ist. Die rechte Abbildung korreliert die TG-Messungen mit den massenspektrometrischen Messungen, wobei, wie beschrieben, besonderes Augenmerk auf den Verlauf von $m/z=18$ (H_2O), $m/z=28$ (CO) und $m/z=44$ (CO_2) gelegt wurde. Die aus diesen Auftragungen gewonnenen Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Der Verlauf der CO-Freisetzung im Falle der einkernigen Verbindungen läßt sich am Beispiel der Chromverbindung **11** am besten verdeutlichen, da hier zwei gut sichtbare Stufen eine Abgabe in zwei Schritten vermuten lassen (Abbildung 59a). Die erste Stufe entspricht hierbei einem Äquivalent Kohlenstoffmonoxid, während in der zweiten Stufe insgesamt drei Äquivalente freigesetzt werden. Eine kleine vorherige Stufe bei niedrigen Temperaturen ($T \approx 100^\circ\text{C}$) läßt sich durch IR-spektroskopische Betrachtungen auf das Verdampfen von Lösungsmittelresten (in diesem Falle Et_2O) zurückführen. Die Abgabe des ersten Äquivalentes CO findet in dem Bereich zwischen $T = 149.5^\circ\text{C} - 202.2^\circ\text{C}$ statt und führt zu einem exothermen DTA-Signal bei $T = 165.0^\circ\text{C}$. An diesen Bereich schließt sich direkt die Abgabe der übrigen CO-Äquivalente an, die bei $T = 286.9^\circ\text{C}$ beendet ist. Sie ist von einem endothermen DTA-Signal bei $T = 246.9^\circ\text{C}$ begleitet. Als einzige der hier betrachteten Verbindungen zeigt **11** einen dritten, exothermen Vorgang, den man am DTA-Signal bei $T = 284.9^\circ\text{C}$ erkennt und der mit der Zersetzung des Monosaccharidliganden einhergeht, was an der Zunahme der MS-Kurve für Wasser ($m/z=18$) bei $T = 300^\circ\text{C}$ deutlich wird. Aus meßtechnischen Gründen erfolgt die Detektion der Komponenten in der Gasphase immer etwas später als die Registrierung der Massenverluste beziehungsweise der Temperaturunterschiede. Ähnliches Verhalten findet sich auch beim Wolframkomplex **13**, für den die Zersetzung des Monosaccharidliganden aber noch während der CO-Abgabe stattfindet. Die TG-Stufen liegen bei

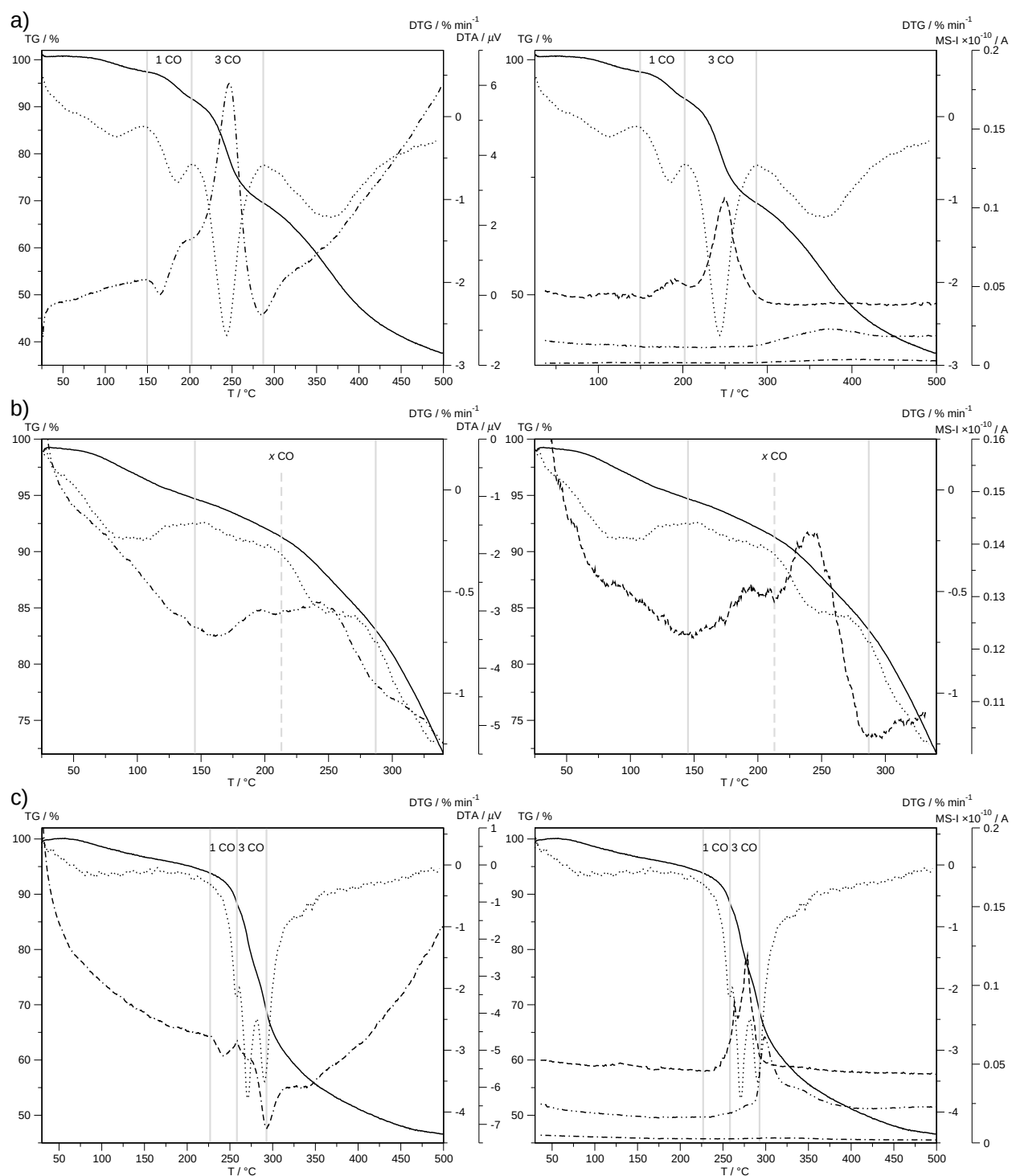


Abbildung 59: TG (—), DTG (···), DTA (---) (links) sowie TG (—), DTG (···) mit MS-Kopplungen (H₂O (m/z=18, ---), CO (m/z=28, ---), CO₂ (m/z=44, ---)) (rechts) von **11** (a), **12** (b) und **13** (c). Heizrate: 5 K min⁻¹.

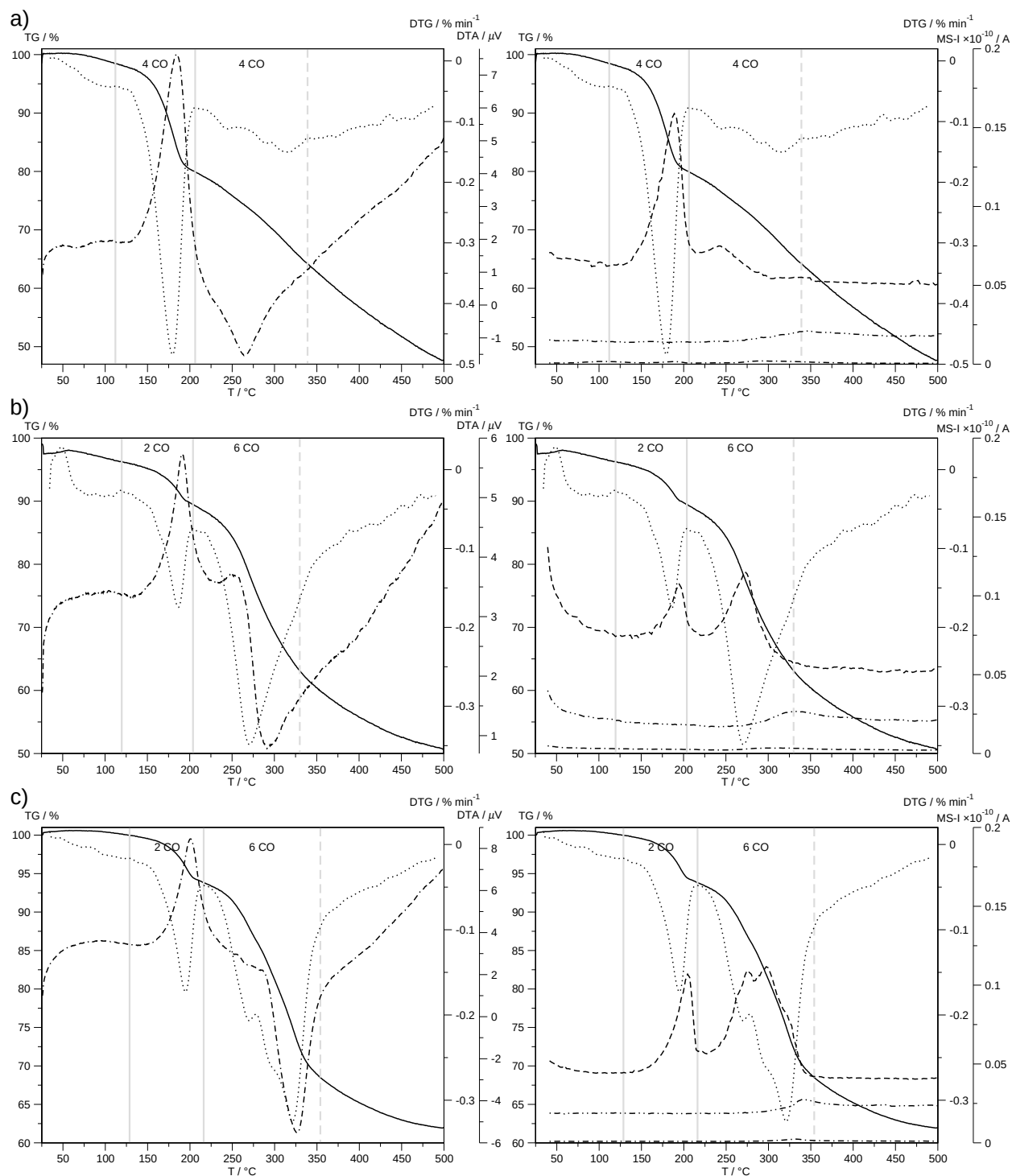


Abbildung 60: TG (—), DTG (···), DTA (---) (links) sowie TG (—), DTG (···) mit MS-Kopplungen (H_2O ($m/z=18$, ---), CO ($m/z=28$, ---), CO_2 ($m/z=44$, ···)) (rechts) von **24** (a), **25** (b) und **26** (c). Heizrate: 5 K min^{-1} .

Tabelle 17: Zusammenfassung der TG/DTA-Messungen der Verbindungen **11**, **12**, **13**, **24**, **25** und **26**.

Verbindung	Äquiv. CO	TG / °C	DTA / °C
[Cr(α MeBdAG)(CO) ₄]	1	149.5 – 202.2	165.0 (exotherm)
11	3	202.2 – 286.9	246.9 (endotherm) 284.9 (exotherm)
[Mo(α MeBdAG)(CO) ₄]	1 [†]	145 [‡] – 213 [‡]	162 (exotherm)
12	3 [†]	213 [‡] – 287 [‡]	243 (endotherm)
[W(α MeBdAG)(CO) ₄]	1	226.8 – 258.2	242.1 (exotherm)
13	3	258.2 – 292 [‡]	292.8 (endotherm)
[Cr ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈]	4	112.1 – 206.3	184.5 (endotherm)
24	4	206.3 – 339.0	264.6 (exotherm)
[Mo ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈]	2	119.1 – 203.9	191.2 (endotherm)
25	6	203.9 – 330 [‡]	292.2 (exotherm)
[W ₂ (α MeBGdIPic)(CO) ₈]	2	128.7 – 216.2	200.6 (endotherm)
26	6	216.2 – 354 [‡]	326.4 (exotherm)

[†]Die TG liefert in diesem Fall nicht die Äquivalente, diese wurden aus den MS-Spektren abgeschätzt. [‡]Grenzen wurden durch Betrachtung der MS-Spektren abgeschätzt.

ihm deutlich höher als bei der Chromverbindung ($T = 226.8\text{ °C} - 258.2\text{ °C}$, $T = 258.2\text{ °C} - 292\text{ °C}$), wie auch die DTA-Signale ($T = 242.1\text{ °C}$ (exotherm), $T = 292.8\text{ °C}$ (endotherm)). Einzig die Molybdänverbindung **12** zeigt keine ausgeprägten Stufen, so daß die Bereiche unter Zuhilfenahme der MS-Daten abgeschätzt wurden. Sie stimmen überraschend gut mit denen der Chromverbindung überein.

Die Daten von den zweikernigen Verbindungen liefern ein homogeneres Bild. Die TG-Kurven zeigen auch hier, daß das CO in zwei Stufen freigesetzt wird. Die Temperaturbereiche für die drei Verbindungen sind sehr ähnlich. Die Startpunkte liegen bei $T = 112.1\text{ °C}$ für **24**, $T = 119.1\text{ °C}$ für **25** und $T = 128.7\text{ °C}$ für **26**. Ebenso dicht liegen die Übergänge zu den zweiten Stufen ($T = 206.3\text{ °C}$, $T = 203.9\text{ °C}$ und $T = 216.2\text{ °C}$) sowie deren Endpunkte ($T = 339.0\text{ °C}$, $T = 330\text{ °C}$ und $T = 354\text{ °C}$) zusammen. Dieses Bild differenziert sich etwas, wenn die abgegebenen CO Äquivalente betrachtet werden. Die Molybdän- und die Wolframverbindung verlieren in der ersten

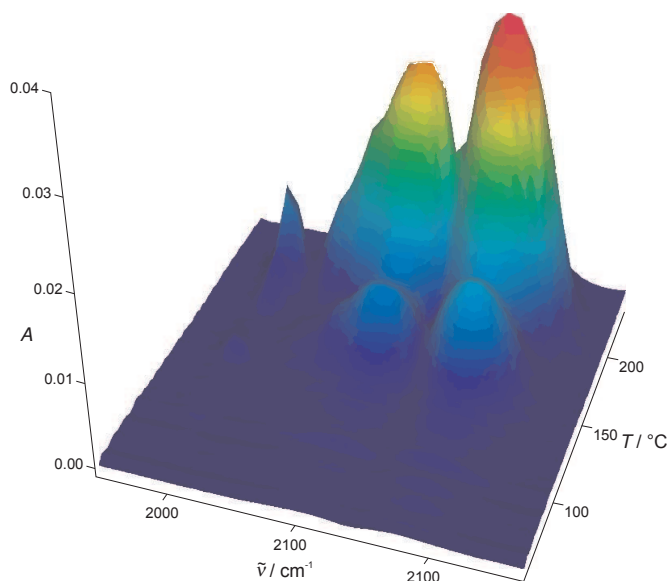


Abbildung 61: Gasphasen-IR von **11** aufgetragen gegen die Temperatur. Gezeigt sind die Moden von CO.

Stufe zwei und in der zweiten Stufe sechs Äquivalente, während die Chromverbindung in beiden Stufen vier Moleküle CO pro Komplex abspaltet. Im Gegensatz zu den einkernigen Verbindungen, bei denen erst ein exothermes, dann ein endothermes DTA-Signal vorliegt, ist dies bei den zweikernigen Verbindungen genau anders herum. Die endothermen Signale ($T = 184.5\text{ °C}$, $T = 191.2\text{ °C}$ und $T = 200.6\text{ °C}$) steigen mit zunehmender Molmasse ebenso wie die exothermen Peaks ($T = 264.6\text{ °C}$, $T = 292.2\text{ °C}$ und $T = 326.4\text{ °C}$). Bei allen Verbindungen findet die Zersetzung des Monosaccharidliganden bei Temperaturen $T > 300\text{ °C}$ statt. Für die zuletzt diskutierten Verbindungen ist die CO-Abgabe zu diesem Zeitpunkt im Prinzip beendet. Dies deutet darauf hin, daß die Stabilität des Liganden **15** ungefähr der des einfacheren Diaminoliganden **10** entspricht. Die TG-Daten vermitteln zudem den Eindruck, als seien die Verbindungen auf Basis von **15** in Bezug auf die CO-Freisetzung weniger stabil, da sie sich bei zum Teil deutlich niedrigeren Temperaturen vollzieht. Beispielsweise beträgt die Temperaturdifferenz für den Startwert der ersten Stufe bei den Wolframverbindungen **13** und **26** $\Delta T \approx 100\text{ °C}$. Der Beginn der zweiten Freisetzungsstufe liegt für alle Verbindungen (mit Ausnahme von **13**) um $T \approx 205\text{ °C}$, das Ende dieses Vorganges findet man allerdings für die einkernigen Verbindungen bei $T < 300\text{ °C}$, während die anderen Verbindungen diesen Wert deutlich übersteigen.

Die zwei Stufen der CO-Freisetzung der Komplexe sind ebenfalls recht deutlich in den IR-Spektren der Gasphase zu sehen. Beispielhaft zeigt dies Abbildung 61 für die einkernige Chrom-

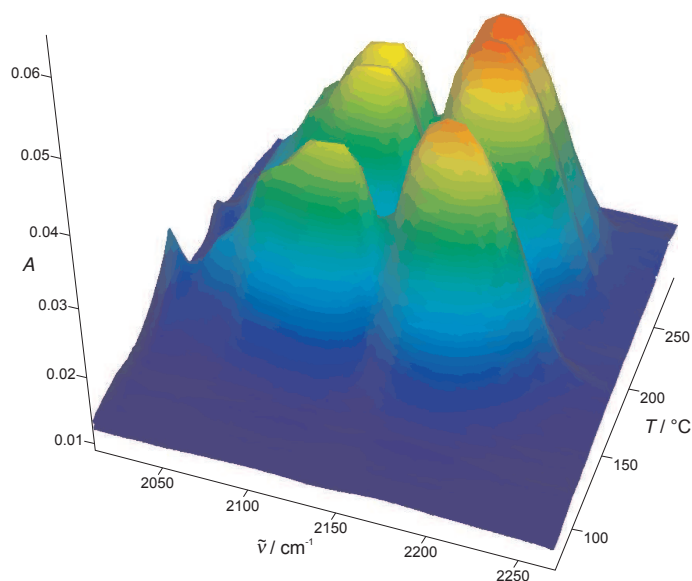


Abbildung 62: Gasphasen-IR von **26** aufgetragen gegen die Temperatur. Gezeigt sind die Moden von CO.

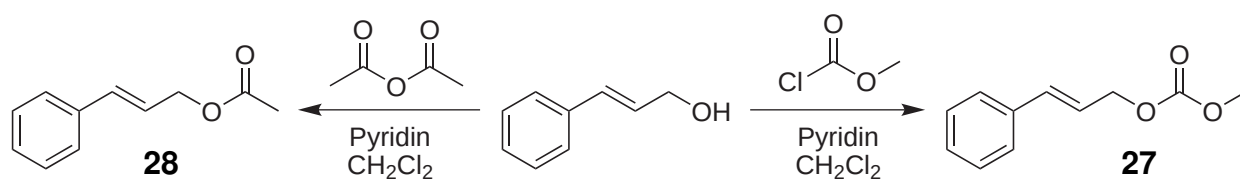
verbindung **11**. Diese zwei Stufen korrelieren mit den Messungen der Massenspektren für $m/z=28$. Der Wolframkomplex **26** zeigt als einziger, daß die zweite Stufe noch einmal unterteilt ist (Abbildung 60c): Die DTG wie auch die MS-Kurve zeigen eine kleine Aufspaltung. Deutlicher ist dies in den IR-Spektren zu sehen. In Abbildung 62 zeigen sich deutlich drei Stufen.

Da vor der ersten CO-Freisetzung kein weiteres DTA-Signal gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, daß der Zuckerligand in allen Komplexen bis zur Zersetzung an die Metallzentren gebunden bleibt. Dies entspricht auch der chemischen Intuition, da man aufgrund des Chelateffektes davon vermuten kann, daß die Koordination sehr fest ist.

3.8 Molybdän- und wolframkatalysierte asymmetrische Allylierung

Die asymmetrische Allylierung ist bislang selten mit Monosaccharid-Liganden als Quelle für chirale Induktionen durchgeführt worden. Ein Beispiel ist die bereits erwähnte Palladium-katalysierte Reaktion, bei der das Ferrocenylglucose-Motiv verwendet wurde (Abschnitt 24, Seite 33).¹⁶⁹ Ein wesentlicher Faktor hierbei ist mit Sicherheit, daß Liganden auf Zuckerbasis nicht immer einfach zur Verfügung stehen, während im Gegensatz dazu der Trost-Ligand (Abbildung 51a) recht einfach zu bekommen ist¹²¹ und sich in der asymmetrischen Allylierung hervorragend bewährt hat.

Besonders Verbindungen, in denen Molybdäncarbonylfragmente enthalten sind, aber auch

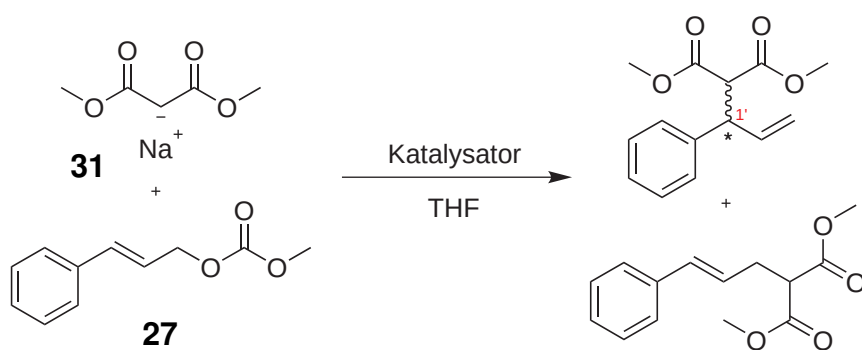


Schema 55: Präparation der Katalyse-Edukte.

entsprechende Wolframverbindungen eignen sich hervorragend, um katalytische asymmetrische Allylierungsreaktionen durchzuführen. Dies wurde bereits in Abschnitt 1.3.2 erwähnt. Durch diese literaturbekannten Erfolge motiviert, wurden die in dieser Arbeit hergestellten Molybdän- und Wolframkomplexe sowie die Derivate der Diaminoglucose bezüglich ihrer Aktivität in der asymmetrischen Allylierung untersucht. Dazu wurde das in der einschlägigen Literatur häufig anzutreffende System aus dem Substrat (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-methylcarbonat (**27**) und dem guten Nucleophil (2-Methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)natrium (**31**) verwendet. Das zwischenzeitlich ebenfalls untersuchte Substrat (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-acetat (**28**) erwies sich als zu unreaktiv.

3.8.1 Einsatz der dargestellten Komplexe in der katalytischen (asymmetrischen) Allylierung

Die für die Katalysen verwendeten Substrate wurden gemäß Schema 55 durch Umsetzung des (3-Phenyl)-prop-2-en-1-ols in CH_2Cl_2 und Pyridin mit Essigsäureanhydrid oder Methylchlorformiat erhalten.^{119,285} Diese Substanzen wurden durch Filtration über Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 von Wasserspuren befreit, was sich als essentiell für das Gelingen der späteren Katalysen herausstellte, da diese Wasserspuren zur Hydrolyse der Substrate führten, so daß anstelle eines Kataly-



Schema 56: Die (stereoselektive) Allylierung des Malonats **31** durch das Zimtalkoholderivat **27**.

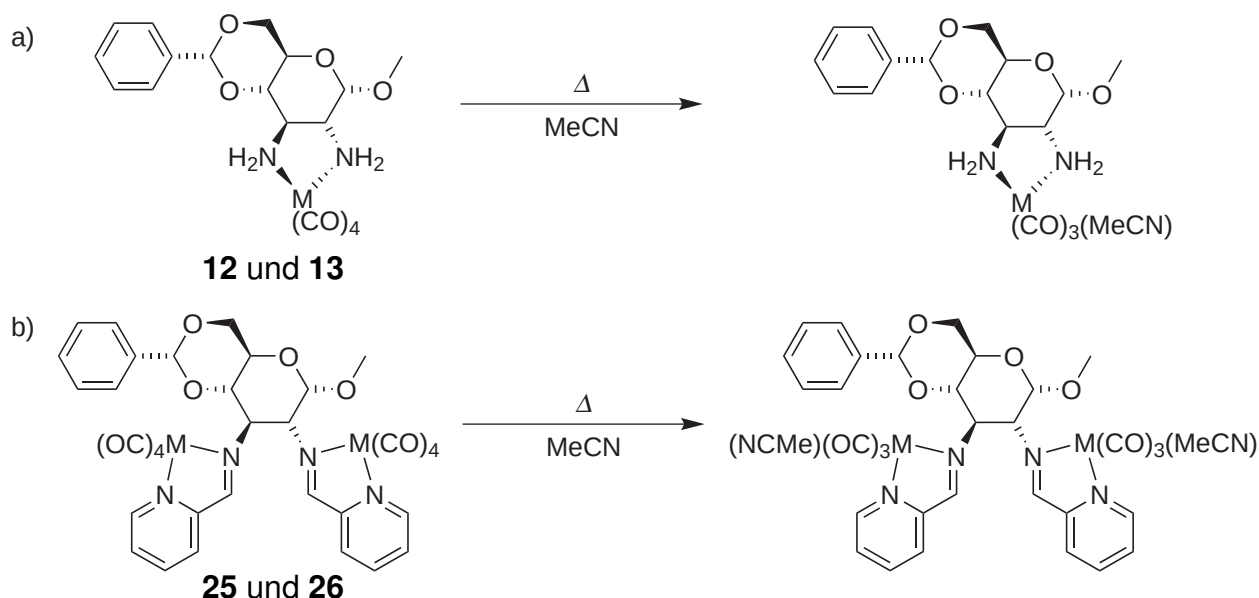
Tabelle 18: Zusammenfassung der mit den ein- und zweikernigen Molybdän- und Wolframkomplexen (**12**, **13**, **25** und **26**) versuchten Katalysen im NMR-Maßstab (Young-Tube).

Nr.	Komplex	Derivatisierung	<i>c</i> (Kat.)	<i>t</i> / h	Produkt
1	12	–	7 mol-%	72	5%
2	13	–	7 mol-%	96	–
3	25	–	7 mol-%	48	–
4	26	–	7 mol-%	48	–
5	12 [†]	(CO) ₃ (MeCN)	7 mol-%	26	29%
6	12 [†]	(CO) ₃ (MeCN)	14 mol-%	18	60%
7	13 [†]	(CO) ₃ (MeCN)	7 mol-%	48 [‡]	<1%
8	25 [†]	(CO) ₆ (MeCN) ₂	7 mol-%	72	2%
9	26 [†]	(CO) ₆ (MeCN) ₂	7 mol-%	96	5%

[†] Durch Erhitzen der Tetra-/Octacarbonylverbindung in abs. Acetonitril wurde die entsprechende Tri-/Hexacarbonylverbindung erhalten. [‡] Zusätzlich wurde noch 5 Stunden auf 60 °C erwärmt.

seproduktes das (3-Phenyl)-prop-2-en-1-ol erhalten wurde.

Die durchgeführte Allylierungsreaktion ist in Schema 56 abgebildet. In dieser Reaktion entstehen bekanntermaßen zwei Produkte, ein verzweigtes und ein lineares. Ersteres wird in der durch Molybdän katalysierten Reaktion bevorzugt gebildet.⁹³ Da es ein Stereozentrum in Position C^{1'} aufweist, liegt ein besonderer Fokus auf der enantiomerenreinen Bildung des einen Stereoisomers. Zunächst wurden die katalytischen Reaktionen mit den dargestellten Molybdän- und Wolframkomplexen, bei denen die Metallkerne von einem Tetracarbonylrückgrad umgeben sind, versucht (Tabelle 18, Nr. 1–4). Die Reaktionen erfolgten im NMR-Maßstab in THF-d₈, gemäß der Anleitung in Abschnitt 6.7.5. Wie ersichtlich ist, lieferte nur der einkernige Molybdänkomplex **12** (Nr. 1) innerhalb von drei Tagen eine geringe Ausbeute von 5%, die einkernige Wolframverbindung **13** (Nr. 2) sowie die Verbindungen auf Basis des Liganden **15** (Nr. 3 und 4) zeigten im ¹H-NMR keine sichtbare Aktivität. Bei letzteren waren höhere Ausbeuten erwartet worden, da das Vorhandensein von zwei katalytisch aktiven Metallzentren eine größere katalytische Aktivität vermuten ließ. Obwohl diese Ergebnisse nicht befriedigend waren, deutete jedoch der geringe Er-



Schema 57: Darstellung der Acetonitrilderivate von **12** und **25** (M = Mo) sowie **13** und **26** (M = W).

folg des Molybdänkomplexes an, daß eine solche Reaktion prinzipiell mit diesen Verbindungen durchführbar sein sollte. Daher wurde zunächst das Augenmerk auf die Erhöhung der Ausbeuten in diesen Reaktionen gelegt.

Die literaturbekannten, erfolgreichen Katalysatorsysteme auf Basis der beiden schwereren Homologen der Gruppe 6 weisen in der Regel ein Rückgrad aus drei CO-Gruppen und nicht wie die Verbindungen dieser Arbeit ein Rückgrad aus vier CO-Gruppen auf. Dieses Erkenntnis, zusammen mit den Erkenntnissen aus der Synthese von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$, bei der die Bildung des Acetonitriltricarbonylderivates beobachtet wurde, führte dazu, diesen Ligandenaustausch bei den potentiell katalytisch aktiven Verbindungen zu versuchen. Dazu wurden diese in absolutem Acetonitril gelöst und zwischen zwei (Molybdänverbindungen) und 16 Stunden (Wolframverbindungen) unter Rückfluß erhitzt (Schema 57). In den Infrarotspektren wurden nach diesen Reaktionszeiten ausschließlich Moden beobachtet, die einer lokalen C_{3v} -Symmetrie zuzuordnen waren und bestätigten dadurch jeweils die quantitative Bildung von $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten (beispielhaft für **12** und **25** in Abbildung 63 dargestellt). Eintrag 5 in Tabelle 18 zeigt recht deutlich, daß dieses Konzept der „Aktivierung“ Früchte trägt; bei einem Drittel der Reaktionsdauer wurde fast die siebenfache Menge des Produktes (29%) erhalten. Eine Verdopplung der Katalysatormenge führte ebenfalls zu einer Verdopplung der Ausbeute (60%, Eintrag 6). Die Ursache der Aktivitätssteigerung ist vermutlich darin zu sehen, daß der Acetonitrilligand leichter vom Me-

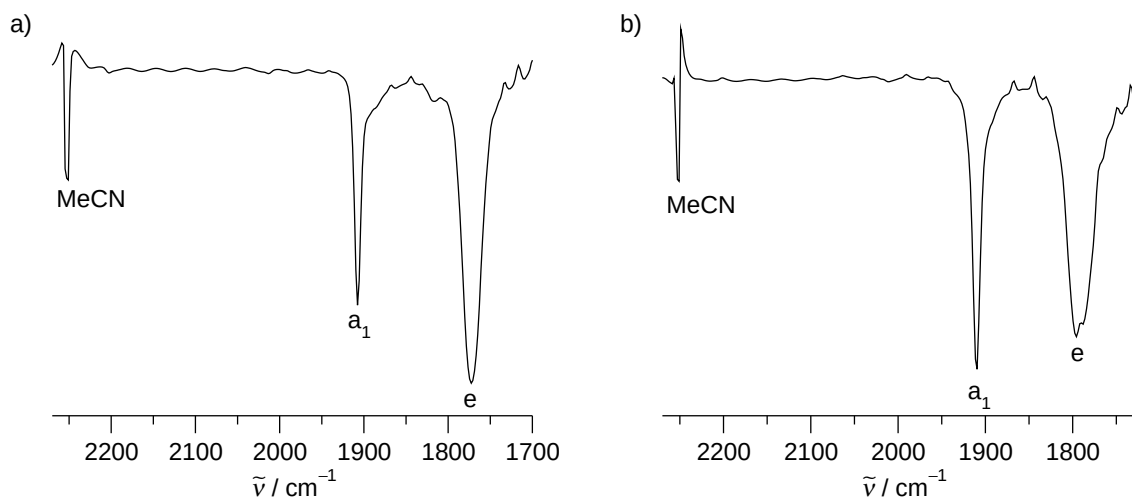


Abbildung 63: Die IR-Spektren der Acetonitrilderivate in Acetonitril von **12** (a) und **25** (b) zeigen eine quantitative Reaktion an und weisen auf eine lokale C_{3v} -Symmetrie der Metallzentren hin.

tallzentrum dissoziierte und so eine für die Katalyse notwendige Koordinationsstelle leichter zur Verfügung gestellt wurde, als dies bei einer Carbonylgruppe möglich ist. Unbekannt ist, welche der axial stehenden CO-Gruppen durch den Ligandenaustausch die Koordinationsstelle zur Verfügung stellt. Zudem stellt sich die Frage, ob die intermediäre 16-Valenzelektronenspezies konfigurationsstabil ist, oder ob sich beide Strukturen ineinander umwandeln können. Zwei mögliche η^3 -Allylkomplexe sind in Abbildung 64 gezeigt. Variante a führt zum (*R*)-, Variante b zum (*S*)-Produkt. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit des bereits erwähnten π - σ - π -Gleichgewichts (siehe Seite 13), bei dem ein Haptizitätswechsel von η^3 nach η^1 stattfindet.

Die Acetonitrilderivate der übrigen Komplexe (Tabelle 18, Nr. 7–9) zeigen ebenfalls eine Aktivitätssteigerung, auch wenn keine Umsetzungen über 5% gefunden werden konnten. Überraschend ist, daß die Acetonitrilverbindung des Wolframkomplexes **13** trotz zeitweilig erhöhter Re-

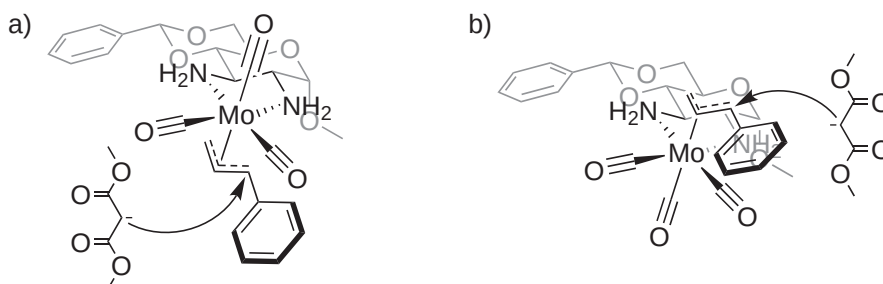


Abbildung 64: Zwei mögliche Allylkomplexe, die sich intermediär in der Allylierung bilden könnten.

aktionstemperatur das Produkt nur in Spuren bildet, offensichtlich also eine geringere Aktivität aufweist als die homologe Molybdänverbindung, sich dieser Trend bei den zweikernigen Verbindungen aber umkehrt.

Es ist bekannt, daß es eines tridentaten Liganden beziehungsweise einer tridentaten Koordinationsgeometrie (unabhängig der Tricarbonyleinheit) bedarf, um Katalysatoren mit hohen Aktivitäten in der allylischen Substitution zu erhalten.^{93,118} Der Grund dafür ist, daß reaktive Zwischenstufen im Katalysezyklus stabilisiert werden. Zudem wurde diskutiert, weshalb Katalysatorvorstufen, die als Komplexe isoliert werden konnten, zu deutlich geringeren Aktivitäten führen, als beim Einsatz der Edukte dieser Katalysatorvorstufen. Zurückgeführt wurde dieser Effekt auf das Vorhandensein von abgespaltenen Liganden wie Kohlenstoffmonoxid und Acetonitril in den aktiveren Reaktionslösungen. So konnte der Zusatz von $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ bei schlecht verlaufenden Katalysen den Umsatz steigern.^{93,286} Da die Steigerung auch unter Verwendung einer CO-Atmosphäre stattfand, konnte ausgeschlossen werden, daß eine Proliferation einer Katalysatorvorstufe als Ursache dafür anzusehen ist. Vielmehr wirkt das Hexacarbonyl offensichtlich als Kohlenstoffmonoxidquelle.

Da beide Punkte auf die bislang hier verwendeten Systeme zutreffen, wurde die Tendenz zur Produktbildung in Abhängigkeit einer zugesetzten Menge von absolutiertem Acetonitril untersucht. Tabelle 19 zeigt, daß die Zugabe von Acetonitril die katalytische Aktivität der einkernigen Molybdänverbindung deutlich senkt. Dies ist in Abbildung 65 gut zu sehen. Die beiden Kurven dieser Untersuchung zeigen eine größere Tendenz zur Produktbildung als die des $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$, liegen aber deutlich unter der Kurve des Acetonitrilderivates.

Die Temperatur ist ebenfalls ein wichtiger Parameter, dessen Einfluß auf die Produktbildung untersucht wurde. Dies geschah nicht wie bei den bislang aufgeführten Reaktionen im NMR-

Tabelle 19: Katalysen in Gegenwart von Acetonitril im NMR-Maßstab (Young-Tube), durchgeführt gemäß der Anleitung in Abschnitt 6.7.5. Als Katalysator wurde das Acetonitriltricarbonylderivat von **12** verwendet.

Nr.	<i>c</i> (Kat.)	<i>V</i> (MeCN) / μL	<i>t</i> / h	Produkt
1	7 mol-%	0	26	29%
2	7 mol-%	100	48	18%
3	7 mol-%	200	49	12%

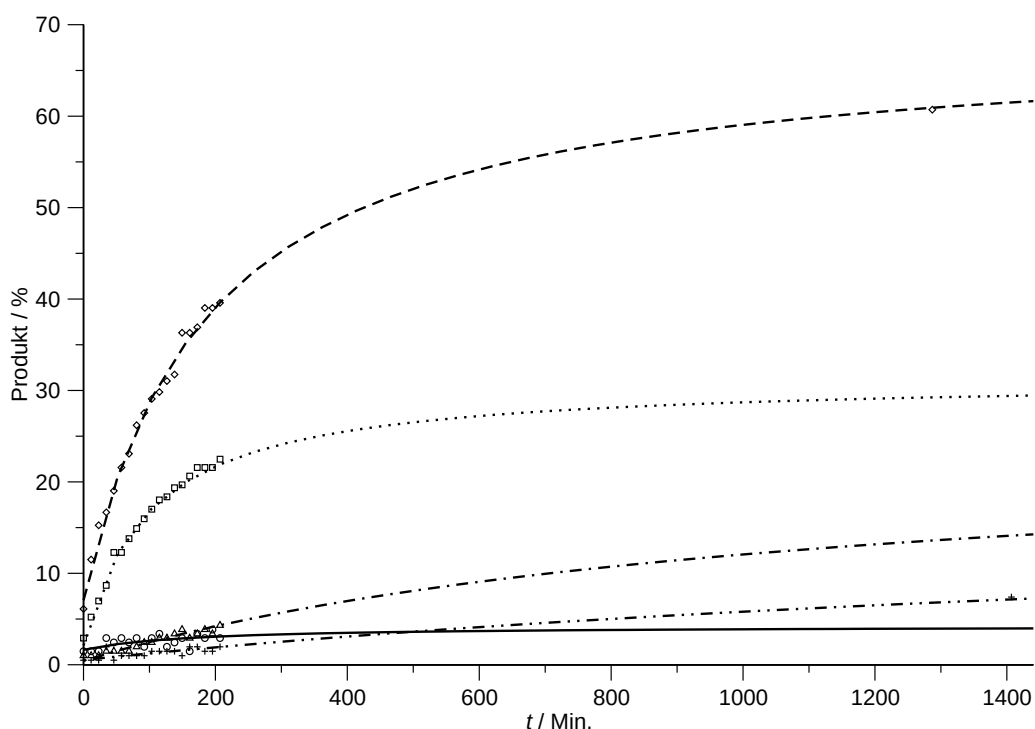


Abbildung 65: Auftragung der Produktbildung gegen die Zeit für die Katalysen in Tabelle 18 (Nr. 1: —, 5: ···, 6: ---) und Tabelle 19 (Nr. 2: ···, 3: ---). Die Kurven durch die Meßpunkte dienen der Visualisierung und stellen keinen funktionalen oder extrapolierten Zusammenhang dar.

Maßstab, sondern erfolgte in präparativen Ansätzen. Betrachtet wurde die Reaktion bei Raumtemperatur, bei $T = 55\text{ °C}$ und bei Rückflußtemperatur ($T = 65\text{ °C}$). Wie aus Tabelle 20 hervorgeht, nimmt die Ausbeute der Reaktion mit steigender Temperatur massiv ab. Die Reaktionstemperatur hat hingegen keinen Einfluß auf den Enantiomerenüberschuß, der ^1H -NMR-spektroskopisch mit dem chiralen Verschiebungsreagenz $[\text{Eu}(\text{tfc})_3]$ bestimmt wurde.^{287,288} Durch die Koordinati-

Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit der Katalysen unter Verwendung des Acetonitriltricarbonyl-Derivates von **12**, durchgeführt gemäß der Anleitung in Abschnitt 6.7.6.

Nr.	$c(\text{Kat.})$	t / h	T	Produkt	Nebenprod.	ee (NMR)
1	10 mol-%	24	RT	22%	2%	11%
2	10 mol-%	2	55 °C	9%	<1%	12%
3	10 mol-%	2	RF	6%	1%	12%

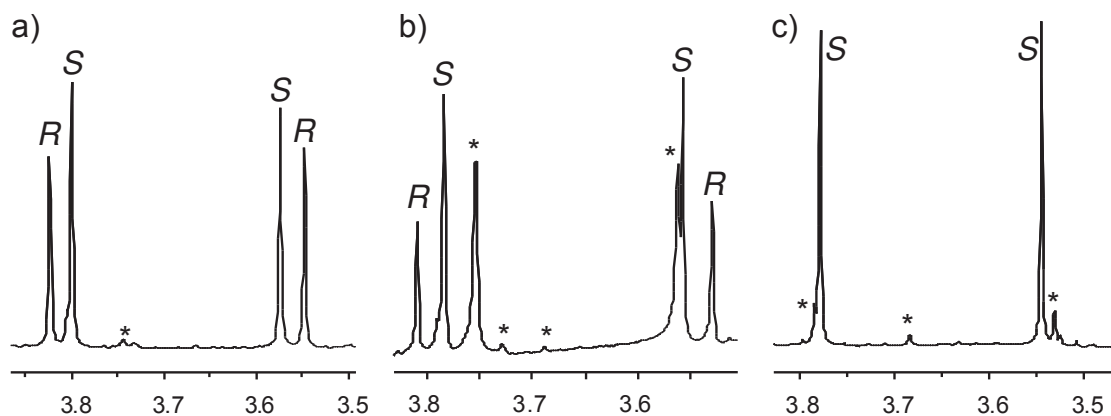


Abbildung 66: Der Enantiomerenüberschuß wurde durch Zugabe von $[\text{Eu}(\text{tfc})_3]$ in CDCl_3 bestimmt und die Signale wurden gemäß der Literatur zugeordnet.^{289,290} Beispielhaft sind hier die relevanten Bereiche der Versuche aus Tabelle 20, Nr. 1 (a), Tabelle 21, Nr. 2 (b) und Tabelle 22, Nr. 5. (c) gezeigt. Die leicht unterschiedlichen Verschiebungen resultieren aus unterschiedlichen Konzentrationen des Verschiebungsreagenzes. Verunreinigungen sind markiert (*) und in Fällen mit überlappenden Signalen wurden die Integrale durch Linefitting bestimmt.

on der Malonatgruppe an das Reagenz erfahren die beiden OCH_3 -Gruppen eine deutliche chemische Verschiebung.^{289,290} In den zitierten Arbeiten wurde mit dem verwandten Verschiebungsreagenz $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$ der Enantiomerenüberschuß von (*E*)-Dimethyl-2-(1,3-diphenylallyl)malonat bestimmt. Bei diesen Malonaten liefert die eine OCH_3 -Gruppe des (*R*)-Enantiomers ein Singulett bei $\delta = 3.78$ ppm und die des (*S*)-Enantiomers ein Singulett bei $\delta = 3.74$ ppm, wenn 0.5 Äquivalente des Shift-Reagenzes hinzugegeben wurden (Abbildung 66 zeigt die betrachteten Signale). Gemäß dieser Zuordnung liefert die hier besprochene Katalyse das (*S*)-Enantiomer mit einem Enantiomerenüberschuß von 12%. Dieser geringe Wert deckt sich mit den Erwartungen aus der Literatur, in der davon ausgegangen wird, daß bidentate Liganden in der katalytischen asymmetrischen Allylierung generell geringere Enantiomerenüberschüsse liefern.^{116,123} Trotzdem ist es bemerkenswert, daß der strukturell einfache Ligand **10** in der Lage ist, Informationen über die Stereochemie auf symmetrische Substrate zu übertragen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde versucht, durch Derivatisierung von **10** in der Katalyse effizientere Liganden zu erhalten, wie im Folgenden erläutert wird. Dazu wurde das in der Literatur weit verbreitete Vorgehen übernommen, die Metallvorstufe mit dem Liganden unmittelbar vor der katalytischen Reaktion zusammenzubringen und darauf verzichtet, aus jeder möglichen Kombination einen neuen Komplex zu synthetisieren, zu isolieren und zu charakterisieren.

3.8.2 Weitere Derivate von **10** in der katalytischen (asymmetrischen) Allylierung

Die Allylierungsreaktionen, bei denen ein Metallkomplex und ein zusätzlicher Ligand eingesetzt wurden, wurden im präparativen Maßstab gemäß der Anleitung in Abschnitt 6.7.6 durchgeführt. Als Metallkomponenten wurden (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) (**21**) und -wolfram(0) (**23**) sowie die entsprechenden Tetracarbonylnorbornadien-Verbindungen **19** und **20** eingesetzt. Als Liganden kamen die in dieser Arbeit diskutierten und charakterisierten Modifikationen des Diaminopyranosids **10** zum Einsatz.

Da das Katalyseprotokoll bezüglich der bislang durchgeführten Allylierungen verändert wurde, wurden die Reaktionen mit dem unmodifizierten Diaminoliganden, der als Ligand in den katalytisch aktiven Komplexen fungierte, erneut durchgeführt. Dabei zeigte der Einsatz der Trisacetonitriltricarbonylkomplexes **21** (Tabelle 21, Nr. 1) eine mit dem entsprechenden Komplex vergleichbare Aktivität und Selektivität. Bei der Verwendung des entsprechenden Wolframsystems wurde eine deutliche Aktivitätssteigerung von <1% auf 11% festgestellt. Die Gründe hierfür sind noch unbekannt. Erfreulich ist die größere Enantioselektivität dieses Systems im Vergleich mit dem Molybdänsystem (Nr. 2). Wenn die Norbornadienkomplexe zusammen mit dem Diamino-

Tabelle 21: Katalysen mit verschiedenen Monosacchariden und Metallvorstufen bei Raumtemperatur.

Nr.	Vorstufe	Ligand	c(Kat.)	t / h	Produkt	Nebenprod.	ee (NMR)
1	21	10	10 mol-%	24	33%	3%	14%
2	23	10	10 mol-%	24	11%	<1%	30%
3	19	10	10 mol-%	25	<1%	–	–
4	20	10	10 mol-%	25	<1%	–	–
5	21	17	10 mol-%	24	<1%	<1%	–
6	23	17	10 mol-%	24	<1%	<1%	–
7	23	14	10 mol-%	24	2%	1%	–
8	21	15	10 mol-%	24	4%	2%	–
9	23	15	10 mol-%	24	2%	1%	–
10	21	16	10 mol-%	24	2%	<1%	–
11	23	16	10 mol-%	24	<1%	–	–

zucker eingesetzt wurden (Nr. 3 und 4), konnte das Produkt nur in Spuren erhalten werden. Ebenso geringe Mengen des Produktes wurden mit dem Salenderivat **17** erzielt (Nr. 5 und 6). Die Diimininderivate **14** und **15** liefern Ausbeuten, die kleiner als 5% sind, was sich mit den Ergebnissen der Katalysen im NMR-Maßstab deckt.

Die Erwartung, daß dem Trost-Liganden ähnliche Derivat **16** würde bessere Daten als vorher genannten Derivate liefern, wurde zunächst enttäuscht (Nr. 10 und 11). Denn die Koordination des Liganden an das Metallzentrum sollte durch das Pyranosidrückgrad nicht übermäßig stark behindert werden; es bestand also die Hoffnung, der Ligand **16** könne ähnlich gute Ergebnisse wie der literaturbekannte liefern. Dies schien mit der angewendeten Vorgehensweise nicht zu gelingen. Im Falle der Tetracarbonylkomplexe konnten durch das Umsetzen mit Acetonitril aktive Komplexe erhalten werden. Diese „Aktivierung“ sollte mit den zuletzt betrachteten Systemen nicht gelingen, da bereits Tricarbonylkomplexe zum Einsatz kamen. Es bestand der Verdacht, daß sich die katalytisch aktive Spezies in zu geringer Menge bildete und man der Metallvorstufe und dem Liganden mehr Zeit geben müsse, um zu dieser aktiven Form zu reagieren. Hinweisen der Literatur folgend,^{116,266} wurden Metallvorstufe und Ligand vor der Zugabe der Substrate 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Während bei dem Diiminliganden **14** trotzdem schlechte Ausbeuten erhalten wurden (Nr. 1), zeigte das Derivat **16** eine sehr deutliche Steigerung seiner Aktivität. Bei Raumtemperatur wur-

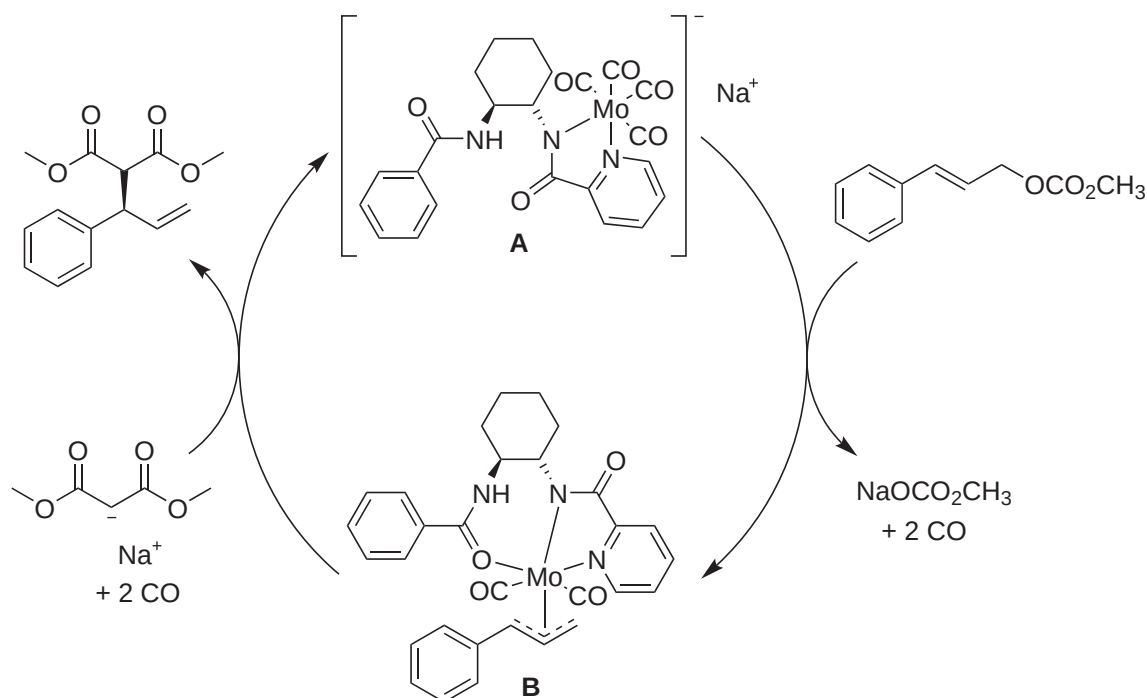
Tabelle 22: Katalysen in THF mit verschiedenen Monosaccharidliganden und Metallvorstufen. Metallvorstufe und Ligand wurden 45 Minuten zusammen erhitzt, bevor weitere Reagenzien hinzugegeben wurden.

Nr.	Vorstufe	Ligand	<i>c</i> (Kat.)	<i>t</i> / h	<i>T</i>	Produkt	Nebenprod.	ee (NMR)
1	21	14	10 mol-%	22	RT	2%	2%	–
2	21	16	10 mol-%	47	RT	53%	5%	>99%
3	23	16	10 mol-%	19	RT	3%	0%	–
4	21	16	10 mol-%	3, 18	RF, RT [‡]	82%	9%	>99%
5	23	16	10 mol-%	3, 16	RF, RT [‡]	38%	0%	>99%
6 [†]	21	16	10 mol-%	23.5	RT	<1%	–	–

[†] Es wurde Acetat **28** anstelle von Carbonat **27** verwendet. [‡] Zunächst wurde die Reaktionslösung die angegebene Zeit unter Rückfluß erwärmt, anschließend eine weitere Zeit bei Raumtemperatur gerührt.

de mit diesem unter Verwendung der Molybdänvorstufe eine Ausbeute von 53% erhalten (Nr. 2). Für das gleiche System mit der Wolframvorstufe waren es lediglich 3%, die sich aber durch Erhitzen für drei Stunden auf 38% steigern ließen. Mit der Molybdänvorstufe konnte durch das Erhitzen eine Ausbeute von 82% erhalten werden. Diese Versuche wurden von hervorragenden Enantioselektivitäten begleitet, da sich das (S)-Enantiomer mit einem Überschuß von 99% (gemäß NMR, siehe Abbildung 66c) bildet. In Bezug auf die Regioselektivität ist festzustellen, daß sie mit der analogen Molybdän(0)-katalysierten Reaktion schlechter ist als bei der Verwendung von Wolfram(0): Verwendet man Molybdän(0), bilden sich ca. 10% des Nebenproduktes, im Falle von Wolfram(0) lassen sich keine Nebenprodukte nachweisen. Die Umsetzung des Acetats **28** zeigte die Bildung des Produktes nur in Spuren, was in der Literatur bereits beschrieben ist.²⁹⁰

Die Aktivitäten der Einträge 2 und 4 in Tabelle 22 entsprechen in etwa denen der Literatur,¹¹⁶ wobei die bei Raumtemperatur durchgeführte Katalyse hinter den Erwartungen deutlich zurückblieb. Durch die (*R,R*)-Konfiguration der *N*²-*C*²-*C*³-*N*³-Einheit der Pyranosidgruppe bildet sich das (S)-Enantiomer in analoger Weise wie beim (*R,R*) konfigurierten Trost-Liganden. Dieser bildet ebenfalls das (S)-Enantiomer. Dies und die strukturellen Ähnlichkeiten lassen den

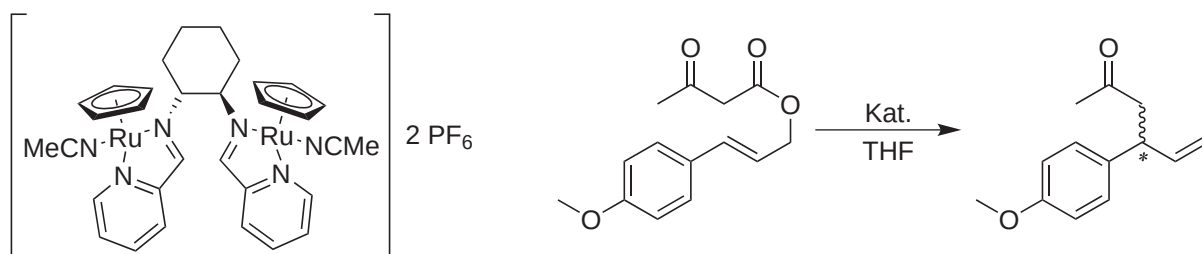


Schema 58: Der Katalysezyklus bei der Molybdän-katalysierten asymmetrischen allylischen Substitution unter Verwendung eines asymmetrisch substituierten Trost-Liganden.⁹³

Schluß zu, daß beide Reaktionen nach dem gleichen Mechanismus verlaufen. Für einen dem (C_2 -symmetrischen) Trost-Liganden sehr ähnlichen, aber C_1 -symmetrischen Liganden gilt der in Schema 58 abgebildete Mechanismus als gesichert.⁹³ Ausgehend von der katalytisch aktiven Verbindung, dem Natrium-Salz A, welches man durch Umsetzung des Liganden mit (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0) erhält, wird das Substrat zunächst η^2 -koordiniert und anschließend oxidativ addiert. Hierbei werden das Carbonat als Mononatrium-Salz und durch die Oxidation von Molybdän(0) nach Molybdän(II) zwei CO-Moleküle abgespalten. Es bildet sich die Zwischenstufe B, die neben dem asymmetrischen Liganden und zwei Carbonylgruppen auch das Allyl von der *re*-Seite her koordiniert. Dadurch wird die *si*-Seite für den nucleophilen Angriff zur Verfügung gestellt, was in der Bildung des (*R*)-Enantiomers resultiert. Dabei wird das Zentralmetall reduziert und nimmt die beiden CO-Moleküle wieder als Liganden auf. Die CO-Gruppen spielen offensichtlich eine wichtige stabilisierende Rolle, denn wenn diese nicht vorhanden sind, bricht die katalytische Aktivität ein.^{93,286} Außerdem hat sich herausgestellt, daß das primäre Amid eine in dieser Reaktion essentielle funktionelle Gruppe ist; wird dieses durch ein tertiäres Amid oder einen Ester ersetzt, verringert sich die Reaktivität um den Faktor 200 oder verschwindet ganz.¹²³

Da bei der Katalyse mit dem Liganden **16** sowie mit dem Trost-Liganden das entgegengesetzte bevorzugte Enantiomer gebildet wird, scheint eine etwas andere Koordination des Metallzentrums vorzuliegen. Es darf vermutet werden, daß zwei vorhandene Pyridyl-Stickstoffatome anders koordinieren als der in Schema 58 verwendete Ligand.

Zwischenergebnis In diesem Kapitel wurde erfolgreich gezeigt, daß mit dem strukturell einfachen Pyranosidliganden **10** die katalytische asymmetrische Allylierung von geeigneten Nucleo-



Schema 59: Carroll-Umlagerung, katalysiert durch einen Rutheniumkomplex, dessen Ligand mit dem Liganden **15** strukturverwandt ist.²⁹¹

philen gelingt. Dabei werden geringe Enantiomerenüberschüsse bis zu 30% erreicht. Dies resultiert aus der einfachen bidentaten Koordinationsweise, die nur eine geringe chirale Induktion ermöglicht.¹¹⁶ Die Tetracarbonylkomplexe **12** und **13** wiesen eine sehr geringe Aktivität auf, konnten aber durch den Ligandenaustausch jeweils eines CO-Liganden durch ein Acetonitrilmolekül in aktivere Verbindungen überführt werden. Durch die Modifikation des Diaminopyranosids wurde versucht, die chirale Induktion des Liganden zu verstärken. Das verwendete Salenderivat **17** sowie die zwei Diiminverbindungen **14** und **15** zeigten eine sehr geringe Aktivität. Die enttäuschende Leistungsfähigkeit der letzteren Verbindung mag an der Wahl des Zentralmetalls Molybdän liegen, denn ein ähnliches Strukturmotiv wurde bereits in einer Variante der katalytischen asymmetrischen Allylierung, der Carroll-Umlagerung verwendet (Schema 59), allerdings mit Ruthenium(II) als Zentralatom.²⁹¹

Die Verwendung der dem Trost-Liganden ähnlichen Verbindung **16** und das zusätzliche Aktivieren des Katalysatorgemisches durch Erhitzen lieferten gute Ausbeuten und exzellente Enantiomerenüberschüsse.

4 Zusammenfassung

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, die Koordinationseigenschaften von 2,3-Diaminoglucose mit den Metallen der Gruppe 6 zu untersuchen. Der Fokus lag zunächst auf der Koordination an Metallcarbonylfragmenten, da sich resultierende Verbindungen unter Umständen als sogenannte CO-RMs (Kohlenstoffmonoxid-freisetzende Moleküle, *engl.* carbo monoxide releasing molecules) eignen könnten. CO-RMs besitzen bekannterweise eine Vielzahl positiver pharmakologische Eigenschaften.^a

Zunächst wurde das in der Literatur unbekannte Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (Abbildung I, **10**), ausgehend vom Glucosaminhydrochlorid synthetisiert. Die thermische Umsetzung mit den Hexacarbonylkomplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram führte zu neuen einkernigen Tetracarbonylkomplexen (Abbildung II, links). Durch IR- und NMR-Experimente konnte nachgewiesen werden, daß der Ligand in diesen Verbindungen über seine Aminofunktionen in einer rein chelatisierenden Weise koordinierte. Dies wurde durch die Wahl der Metallzentren in der Oxidationsstufe 0 erreicht, da ihre Atomradien deutlich größer sind als die Ionenradien von zum Beispiel Ti^{4+} und Zr^{4+} . Die Verwendung letzterer Metallionen hatte zu Komplexen geführt, in denen die Monosaccharid-Liganden verbrückend koordiniert waren.^b Durch die röntgenographisch ermittelten Molekülstrukturen wurden die N^2 - C^2 - C^3 - N^3 -Diederwinkel bestimmt, deren Werte für alle drei Komplexe gut mit dem aus DFT-Rechnungen erhaltenen Diederwinkel des freien Liganden ($\tau \approx 56^\circ$) übereinstimmen. Trotz seiner Starrheit weist **10** offensichtlich gute Koordinationseigenschaften auf und eignet sich daher gut als Ligand in solchen Verbindungen.

In dieser Arbeit wurden die Vorteile von Diaminokohlenhydraten als Liganden zusätzlich da-

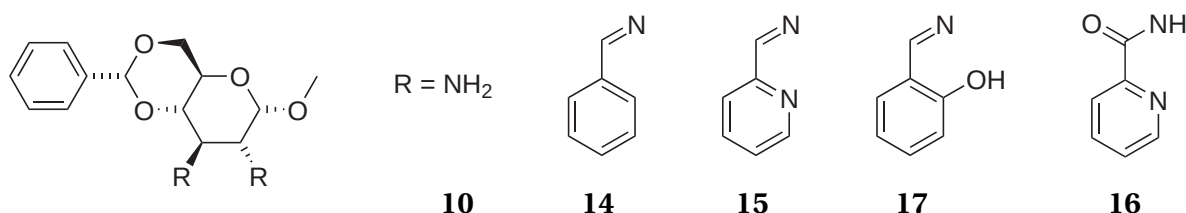


Abbildung I: Der in dieser Arbeit dargestellte Ligand **10** mit weiteren Derivaten.

^aT. R. Johnson, B. E. Mann, J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3850–3858.

^bL. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3791–3797; D. Küntzer, L. Jessen, J. Heck, *Chem. Commun.* **2005**, 5653–5655.

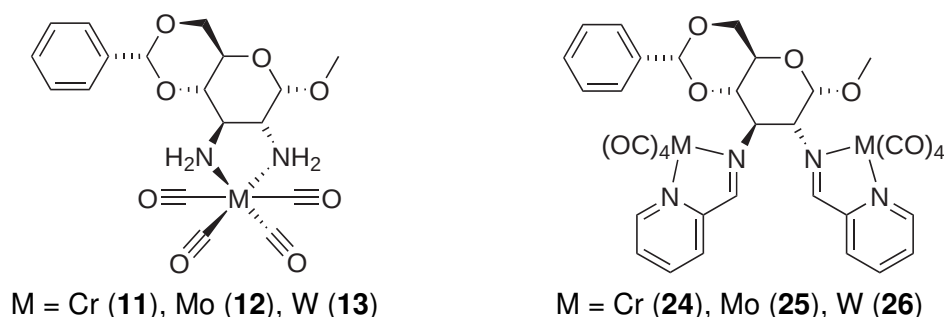


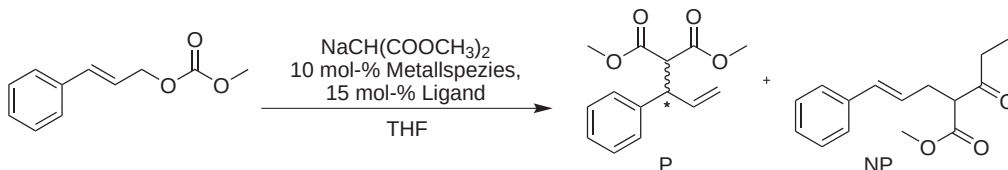
Abbildung II: Carbonylkomplexe, die durch Reaktion der Hexacarbonylkomplexe der Gruppe 6 mit den Liganden **10** und **15** erhalten wurden.

durch hervorgehoben, daß Modifikationen einfach unter Verwendung der Aminogruppen in einfachen Reaktionen und großen Ausbeuten durchgeführt werden können. Als Beleg wurden die Diiminderivate **14**, **15**, **17** und das Diamid **16** synthetisiert, die allesamt bis dato unbekannt waren. Unter Verwendung von Derivat **15** gelang die Synthese von weiteren Carbonylverbindungen mit Metallen der Gruppe 6. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich um zweikernige Komplexe handelt, in denen jeder Metallkern über zwei Stickstoffatome und vier CO-Liganden koordiniert wird (Abbildung II, rechts).

Die Chiralität der Komplexe **11** – **13** und **24** – **26** wurde durch CD-Spektroskopie bestätigt und das Freisetungsverhalten in Bezug auf die Carbonylliganden durch IR- und MS-gekoppelte Thermoanalyse charakterisiert. Für die einkernigen Verbindungen wurde beobachtet, daß in einem ersten Schritt ein, in einem zweiten Schritt drei Äquivalente Kohlenstoffmonoxid abgespalten wurden. Im Falle des zweikernigen Chromkomplexes wurde Kohlenstoffmonoxid in zwei Stufen zu je vier, bei seinen schwereren Homologen in zwei Stufen von zwei und sechs Äquivalenten abgespalten. Die Zersetzung des Monosaccharid-Liganden, angedeutet durch Abspaltung von Wasser, begann unmittelbar nach der vollständigen CO-Abgabe erst oberhalb von $T > 270 - 300\text{ °C}$ (abhängig vom betrachteten Komplex).

Die Molybdän- und Wolfram-Komplexe wurden zudem in der katalytischen (stereoselektiven) Allylierung von (2-Methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)natrium durch Derivate des Zimtalkohols untersucht. Hier zeigten die Tetracarbonylkomplexe bei Raumtemperatur praktisch keine Reaktivität, ebenso wie die zweikernigen Octacarbonylverbindungen. Erst die Substitution eines CO-Liganden (pro Metallzentrum) durch Acetonitril brachte eine deutliche Reaktivitätssteigerung (Tabelle I, Nr. 3), von der insbesondere der Molybdänkomplex **12** profitierte. Die Derivate auf Basis der zweikernigen Verbindungen ließen aber dennoch das Produkt nur in sehr

Tabelle I: Zusammenfassung der durchgeführten katalytischen Reaktionen.



Nr.	Metallspezies	Ligand / Derivat	<i>t</i> / h	P	NP	ee (NMR)
1 [†]	12	–	72	5%	–	–
2 [†]	13	–	96	–	–	–
3	12	(CO) ₃ (MeCN)	24	22%	2%	11%
4	[Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	10	24	33%	3%	14%
5	[W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	10	24	1%	< 1%	30%
6 [‡]	[Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	16	3, 18	82%	9%	> 99%
7 [‡]	[W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	16	3, 16	38%	0%	> 99%

[†] NMR-Maßstab, 7 mol-% Katalysator. [‡] Erst unter Rückfluß, dann bei Raumtemperatur gerührt.

geringen Mengen entstehen. Die Durchführung bei erhöhter Temperatur führte zu einer Erniedrigung der Ausbeute. Die Aktivitätssteigerung durch die Umsetzung mit Acetonitril veranlaßte den Einsatz von [M(CO)₃(MeCN)₃] (M = Mo, W) als Katalysatorvorstufe und den zuvor erwähnten Monosacchariden. Hier zeigte sich, daß im Prinzip nur **10** und **16** zur Bildung des gewünschten allylierten Produktes in annehmbaren Ausbeuten führten. Das dem Trost-Liganden ähnliche Kohlenhydrat **16** ermöglichte Ausbeuten bis zu 82% (Tabelle I, Nr. 6). Bemerkenswert war der Enantiomerenüberschuß, der durch den Liganden **16** erreicht wurde. Dieser entspricht den in der Literatur bekannten Ergebnissen für den Trost-Liganden. Der recht geringe Enantiomerenüberschuß bei der Verwendung von **10** deckt sich ebenfalls mit den publizierten Beobachtungen für bidentate Liganden.^a

Diese Arbeit unterstreicht, daß das verwendete Derivat der 2,3-Diaminoglucose geeignet ist, anstelle des — in katalytischen Anwendungen weit verbreiteten^b — Diaminocyclohexanmotives eingesetzt zu werden. Im Falle der stereoselektiven Allylierung durch den Liganden **16** gelingt dies, ohne daß die Stereoselektivität verringert wird oder die Aktivität nennenswert abnimmt.

^aB. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104–1105.

^bF. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2231.

5 Summary

The aim of this thesis was to investigate the coordination abilities of 2,3-diaminoglucose with group 6 metals. For this purpose, a close focus was on the coordination of metal carbonyl fragments as the resulting compounds can be suitable as so called CO-RMs (carbon monoxide releasing molecules). It is well known that CO-RMs have a variety of positive pharmacologic characteristics.^a

First, methyl 2,3-diamino-4,6-*O*-benzylidene-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranoside (figure I, **10**) was synthesized, starting from glucosamine hydrochloride. The thermal conversion of the chromium, molybdenum and tungsten hexacarbonyl complexes led to new mononuclear complexes (figure II, left). IR and NMR spectroscopy revealed a chelating coordination mode of the ligand utilizing its two amino groups. This has been achieved through the choice of metal centers in an oxidation state of zero, because their atomic radii are considerably greater than e. g. the ion radii of Ti^{4+} and Zr^{4+} . The latter ions have been used to obtain complexes in which the monosaccharide ligands were coordinated in a bridged way.^b The molecular structures have been elucidated by means of x-ray structure determination. Looking at the N^2 - C^2 - C^3 - N^3 -dihedral angle it is remarkable, that the value for the three new compounds concurs with the value for the free ligand ($\tau \approx 56^\circ$) which has been obtained through DFT calculations. Despite its great rigidity **10** shows good coordination abilities and is suited as a good ligand for these types of compounds.

Additionally this thesis accentuates the benefits of diamino carbohydrates as ligands by showing that modifications can be done easily. Utilizing the amino groups simple reactions allow high yields. To record this, the diimine derivatives **14**, **15**, **17** and the diamide **16** have been synthesized, which were all of them previously unknown. Derivative **15** allowed the preparation of more

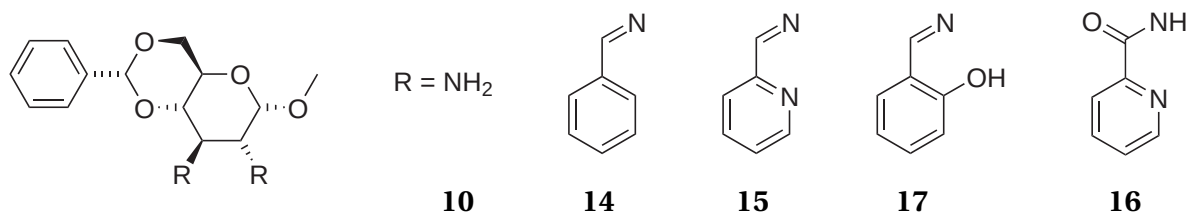


Figure I: Ligand **10** and further derivatives prepared for this work.

^aT. R. Johnson, B. E. Mann, J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3850–3858.

^bL. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3791–3797; D. Küntzer, L. Jessen, J. Heck, *Chem. Commun.* **2005**, 5653–5655.

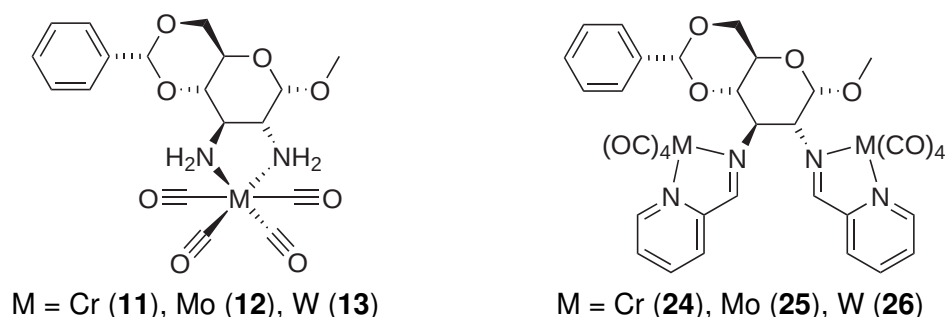


Figure II: Complexes prepared by the reaction of hexacarbonyl compounds with ligands **10** and **15**.

carbonyl compounds containing group 6 metals. The spectroscopic data confirms that these new compounds are dimeric complexes in which each metal core ligates two nitrogen atoms and four CO ligands (figure II, right).

The chirality of the compounds **11** – **13** and **24** – **26** was confirmed by the means of CD spectroscopy. The carbon monoxide releasing ability regarding carbonyl groups has been characterized by IR and MS coupled thermo analysis. The compounds containing a single metal core released one equivalent of carbon monoxide in a first step and three equivalents in a second step. In the case of the dinuclear chromium complex carbon monoxide was released in two steps, each containing four equivalents. Its two heavier homologues released their carbon monoxide likewise in two steps, but in equivalents of two and six. The decomposition of the monosaccharide ligand, indicated by separation of water, started directly after the carbon monoxide release was completed, at temperatures higher than $T > 270 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (depending on the complex).

Additionally the complexes of molybdenum and tungsten were studied in the catalytic (stereoselective) allylation of (2-methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)sodium with derivatives of cinnamyl alcohol. The plain tetracarbonyl and octacarbonyl compounds showed almost no catalytic activity in this reaction. Substitution of one CO ligand per metal core with an acetonitrile ligand led to a significant increase of the activity (table I, nr. 3), especially for the molybdenum compound **12**. In contrast to this result, the derivatives based on the dinuclear compounds only led to traces of the desired product. An increase of the reaction temperature resulted in a decrease of the reaction yield. The increase of the catalytic activity obtained by the reaction of the compounds with acetonitrile was the reason for the application of $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{MeCN})_3]$ ($M = \text{Mo, W}$) as precatalyst combined with the monosaccharides mentioned before. Only **10** and **16** led to acceptable yields. The Trost-like ligand **16** allowed yields up to 82% (table I, nr 6). The enantiomeric excess which was obtained using **16** was striking. This result is consistent with the

Table I: Summary of the performed catalytic reactions.

nr.	metal species	ligand / derivative	<i>t</i> / h	P	NP	ee (NMR)
1 [†]	12	—	72	5%	—	—
2 [†]	13	—	96	—	—	—
3	12	(CO) ₃ (MeCN)	24	22%	2%	11%
4	[Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	10	24	33%	3%	14%
5	[W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	10	24	1%	< 1%	30%
6 [‡]	[Mo(CO) ₃ (MeCN) ₃]	16	3, 18	82%	9%	> 99%
7 [‡]	[W(CO) ₃ (MeCN) ₃]	16	3, 16	38%	0%	> 99%

[†] NMR scale, 7 mol-% catalyst. [‡] First stirring under reflux conditions, then at room temperature.

enantiomeric excesses for the Trost-ligand according to the literature. The low excess obtained utilizing the bidentate ligand **10** conforms likewise.^a

This thesis emphasizes that the diaminocyclohexane motive — which is widely used in catalytic applications^b — may be readily exchanged by a diaminoglucose derivative like **10**. In the herein discussed case of **16** this concept succeeds without decrease of enantioselectivity or activity.

^aB. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104–1105.

^bF. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2231.

6 Experimenteller Teil

Im Folgenden aufgeführte Synthesen, bei denen absolutierte Lösungsmittel verwendet wurden, sind unter Stickstoff als Inertgas und unter der Anwendung der „Standard-Schlenktechnik“ durchgeführt.^{239,240} Die verwendeten Apparaturen wurden vor den Reaktionen im Ölpumpenvakuum mehrfach mit einem Heißluftgebläse ausgeheizt und mit trockenem Stickstoff gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Erhitzen über einem entsprechenden Trockenmittel^{285,292} getrocknet und dabei mit Stickstoff gesättigt: Natrium (Toluol, *p*-Xylol), Natrium-Kalium-Legierung (*n*-Hexan, Et₂O, Tetrahydrofuran, C₆D₆) und Calciumhydrid (halogenierte Lösungsmittel sowie *N,N*-Dimethylformamid). Im Falle der metallischen Trockenmittel wurde die Wasserfreiheit durch Zugabe von Benzophenon geprüft.³

NMR-Spektroskopie Die ¹H-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit den Varian „Gemini 2000“ (¹H: 200 MHz, ¹⁹F: 188 MHz, ¹³C: 50 MHz) und dem „Bruker AVANCE 400“ (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz) Spektrometern bei Raumtemperatur gemessen. Alle Werte sind gegen Tetramethylsilan als internem Standard referenziert. Zur Zuordnung der Signale wurden bei Bedarf 2D-Methoden (¹H-¹H-COSY, HSQC, HMBC und TOCSY) hinzugezogen. Die ¹³C-NMR-Spektren wurden, wenn angegeben, mit der DEPTQ- oder der APT-Methode aufgenommen.^{293,294} In der Regel wurden Spinsysteme höherer Ordnung gemäß 1. Ordnung ausgewertet und mit dem Präfix „m ~“ markiert. Die Zuordnung von Lösungsmittelsignalen erfolgte gemäß einer Veröffentlichung von *Gottlieb, Kotlyar und Nudelman*.²⁹⁵

Infrarotspektroskopie Die Infrarotspektren wurden in den angegebenen Lösungsmitteln in NaCl-Küvetten vermessen. Dies erfolgte bei der *d* = 97.5 µm dicken Küvette auf dem „FT-IR 1720“ der Firma Perkin-Elmer und bei den Küvetten der Stärke *d* = 0.1 mm auf dem „Vertex 70“ der Firma Bruker.

Massenspektrometrie Die Massenspektren wurden mit dem „VG Analytical 70-250 S“ mit Xenon als Reaktandgas (FAB-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-Spektropolarimeter der Firma Varian aufgenommen.

Circulardichroismus Zunächst wurden von den synthetisierten Komplexen **11**, **12**, **13**, **24**, **25** und **26** UV/Vis-Spektren 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. Das verwendete Gerät der Firma Jasco (J-500C) bzw. die zugehörige Steuersoftware liefert das CD-Spektrum in Form von xy-Tabellen, in denen die Abzisse die Wellenlänge (in nm) und die Ordinate die Elliptizität ψ (in mdeg) wiedergibt. Letztere setzt sich aus der am Gerät eingestellten Sensitivität (S in mdeg cm⁻¹) und der aufgezeichneten Extinktion (d in cm) zusammen. Gemäß den Gleichungen 6 und 7 (Seite 117) wurde aus den Meßdaten die molare Elliptizität $[\Theta]$ (in deg cm² dmol⁻¹) berechnet:²⁹⁶

$$[\Theta] = \frac{S d M}{1 \times 10^5 \cdot \rho l} = \frac{\psi M}{1 \times 10^5 \cdot \rho l} \quad (13)$$

Elementanalytik Die Elementanalysen wurden von der Zentralen Elementanalytik des Departments 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 nach Dr. Tottoli der Firma Büchi durchgeführt, die Werte wurden nicht korrigiert.

Säulenchromatographie Die säulenchromatographische Reinigung der Verbindungen erfolgte mit Kieselgel (70 – 230 mesh) der Firma Merck mit den angegebenen Lösungsmittelgemischen.

Röntgenographische Untersuchungen 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- $K\alpha$ -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,²⁹⁷ die anschließende Absorptionskorrektur mit dem Programm SADABS.²⁹⁸ Die

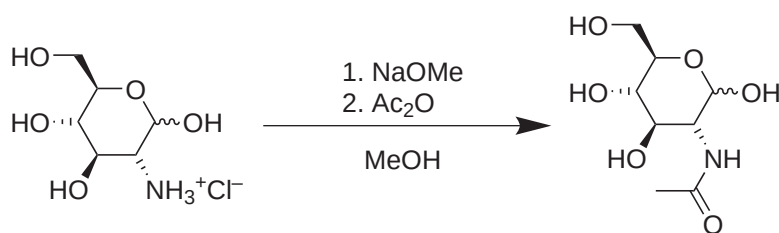
Raumgruppen und Gitterparameter wurden anhand der systematischen Auslöschungsbedingungen mit dem Programm XPREP bestimmt.²⁹⁹ Das Phasenproblem wurde mit dem Programm SHELXS-97 gelöst.³⁰⁰ Zur Strukturverfeinerung wurde das Programm SHELXL-97 herangezogen.³⁰¹ Alle Wasserstoffatome wurden mit isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reiter-Modell verfeinert. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Zeichnungen der Strukturen wurden mit dem Programm ORTEP-3 angefertigt.³⁰²

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

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_0|}, \quad wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w(F_0^2)^2}}, \quad \text{GooF} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{n - p}} \quad (14)$$

6.1 Synthesen zur Bildung des 2,3-Diaminoglucose-Motives

6.1.1 Darstellung von 2-Acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose (1)^{204,205}



Zu einer Suspension von Glucosaminhydrochlorid (50.97 g, 236.4 mmol) in Methanol (700 mL) wurde soviel Natriummethanolat gegeben, bis sich das Edukt vollständig gelöst hatte (18.85 g, 349.4 mmol). Der dabei entstehende Niederschlag (NaCl) wurde abfiltriert und zweimal mit je 25 mL Methanol gewaschen. Zur gelblichen Lösung wurde Essigsäureanhydrid (30.18 g, 295.6 mmol) gegeben. Nach kurzer Zeit bildete sich ein weißer, kristalliner Niederschlag. Der Ansatz wurde für ungefähr 16 Stunden in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge erfolgte weitere Kristallisation.

Ausbeute: 43.04 g (194.8 mmol), entsprechend 82% (Literatur:²⁰⁴ 92 – 96%).

Charakterisierung: weißes, kristallines Pulver.

Summenformel: C₈H₁₅NO₆

Molekulargewicht: 221.21 g mol⁻¹

¹H-NMR (D₂O, 400 MHz): δ = 5.06 (d, 0.7 H, 1α-H, *J* = 3.5 Hz), 4.57 (d, 0.3 H, 1β-H, *J* = 8.4 Hz), 3.88 – 3.60 (m, 5 H, Pyranose-H^a), 3.51 – 3.37 (m, 2 H, Pyranose-H^a), 2.00 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm.^b

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 43.02 (43.44), H: 6.76 (6.83), N: 6.15 (6.33).

6.1.2 Darstellung von Methyl-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranosid (2)²⁰⁵



2-Acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose (**1**, 14.1 g, 63.8 mmol) und Amberlite IR 120 H⁺ (14.6 g, vorher zur Reinigung über Nacht mit Methanol im Soxhlett extrahiert) wurden mit absolutiertem Methanol (350 mL) versetzt und 17 Stunden unter N₂ als Inertgas refluxiert. Das Amberlite IR 120 H⁺ wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Eine etwaige Rotverfärbung (durch das Amberlite) kann durch erneutes Lösen in Methanol, Zugabe von Aktivkohle und erneutes Filtrieren entfernt werden.

Ausbeute: 12.2 g (51.7 mmol, α/β = 9/1), entsprechend 81% (Literatur:²⁰⁵ 87%).

Charakterisierung: weißes, hygroskopisches Pulver.

Summenformel: C₉H₁₇NO₆

Molekulargewicht: 235.23 g mol⁻¹

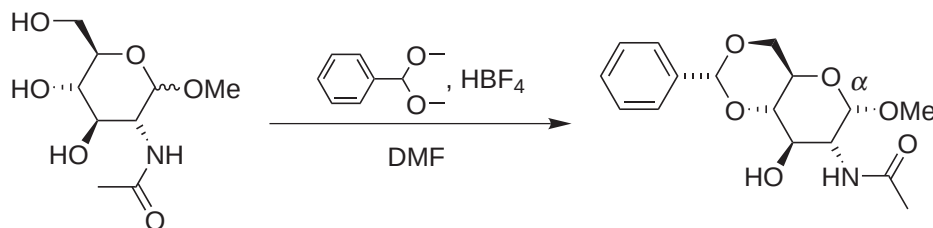
¹H-NMR (D₂O, 400 MHz): δ = 4.62 (d, 0.9 H, 1α-H, *J* = 3.5 Hz), 4.30 (d, 0.1 H, 1β-H, *J* = 8.5 Hz), 3.82 – 3.70 (m, 2 H, Pyranose-H^a), 3.68 – 3.50 (m, 2 H, Pyranose-H^a), 3.42 – 3.28 (m, 2 H, Pyranose-H^a), 3.24 (s, 3 H, OCH₃), 1.90 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm.^b

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 45.57 (45.95), H: 7.08 (7.28), N: 5.84 (5.95).

^aDie Signale der zwei verschiedenen Isomere konnten nicht differenziert werden.

^bDie exakte Auswertung ist in der Literatur²⁰⁶ beschrieben.

6.1.3 Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (3) und Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- β -D-glucopyranosid (4)



Entsprechend der Literatur²⁰⁸ für ähnliche Systeme wurde das Anomerengemisch Methyl-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranosid (**2**, 89 g, 380 mmol) in DMF (1 L) gelöst und mit Benzaldehyddimethylacetal (60.7 g, 399 mmol) sowie $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (55 mL, 410 mmol, 54% $\hat{=}$ 7.4 mmol/mL) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde zum Beenden der Reaktion Triethylamin (71.1 mL, 51.1 g, 506 mmol) hinzugegeben. Das Lösungsmittel wurde im statischen Vakuum entfernt, der wachsartige Rückstand wurde in heißem CHCl_3 gelöst und portionsweise durch Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei das α -Anomer rein kristallisierte. Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und mehrfach säulenchromatographisch (Kieselgel, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$: 100/1 50/1 25/1 12.5/1 5/1 v/v) gereinigt. Hierbei wurde das vorhandene Anomerengemisch in reine α sowie in eine α/β -Mischfraktion getrennt. Die Fraktionen des α -Anomers wurden vereinigt.

Gesamtausbeute: 98.0 g (303 mmol), entsprechend 80% (Literatur:³⁰³ 92%).

Ausbeute α -Anomer: 62.1 g (192 mmol), entsprechend 51%.

Charakterisierung: weißes Pulver, $R_f = 0.11$ (Kieselgel, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 1/50 v/v), $T_{\text{mp}} = 242^\circ\text{C}$ (Literatur:^{207,303} $T_{\text{mp}} = 255^\circ\text{C}$, $T_{\text{mp}} = 247 - 248^\circ\text{C}$).

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$

Molekulargewicht: $323.34 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.53 - 7.46$ (m, 2 H, 2'-H), $7.40 - 7.35$ (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.89 (d, 1 H, NH, $J = 8.8$ Hz), 5.57 (s, 1 H, 7-H), 4.72 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.9$ Hz), 4.29 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 8.3, 3.1$ Hz), 4.23 (ddd, 1 H, 2-H, $J = 10.0, 8.8, 3.9$ Hz), 3.91 (ddd, 1 H, 3-H, $J = 10.0, 9.7, 3.4$ Hz), 3.84 - 3.75 (m, 2 H, 5-H, 6ax-H), 3.59 (m ~ dd, 1 H, 4-H, $J = 9.0$ Hz), 3.41 (s, 3 H, OCH_3), 3.11 (d, 1 H, OH, $J = 3.4$ Hz), 2.07 (s, 3 H, $(\text{CO})\text{CH}_3$) ppm; $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{NH}, 2\text{-H}) = 8.8$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.9$ Hz, $^3J(3\text{-H}, \text{OH}) = 3.4$ Hz.

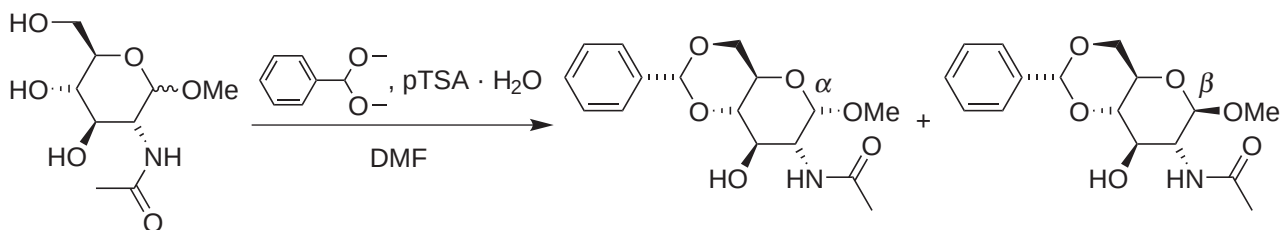
$^{13}\text{C-NMR}$ (APT, CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 171.5$ (CO), 137.1 (C-1'), 129.3 (C-3'), 128.3 (C-4'), 126.4

(C-2'), 102.0 (C-7), 98.8 (C-1), 82.1 (C-4), 70.8 (C-3), 68.9 (C-6), 62.3 (C-5), 55.3 (OCH₃), 54.1 (C-2), 23.4 ((CO)CH₃) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 58.39 (59.43), H: 6.58 (6.55), N: 3.84 (4.33).

MS (FAB): m/z = 324.1 (40%, [M + H]⁺), 292.2 (8%, [M + H – CH₃OH]⁺).

Alternativdarstellung



Methyl-2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranosid (**2**, 13.02 g, 55.33 mmol) wurde zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (60 mg, 0.32 mmol) und Benzaldehyddimethylacetal (9.41 g, 61.8 mmol) in absolutiertem DMF (150 mL) gelöst. Der Reaktionsansatz wurde 2 Stunden bei $T = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und alle 10 Minuten soweit evakuiert, bis sich Rückfluß einstellte, um das bei der Reaktion entstehende Methanol zu entfernen. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur und unter N₂ als Inertgas gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im statischen Vakuum ($T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) abdestilliert. Der Rückstand wurde in CHCl₃ (1.5 L) gelöst und mit wässriger NaHCO₃-Lösung (2 × 200 mL, 0.1 mol L⁻¹) sowie mit demineralisiertem Wasser (1 × 200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch in seine Bestandteile getrennt (Kieselgel, MeOH/CHCl₃ 1/50 v/v).

Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (**3**)

Ausbeute: 6.017 g (18.61 mmol), entsprechend 34%.

Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- β -D-glucopyranosid (**4**)

Ausbeute: 1.10 g (3.38 mmol), entsprechend 6%.

Charakterisierung: weißes Pulver, R_f = 0.05 (Kieselgel, MeOH/CHCl₃ 1/50 v/v)

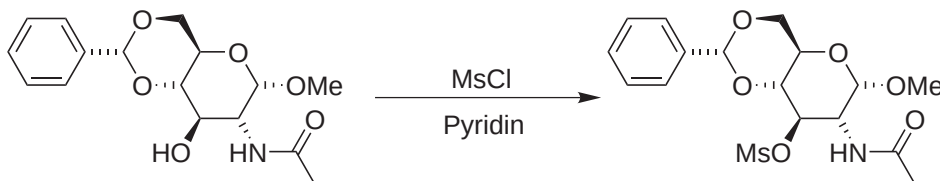
Summenformel: C₁₆H₂₁NO₆

Molekulargewicht: 323.34 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.52 – 7.48 (m, 2 H, 2'-H), 7.40 – 7.34 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H), 5.70 (d, 1 H, NH, J = 5.7 Hz), 5.57 (s, 1 H, 7-H), 4.64 (d, 1 H, 1-H, J = 8.3 Hz), 4.37 (dd, 1 H, 6eq-H,

$J = 10.4, 4.8$ Hz), 4.22 (d, 1 H, OH, $J = 2.6$ Hz), 4.16 (ddd, 1 H, 3-H, $J = 9.5, 8.9, 2.6$ Hz), 3.81 (dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.4, 10.0$ Hz), 3.58 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.3, 8.9$ Hz), 3.54 (s, 1 H, OCH₃), 3.53 – 3.42 (m, 2 H, 2-H, 5-H), 2.08 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm; $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.4$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 8.9$ Hz, $^3J(\text{OH}, 3\text{-H}) = 2.6$ Hz.

6.1.4 Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (**5**)^{211,212}



Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-glucopyranosid (**3**, 5.936 g, 18.36 mmol) wurde in destilliertem Pyridin (90 mL) gelöst. Hierzu wurde bei $T = 0$ °C Methansulfonylchlorid (4.21 g, 36.7 mmol) getropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, dann in Eiswasser (ca. 400 mL) gegossen. Der sich bildende beige Niederschlag wurde abfiltriert.

Ausbeute: 7.185 g (17.90 mmol), entsprechend 98% (Literatur:²¹¹ 90%).

Charakterisierung: beiges Pulver, $T_{\text{mp}} = 203$ °C (Zers., Literatur:²¹¹ $T_{\text{mp}} = 199 - 200$ °C).

Summenformel: C₁₇H₂₃NO₈S

Molekulargewicht: 401.43 g mol⁻¹

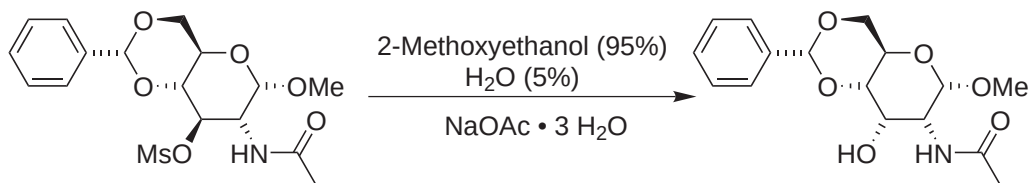
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.46 - 7.41$ (m, 2 H, 2'-H), 7.39 – 7.34 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.92 (d, 1 H, NH, $J = 9.3$ Hz), 5.57 (s, 1 H, 7-H), 4.80 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.5$ Hz), 4.78 (dd, 1 H, 3-H, $J = 10.3, 9.7$ Hz), 4.43 (ddd, 1 H, 2-H, $J = 10.3, 9.3, 3.5$ Hz), 4.32 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 9.9, 4.0$ Hz), 3.90 – 3.75 (m, 3 H, 4-H, 5-H, 6ax-H), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 2.94 (s, 3 H, SO₂CH₃), 2.05 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm; $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.3$ Hz, $^3J(\text{NH}, 2\text{-H}) = 9.3$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 170.5$ (CO), 136.6 (C-1'), 129.4 (C-3'), 128.4 (C-4'), 125.9 (C-2'), 101.8 (C-7), 99.2 (C-1), 79.0 (C-4), 78.4 (C-3), 68.8 (C-6), 62.9 (C-5), 55.2 (OCH₃), 52.0 (C-2), 38.5 (SO₂CH₃), 23.0 ((CO)CH₃) ppm.

MS (FAB): $m/z = 402.2$ (100%, [M + H]⁺), 370.1 (23%, [M + H – CH₃OH]⁺), 307.1 (17%, [M + H – CH₃OH – CH₃SO]⁺), 289.1 (13%, [M + H – CH₃OH – CH₃SO – H₂O]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 50.77 (50.86), H: 5.87 (5.77), N: 3.33 (3.49), S: 7.93 (7.99).

6.1.5 Darstellung von Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-allopyranosid (6)^{211,212}



Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy-3-*O*-methansulfonyl- α -D-glucopyranosid (5, 4.646 g, 11.57 mmol) wurde zusammen mit Natriumacetat-Trihydrat (7.88 g, 57.9 mmol) in 2-Methoxyethanol (60 mL) und demineralisiertem H₂O (3 mL) gelöst und 84 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit CHCl₃ (100 mL) versetzt und mit demineralisiertem H₂O (3 × 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.177 g (9.826 mmol), entsprechend 85% (Literatur:²¹¹ 10 – 66%).

Charakterisierung: weißes Pulver, $R_f = 0.36$ (Kieselgel, MeOH/CHCl₃ 1/50 v/v), $T_{mp} = 196$ °C (Literatur:²¹¹ $T_{mp} = 202 - 206$ °C).

Summenformel: C₁₆H₂₁NO₆

Molekulargewicht: 323.34 g mol⁻¹

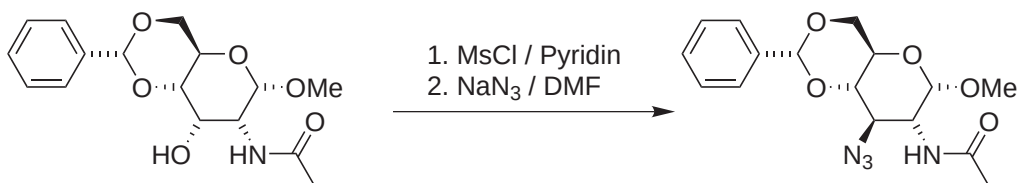
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.54 - 7.50$ (m, 2 H, 2'-H), 7.43 – 7.37 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 6.32 (d, 1 H, NH, $J = 9.1$ Hz), 5.64 (s, 1 H, 7-H), 4.80 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.9$ Hz), 4.40 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.3, 5.1$ Hz), 4.32 (ddd, 1 H, 2-H, $J = 9.1, 3.9, 3.5$ Hz), 4.23 – 4.20 (m, 1 H, 3-H), 4.16 (ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.1, 5.1$ Hz), 3.82 (dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.3$ Hz), 3.68 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.7, 2.8$ Hz), 3.47 (s, 3 H, OCH₃), 2.75 (d, 1 H, OH, $J = 5.9$ Hz), 2.07 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm; $^2J(6eq-H, 6ax-H) = 10.3$ Hz, $^3J(NH, 2-H) = 9.1$ Hz, $^3J(6eq-H, 5-H) = 5.1$ Hz, $^3J(1-H, 2-H) = 3.9$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 169.8$ (CO), 137.0 (C-1'), 129.3 (C-3'), 128.4 (C-4'), 126.4 (C-2'), 102.0 (C-7), 99.2 (C-1), 78.5 (C-4), 69.2 (C-6), 68.2 (C-3), 57.5 (C-5), 56.1 (OCH₃), 49.4 (C-2), 26 ((CO)CH₃) ppm.

MS (FAB): $m/z = 324.1$ (48%, [M + H]⁺), 292.0 (30%, [M + H – CH₃OH]⁺), 274.0 (7%, [M + H – CH₃OH – H₂O]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 58.30 (59.43), H: 6.55 (6.55), N: 4.12 (4.33).

6.1.6 Darstellung von Methyl-2-acetamido-3-azido-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (8)



In Anlehnung an die Literatur²¹² wurde eine Lösung aus Methyl-2-acetamido-4,6-*O*-benzyliden-2-deoxy- α -D-allopyranosid (**6**, 4.42 g, 13.7 mmol) in frisch destilliertem Pyridin (50 mL), zu der bei $T = 0^\circ\text{C}$ Methansulfonylchlorid (2.35 g, 20.6 mmol) getropft wurden, über Nacht gerührt. Der Ansatz wurde anschließend in Eiswasser (250 mL) gegeben und mit destilliertem CHCl_3 (3×100 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit einer Lösung von Citronensäure in demineralisiertem H_2O (2×2.5 g/100 mL) und mit demineralisiertem H_2O (1×100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert und ein gelbes Öl erhalten.

Das Öl wurde in DMF (50 mL) gelöst, zu NaN_3 (2.67 g, 41.1 mmol) gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde der Ansatz in Eiswasser (300 mL) gegossen, der Niederschlag abfiltriert, aus Ethanol (ca. 250 mL) umkristallisiert und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 300 mL, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 100/1 50/1 25/1 10/1 v/v).

Ausbeute: 3.345 g (9.602 mmol), entsprechend 70.

Charakterisierung: weißes Pulver, $R_f = 0.33$ (Kieselgel, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 1/50 v/v), $T_{\text{Zp}} = 195^\circ\text{C}$.

Summenformel: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$

Molekulargewicht: $348.35 \text{ g mol}^{-1}$

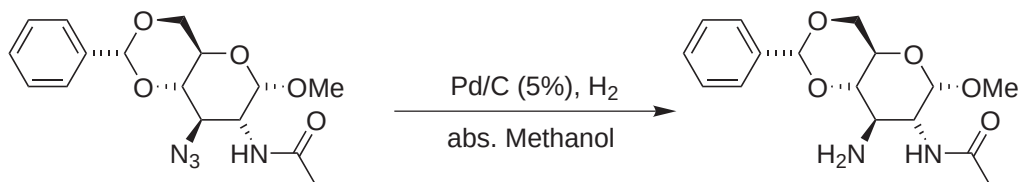
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.51 - 7.46$ (m, 2 H, 2'-H), $7.40 - 7.33$ (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.80 (d, 1 H, NH, $J = 9.7$ Hz), 5.60 (s, 1 H, 7-H), 4.65 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.32 (m, 2 H, 2-H, 6eq-H, $J = 10.1, 9.7, 4.2, 3.6$ Hz), 3.86 – 3.72 (m, 3 H, 3-H, 5-H, 6ax-H), 3.64 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.4, 9.3$ Hz), 3.40 (s, 3 H, OCH_3), 2.06 (s, 3 H, $(\text{CO})\text{CH}_3$) ppm; $^3J(\text{NH}, 2\text{-H}) = 9.7$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 170.0$ (CO), 136.7 (C-1'), 129.1 (C-3'), 128.3 (C-4'), 125.0 (C-2'), 101.4 (C-7), 98.6 (C-1), 80.3 (C-4), 68.8 (C-6), 62.8 (C-5), 61.3 (C-3), 55.3 (OCH_3), 51.5 (C-2), 23.3 ($(\text{CO})\text{CH}_3$) ppm.

MS (FAB): $m/z = 349.2$ (26%, $[\text{M} + \text{H}]^+$), 321.2 (19%, $[\text{M} + \text{H} - \text{N}_2]^+$).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 56.02 (55.17), H: 5.98 (5.79), N: 14.56 (16.08).

6.1.7 Darstellung von Methyl-2-acetamido-3-amino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (9)



In Anlehnung an die Literatur²¹⁵ wurde unter Stickstoff als Inertgas Methyl-2-acetamido-3-azido-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**8**, 2.605 g, 7.478 mmol) in absolutiertem Methanol (400 mL) gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle (463 mg, 5%-ig) hinzugegeben. Anschließend wurde 5 Stunden im leichten H₂-Strom hydriert (Abbildung 67) und die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Aktivkohle wurde abfiltriert, das Lösungsmittel am

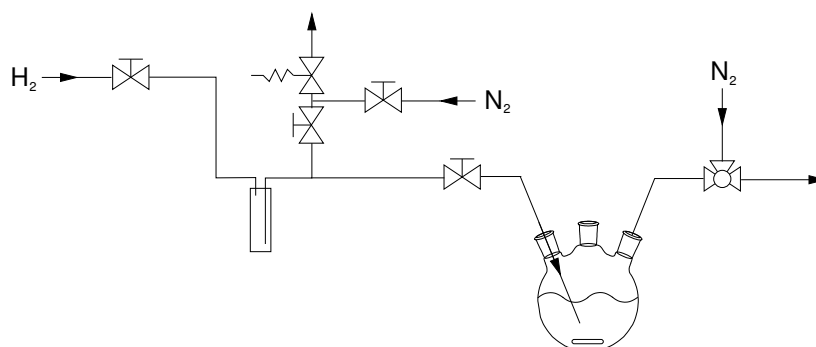


Abbildung 67: Schematischer Aufbau der Hydrierungsreaktion.

Rotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt säulenchromatographisch isoliert (Kieselgel, 300 mL, CHCl₃/MeOH: 100/1 50/1 25/1 10/1 1/1 v/v).

Ausbeute: 2.333 g (7.237 mmol), entsprechend 97%.

Charakterisierung: weißes Pulver, R_f = 0.2 (Kieselgel, MeOH/CHCl₃ 1/10 v/v).

Summenformel: C₁₆H₂₂N₂O₅

Molekulargewicht: 322.36 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.51 – 7.46 (m, 2 H, 2'-H), 7.40 – 7.33 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.80 (d,

1 H, NH, $J = 9.7$ Hz), 5.60 (s, 1 H, 7-H), 4.65 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.32 (m, 2 H, 2-H, 6eq-H, $J = 10.1, 9.7, 4.2, 3.6$ Hz), 3.86 – 3.72 (m, 3 H, 3-H, 5-H, 6ax-H), 3.64 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.4, 9.3$ Hz), 3.40 (s, 3 H, OCH₃), 2.06 (s, 3 H, (CO)CH₃), 1.52 (s, 2 H, NH₂) ppm; $^3J(\text{NH}, 2\text{-H}) = 9.7$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6$ Hz.

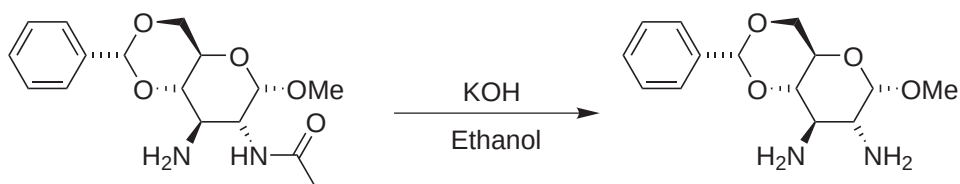
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): $\delta = 7.87$ (d, 1 H, NH, $J = 8.3$ Hz), 7.49 – 7.43 (m, 2 H, 2'-H), 7.39 – 7.33 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.61 (s, 1 H, 7-H), 4.60 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.5$ Hz), 4.17 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 9.7, 4.8$ Hz), 3.78 – 3.68 (m, 2 H, 2-H, 6ax-H), 3.61 (ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.2, 9.9, 4.8$ Hz), 3.41 – 3.36 (m, 1 H, 4-H), 3.30 (s, 3 H, OCH₃), 3.01 (dd, 1 H, 3-H, $J = 10.4, 9.9$ Hz), 1.86 (s, 3 H, (CO)CH₃) ppm; $^3J(6\text{eq-H}, 5\text{-H}) = 4.8$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 170.0$ (CO), 136.7 (C-1'), 129.1 (C-3'), 128.3 (C-4'), 125.0 (C-2'), 101.4 (C-7), 98.6 (C-1), 80.3 (C-4), 68.8 (C-6), 62.8 (C-5), 61.3 (C-3), 55.3 (OCH₃), 51.5 (C-2), 23.3 ((CO)CH₃) ppm.

MS (FAB): $m/z = 323.2$ (100%, [M + H]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 59.21 (59.61), H: 6.67 (6.88), N: 4.20 (8.69).

6.1.8 Darstellung von Methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (10)



Gemäß der Literatur für die entsprechende Benzylverbindung²¹⁵ wurde zu Methyl-2-acetamido-3-amino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**9**, 562 mg, 1.74 mmol) eine heiße Lösung aus KOH (4.5 g) in frisch destilliertem Ethanol (15 mL) gegeben. Das Gemisch wurde 19.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine Lösung bildete. Der noch heiße Ansatz wurde *vorsichtig* in heißes demineralisiertes H₂O (100 mL) gegossen und nach dem Abkühlen mit CH₂Cl₂ (3 × 100 mL) extrahiert. Das organische Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch isoliert (Kieselgel, 100 mL, CHCl₃/MeOH 5/1 v/v).^a

Ausbeute: 430 mg (1.53 mmol), entsprechend 88%.

^aFällt das Produkt an dieser Stelle als Öl an, kann es durch mehrtägiges Trocknen im Ölpumpenvakuum bei $T = 50$ °C in einen beigefarbenen bis weißen Feststoff überführt werden.

Charakterisierung: weißes Pulver, $R_f = 0.2$ (Kieselgel, MeOH/CHCl₃ 1/5 v/v), $T_{mp} = 82\text{ °C}$.

Summenformel: C₁₄H₂₀N₂O₄

Molekulargewicht: 280.32 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.50 - 7.45$ (m, 2 H, 2'-H), 7.39 – 7.32 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.52 (s, 1 H, 7-H), 4.61 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.5$ Hz), 4.25 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 9.9, 4.6$ Hz), 3.84 – 3.76 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.3, 9.2, 4.6$ Hz), 3.71 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.3, 9.9$ Hz), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 3.29 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.6, 9.2$ Hz), 2.98 (dd, 1 H, 3-H, $J = 10.1, 9.6$ Hz), 2.65 (dd, 1 H, 2-H, $J = 10.1, 3.5$ Hz), 1.68 (s, 4 H, NH₂) ppm; $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.3$ Hz, $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.1$ Hz, $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 9.9$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.6$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.2$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.6$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6$ Hz.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): $\delta = 7.51 - 7.46$ (m, 2 H, 2'-H), 7.40 – 7.35 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.53 (s, 1 H, 7-H), 4.60 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.24 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 9.7, 4.3$ Hz), 3.82 – 3.74 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.4, 9.1, 4.3$ Hz), 3.70 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.4, 9.7$ Hz), 3.41 (s, 3 H, OCH₃), 3.27 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.6, 9.1$ Hz), 2.92 (dd, 1 H, 3-H, $J = 10.0, 9.6$ Hz), 2.59 (dd, 1 H, 2-H, $J = 10.0, 3.6$ Hz), 1.62 (s, 4 H, NH₂) ppm; $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.4$ Hz, $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 10.0$ Hz, $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 9.7$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.6$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.2$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.3$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6$ Hz.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): $\delta = 7.60 - 7.52$ (m, 2 H, 2'-H), 7.20 – 7.10 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.30 (s, 1 H, 7-H), 4.30 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.5$ Hz), 4.11 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.1, 4.8$ Hz), 3.86 – 3.72 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.1, 9.4, 4.8$ Hz), 3.48 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.1, 10.1$ Hz), 3.10 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.5, 9.4$ Hz), 2.96 (s, 3 H, OCH₃), 2.91 (dd, 1 H, 3-H, $J = 9.8, 9.5$ Hz), 2.42 (dd, 1 H, 2-H, $J = 9.8, 3.5$ Hz), 1.12 (s, 4 H, NH₂) ppm; $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.1$ Hz, $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 10.1$ Hz, $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 9.8$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.5$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.4$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.8$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.5$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 137.4$ (C-1'), 129.1 (C-3'), 128.3 (C-4'), 126.2 (C-2'), 101.8 (C-7), 101.1 (C-1), 82.9 (C-4), 69.2 (C-6), 62.8 (C-5), 56.8 (C-2), 55.3 (OCH₃), 53.6 (C-3) ppm.

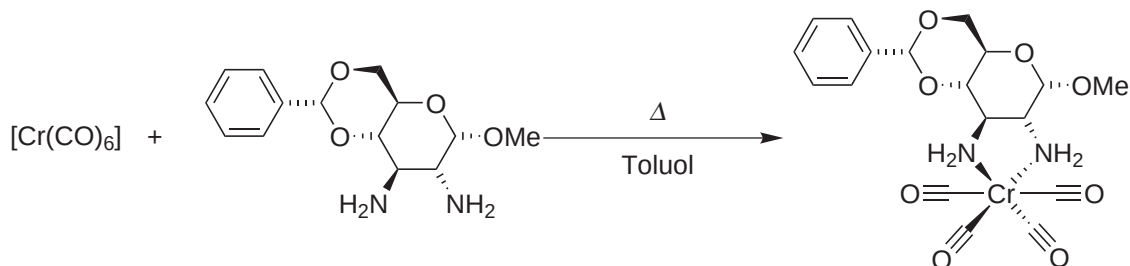
¹³C-NMR (DEPTQ, CD₂Cl₂, 100 MHz): $\delta = 137.9$ (C-1'), 128.9 (C-3'), 128.2 (C-4'), 126.3 (C-2'), 101.7 (C-7), 101.3 (C-1), 83.2 (C-4), 69.2 (C-6), 62.9 (C-5), 57.0 (C-2), 55.2 (OCH₃), 53.8 (C-3) ppm.

MS (FAB): $m/z = 281.1$ (16%, [M+H]⁺), 249.1 (40%, [M+H-CH₃OH]⁺), 208.1 (8%), 168.9 (100%).

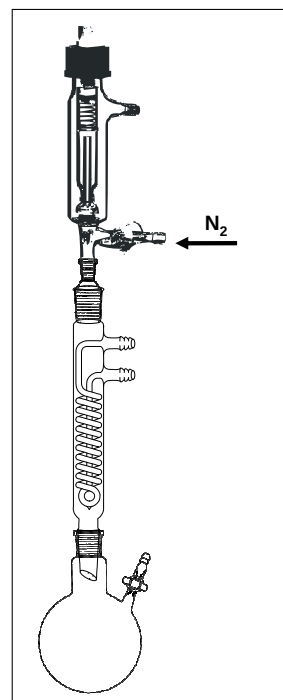
Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 58.26 (59.99), H: 7.18 (7.19), N: 9.53 (9.99).

6.2 Synthese einkerniger Tetracarbonyl-Komplexe

6.2.1 Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)chrom(0) (11, [Cr(α MeBdAG)(CO)₄])



Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 50.0 mg, 0.178 mmol) und [Cr(CO)₆] (58.8 mg, 0.267 mmol) wurden in absolutiertem Toluol (10 mL) gelöst und für exakt 3.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsdauer bezieht sich auf die rechts abgebildete Apparatur, bei der zum Austausch des Gasraumes kontinuierlich N₂ durch das Überdruckventil nach Stutz geblasen wurde. Das Ölbad wurde vorher auf $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ vortemperierte und die Reaktionslösung gleich nach der Reaktion im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges Hexacarbonyl im statischen Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit absolutiertem Et₂O (3 × 20 mL) extrahiert. Das organische Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Durch Übersichten einer Lösung des Produktes in absolutiertem Et₂O mit absolutiertem *n*-Hexan konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.



Ausbeute: 67 mg (0.15 mmol), entsprechend 85%.

Charakterisierung: Gelbe, luftempfindliche Kristalle. Löslich in: CH₂Cl₂, Toluol, Et₂O (mäßig). Nicht löslich in: *n*-Hexan. $T_{\text{Zp}} = 149.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DTA).

Summenformel: C₁₈H₂₀CrN₂O₈

Molekulargewicht: 444.36 g mol⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 7.49 – 7.44 (m, 2 H, 2'-H), 7.41 – 7.37 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.53 (s, 1 H, 7-H), 4.76 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.1$ Hz), 4.29 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.2, 4.7$ Hz), 3.72 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.2, 10.1$ Hz), 3.67 – 3.59 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.1, 9.2, 4.7$ Hz), 3.45 (s, 3 H, OCH₃), 3.30 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.6, 9.2$ Hz), 3.17 (dd, 1 H, 3eq-NH, $J = 11.3, 4.0$ Hz), 2.81 (dd, 1 H, 2ax-NH, $J = 11.4, 10.7$ Hz), 2.66 (m ~ dddd, 1 H, 3-H, $J = 11.8, 9.6, 8.7, 4.0$ Hz), 2.52 (m ~ dd, 1 H,

2eq-NH, $J = 10.7, 3.4$ Hz), 2.44 – 2.33 (m, 1 H, 2-H), 2.09 (dd, 1 H, 3ax-NH, $J = 11.8, 11.3$ Hz) ppm;
 $^3J(3\text{-H}, 3\text{ax-NH}) = 11.8$ Hz, $^2J(3\text{ax-NH}, 3\text{eq-NH}) = 11.3$ Hz, $^2J(2\text{ax-NH}, 2\text{eq-NH}) = 10.7$ Hz,
 $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 10.2$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.1$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.6$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.2$ Hz,
 $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.7$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 3\text{eq-NH}) = 4.0$ Hz.

^{13}C -NMR (DEPTQ, CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 226.5, 226.5$ (CO_{eq}), 214.8, 214.2 (CO_{ax}), 137.0 (C-1'),
 129.4 (C-3'), 128.3 (C-4'), 126.2 (C-2'), 101.9 (C-7), 99.6 (C-1), 82.7 (C-4), 68.6 (C-6), 63.0 (C-5), 57.7
 (C-2), 55.4 (C-3, OCH_3) ppm.

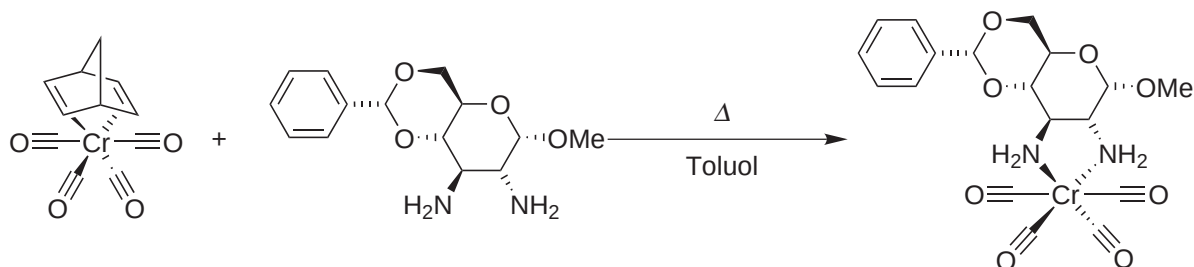
IR (Toluol, NaCl, $d = 97.5$ μm): $\tilde{\nu} = 2007$ (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1882 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1867 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1839
 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (Et_2O , NaCl, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu} = 2006$ (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1878 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1872 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1839
 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

MS (FAB): $m/z = 444.0$ (26%, $[\text{M}]^+$), 388.1 (20%, $[\text{M} - 2\text{CO}]^+$), 360.1 (100%, $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$), 332.1
 (38%, $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 48.53 (48.65), H: 4.91 (4.54), N: 5.13 (6.30).

Alternativdarstellung

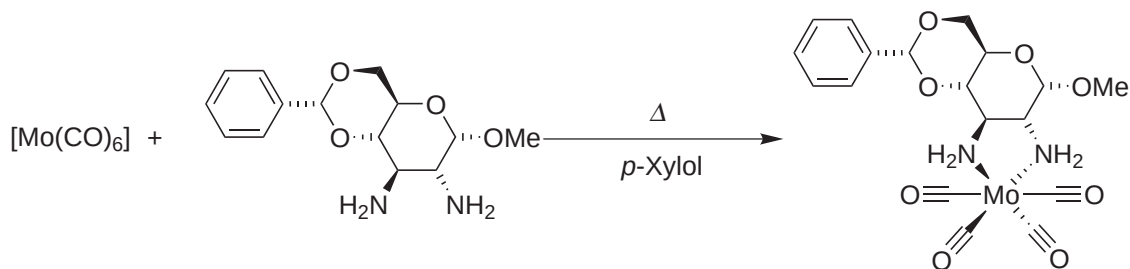


Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 48.0 mg,
 0.171 mmol) und (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (**18**,
 43.8 mg, 0.171 mmol) wurden in abs. Toluol (10 mL) gelöst und zunächst 21 Stunden bei Raum-
 temperatur gerührt. Da im IR zunächst kein Umsatz beobachtet werden konnte, wurde weitere
 1.5 Stunden bei $T = 50$ °C und dann 45.5 Stunden bei $T = 70$ °C gerührt. Das Lösungsmittel wur-
 de im Vakuum entfernt. Die Charakterisierung des Rückstandes entspricht dem Produkt.

Ausbeute: laut ^1H -NMR-Spektrum quantitativ, mit Spuren des Norbornadien-Komplexes als Ver-
 unreinigung.

Die Ursprüngliche Weise der Darstellung wurde aufgrund ihrer Einfachheit der Alternative vor-
 gezogen.

6.2.2 Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)molybdän(0) (12, [Mo(α MeBdAG)(CO)₄])



Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 50.2 mg, 0.179 mmol) und [Mo(CO)₆] (70.8 mg, 0.269 mmol) wurden in absolutiertem *p*-Xylol (10 mL) gelöst und für exakt 3.5 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsdauer bezieht sich auf die unten rechts abgebildete Apparatur, bei der zum Austreiben des freiwerdenden CO kontinuierlich N₂ durch die Lösung geblasen wurde. Das Ölbad wurde auf $T = 180^\circ\text{C}$ vortemperiert und die Reaktionslösung gleich nach der Reaktion im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges Hexacarbonyl im statischen Vakuum entfernt. Durch Übersichten einer Lösung des Produktes in absolutiertem Et₂O mit absolutiertem *n*-Hexan konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

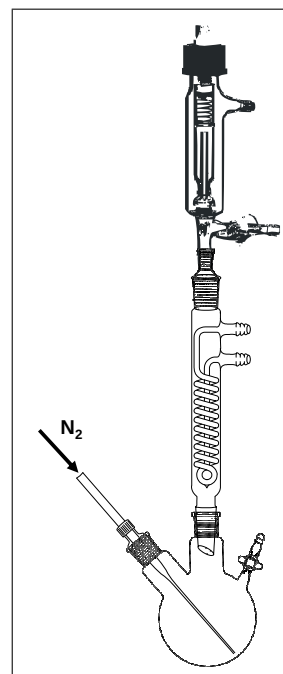
Ausbeute: quantitativ.

Charakterisierung: Gelber, luftempfindlicher Feststoff. Löslich in: CH₂Cl₂, Et₂O, Benzol, *p*-Xylol, Acetonitril, Butyronitril. Nicht löslich in: *n*-Hexan. $T_{Zp} = 162^\circ\text{C}$ (DTA).

Summenformel: C₁₈H₂₀MoN₂O₈

Molekulargewicht: 488.30 g mol⁻¹

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 7.63 - 7.57$ (m, 2 H, 2'-H), $7.33 - 7.27$ (m, 2 H, 3'-H), $7.24 - 7.18$ (m, 1 H, 4'-H), 5.27 (s, 1 H, 7-H), 4.06 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.2, 4.7$ Hz), 3.96 (d, 1 H, 1-H, $J = 2.6$ Hz), 3.43 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.2, 10.2$ Hz), $3.36 - 3.29$ (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.2, 9.3, 4.7$ Hz), 2.88 (s, 3 H, OCH₃), 2.44 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.5, 9.3$ Hz), 2.39 (dd, 1 H, 3eq-NH, $J = 11.5, 3.8$ Hz), $2.21 - 2.09$ (m, 1 H, 3-H), $2.08 - 2.01$ (m, 1 H, 2ax-NH), $1.70 - 1.60$ (m, 2 H, 2-H, 2eq-NH), 1.19 (dd, 1 H, 3ax-NH, $J = 12.0, 11.5$ Hz) ppm; $^2J(3\text{ax-NH}, 3\text{eq-NH}) = 11.5$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.2$ Hz, $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 10.2$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.3$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.7$ Hz.



^{13}C -NMR (DEPTQ, C_6D_6 , 100 MHz): δ = 221.1, 220.7 (CO_{eq}), 207.7, 206.5 (CO_{ax}), 137.7 (C-1'), 129.7 (C-3'), 128.6 (C-4'), 126.9 (C-2'), 102.4 (C-7), 99.2 (C-1), 82.3 (C-4), 68.7 (C-6), 62.9 (C-5), 57.5 (C-2), 55.04 (C-3), 54.99 (OCH_3) ppm.

IR (C_6D_6 , NaCl, d = 97.5 μm): $\tilde{\nu}$ = 2012 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1883 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1874 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1840 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (CH_2Cl_2 , NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2016 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1892 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1875 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1829 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (Et_2O , NaCl, d = 97.5 μm): $\tilde{\nu}$ = 2011 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1878 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1865 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1842 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (*p*-Xylol, NaCl, d = 97.5 μm): $\tilde{\nu}$ = 2013 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1888 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1876 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1847 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

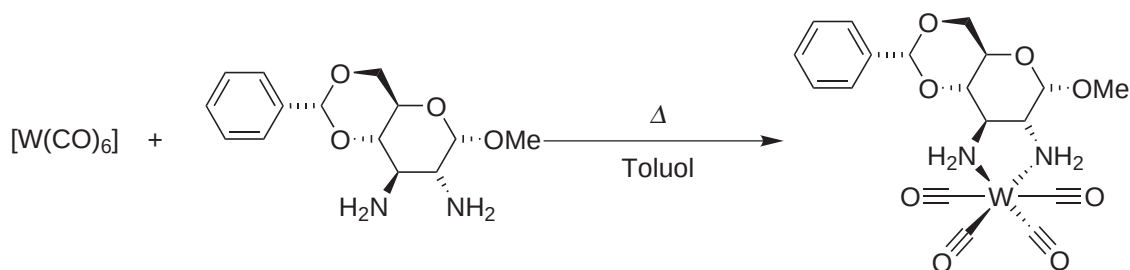
IR (Acetonitril, NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2013 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1887 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1866 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1819 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (Butyronitril, NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2012 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1887 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1866 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1822 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

MS (FAB): m/z = 488.2 (35%, $[\text{M}]^+$), 460.2 (100%, $[\text{M} - \text{CO}]^+$).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.06 (44.28), H: 4.67 (4.13), N: 4.96 (5.74).

6.2.3 Darstellung von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)wolfram(0) (13, $[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$)



Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 50.0 mg, 0.178 mmol) und $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (69.3 mg, 0.197 mmol) wurden in absolutiertem Toluol (10 mL) gelöst und für exakt acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsdauer bezieht sich auf die gleiche Apparatur wie im Falle des (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)chrom(0) (Abschnitt 6.2.1); auch hier wurde die N_2 -Atmosphäre kontinuierlich erneuert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im statischen Vakuum abdestilliert und das Produkt aus dem Rückstand mit absolutiertem Et_2O (3×20 mL)

extrahiert. Das organische Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Durch Gasphasendiffusion von absolutiertem *n*-Hexan in eine Lösung des Produktes in absolutiertem Et₂O konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 60 mg (0.11 mmol), entsprechend 59%.

Charakterisierung: Gelbe, luftempfindliche Kristalle. Löslich in: CH₂Cl₂, Benzol, Toluol, Et₂O (mäßig). Nicht löslich in: *n*-Hexan. $T_{Zp} = 242.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DTA).

Summenformel: C₁₈H₂₀N₂O₈W

Molekulargewicht: 576.20 g mol⁻¹

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 7.61 - 7.57$ (m, 2 H, 2'-H), $7.32 - 7.26$ (m, 2 H, 3'-H), $7.22 - 7.17$ (m, 1 H, 4'-H), 5.24 (s, 1 H, 7-H), 4.02 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.2, 4.7$ Hz), 3.93 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.4$ Hz), 3.39 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.3, 10.2$ Hz), $3.33 - 3.25$ (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.3, 9.3, 4.7$ Hz), 2.83 (s, 3 H, OCH₃), 2.67 (dd, 1 H, 3eq-NH, $J = 11.7, 4.4$ Hz), 2.43 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.6, 9.3$ Hz), 2.34 (dd, 1 H, 2ax-NH, $J = 12.0, 11.6$ Hz), 2.18 (m ~ dddd, 1 H, 3-H, $J = 12.2, 9.6, 4.4, 3.6$ Hz), 1.93 (m, 1 H, 2eq-NH), 1.68 (m, 1 H, 2-H), 1.53 (dd, 1 H, 3ax-NH, $J = 12.2, 11.7$ Hz) ppm; $^3J(3\text{-H}, 3\text{ax-NH}) = 12.2$ Hz, $^2J(3\text{ax-NH}, 3\text{eq-NH}) = 11.7$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{ax-H}) = 10.3$ Hz, $^2J(6\text{ax-H}, 6\text{eq-H}) = 10.2$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.6$ Hz, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.3$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.7$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 3\text{eq-NH}) = 4.4$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, C₆D₆, 100 MHz): $\delta = 212.5, 212.0$ (CO_{eq}), $204.9, 203.8$ (CO_{ax}), 137.6 (C-1'), 129.8 (C-3'), 128.6 (C-4'), 126.9 (C-2'), 102.4 (C-7), 99.2 (C-1), 82.5 (C-4), 68.5 (C-6), 63.0 (C-5), 58.6 (C-2), 56.0 (C-3), 55.0 (OCH₃) ppm.

IR (Toluol, NaCl, $d = 97.5\text{ }\mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2008$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1877 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1863 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1840 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

IR (C₆D₆, NaCl, $d = 97.5\text{ }\mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2007$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1874 (sh, $\nu_s(\text{CO})$), 1862 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1837 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

IR (Et₂O, NaCl, $d = 97.5\text{ }\mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2006$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1874 (sh, $\nu_s(\text{CO})$), 1866 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1839 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

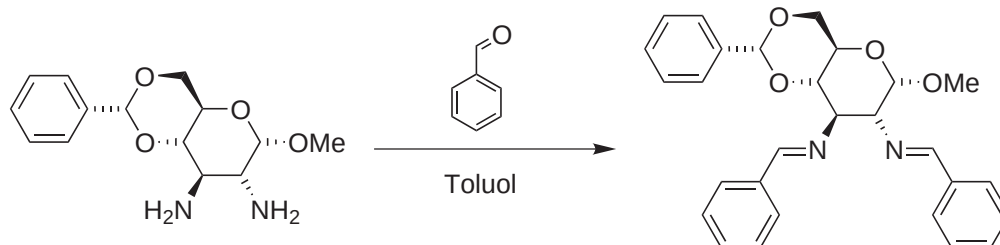
MS (FAB): $m/z = 576.1$ (61%, [M]⁺), 548.1 (76%, [M - CO]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 42.25 (41.36), H: 4.17 (4.92), N: 4.27 (4.18).^a

^aElementaranalyse mit einem Diethyletheranteil von 56% laut ¹H-NMR. In der Röntgenstrukturanalyse wurde ein Molekül Diethylether pro asymmetrischer Einheit nachgewiesen.

6.3 Synthese weiterer Diaminoglucose-Derivate I

6.3.1 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[(phenylmethylen)-amino]- α -D-glucopyranosid (14)



In Anlehnung an die Literatur¹⁷⁴ wurde Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 200 mg, 0.713 mmol) in absolutiertem Toluol (20 mL) gelöst. Hierzu wurde frisch destillierter Benzaldehyd (152 mg, 1.43 mmol) gegeben und der Ansatz für zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im statischen Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 171 mg (0.375 mmol), entsprechend 53%.

Charakterisierung: beiger, kristalliner Feststoff, $T_{\text{mp}} = 166\text{ }^{\circ}\text{C}$.

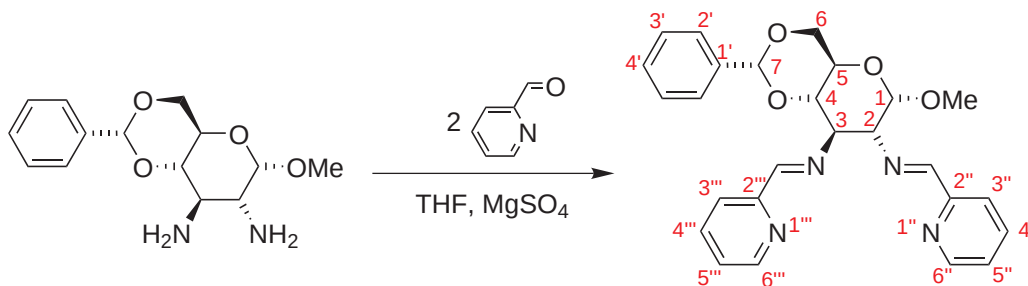
Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$

Molekulargewicht: 456.53 g mol^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.15 - 8.12$ (m, 2 H, 2-N=CH, 3-N=CH), $7.67 - 7.62$ (m, 2 H, 2''-H), $7.57 - 7.50$ (m, 4 H, 2'-H, 2'''-H), $7.08 - 7.00$ (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), $6.95 - 6.92$ (m, 3 H, 3''-H, 4''-H), $6.92 - 6.89$ (m, 3 H, 3'''-H, 4'''-H), 5.47 (s, 1 H, 7-H), 4.69 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.5$ Hz), 4.48 (dd, 1 H, 3-H, $J = 9.4, 9.4$ Hz), $4.44 - 4.36$ (m, 1 H, 5-H), 4.32 (dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.1, 4.8$ Hz), 4.14 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.4, 9.4$ Hz), 3.98 (dd, 1 H, 2-H, $J = 9.4, 3.5$ Hz), 3.74 (dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.2, 10.1$ Hz), 3.21 (s, 3 H, OCH_3) ppm; $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.1$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}) = 9.4$ Hz, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.4$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.5$ Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 164.7$ (3-N=CH), 164.2 (2-N=CH), 138.5 (C-1'), 136.5 (C-1'', C-1'''), 130.8 (C-3''), 130.6 (C-3'''), 128.8 (C-2''), 128.7 (C-4''), 128.6 (C-4'''), 128.5 (C-3'), 128.3 (C-2'''), 128.2 (C-4'), 128.8 (C-2'), 126.7 (C-2'), 102.1 (C-7), 101.4 (C-1), 80.9 (C-4), 74.1 (C-2), 70.0 (C-3), 69.7 (C-6), 63.4 (C-5), 55.3 (OCH_3) ppm.

6.3.2 Darstellung von Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (15)



In Anlehnung an die Literatur²⁵⁵ wurde Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 500 mg, 1.78 mmol) in THF (20 mL) gelöst. Hierzu wurde Picolin-2-aldehyd (383 mg, 3.57 mmol) gegeben. Anschließend wurde als Wasserfänger MgSO_4 (1 g, H_2O -frei) gegeben. Nachdem das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das MgSO_4 abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der erhaltene Feststoff im Ölpumpenvakuum vollständig getrocknet. Der Niederschlag wurde in Et_2O aufgenommen und unter Rühren mit 10 mL *n*-Hexan versetzt. Anschließend wurde ein Teil des Et_2O im Vakuum entfernt. Der weiße Niederschlag wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 504 mg (1.10 mmol), entsprechend 62%.

Charakterisierung: weißes Pulver, $R_f = 0.7$ (Kieselgel, $\text{MeOH}/\text{CHCl}_3$ 1/5 v/v), $T_{\text{mp}} = 149^\circ\text{C}$.

Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$

Molekulargewicht: $458.51 \text{ g mol}^{-1}$

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 8.56$ (m, 1 H, 6''-H, $J = 4.9, 2.0, 1.0$ Hz), 8.55 (m, 1 H, 6'''-H, $J = 4.8, 2.0, 1.0$ Hz), 8.41 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 8.37 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 8.04 (m, 1 H, 3''-H, $J = 7.9, 1.2, 1.0$ Hz), 7.88 (m, 1 H, 3'''-H, $J = 8.0, 1.2, 1.0$ Hz), 7.65 (m, 1 H, 4''-H, $J = 7.9, 7.5, 2.0$ Hz), 7.63 (m, 1 H, 4'''-H, $J = 7.9, 7.5, 2.0$ Hz), 7.45 – 7.41 (m, 2 H, 2'-H), 7.33 – 7.28 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 7.24 (m, 1 H, 5''-H, $J = 7.5, 4.9, 1.2$ Hz), 7.21 (m, 1 H, 5'''-H, $J = 7.5, 4.8, 1.2$ Hz), 5.56 (s, 1 H, 7-H), 4.82 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.40 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.2, 4.8$ Hz), 4.25 (m ~ dd, 1 H, 3-H, $J = 9.4, 9.4$ Hz), 4.23 – 4.16 (m, 1 H, 5-H), 4.06 – 4.00 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 3.90 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.3, 10.3$ Hz), 3.51 (s, 3 H, OCH_3) ppm; a $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.3$ Hz.

^aDie Protonen 3''-H – 6''-H und 3'''-H – 6'''-H ergeben jeweils ein ABCD Spinsystem, welches simuliert und optisch an das NMR-Experiment angepasst wurde. Weitere vorhandene Spinsysteme wurden nach erster Ordnung ausgewertet und mit dem Präfix m~ markiert.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 8.54 (m ~ ddd, 1 H, 6''-H, J = 4.9, 1.7, 0.9 Hz), 8.51 (m, 1 H, 6'''-H, J = 4.8, 1.7, 0.9 Hz), 8.35 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 8.30 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 7.94 (m, 1 H, 3''-H), 7.91 (m, 1 H, 3'''-H), 7.68 (m, 1 H, 4''-H), 7.65 (m, 1 H, 4'''-H), 7.44 – 7.39 (m, 2 H, 2'-H), 7.34 – 7.29 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 7.26 (m, 1 H, 5''-H, J = 7.5, 4.9, 1.2 Hz), 7.22 (m, 1 H, 5'''-H, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz), 5.59 (s, 1 H, 7-H), 4.80 (d, 1 H, 1-H, J = 3.6 Hz), 4.36 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, J = 10.3, 4.8 Hz), 4.17 (m ~ dd, 1 H, 3-H, J = 9.6, 9.5 Hz), 4.18 – 4.12 (m, 1 H, 5-H), 3.99 (m ~ dd, 1 H, 4-H, J = 9.5, 9.5 Hz), 3.97 (m ~ dd, 1 H, 2-H, J = 9.6, 3.6 Hz), 3.88 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, J = 10.3, 10.3 Hz), 3.48 (s, 3 H, OCH₃) ppm; 2J (6eq-H, 6ax-H) = 10.3 Hz, 3J (3-H, 2-H) = 9.6 Hz, 3J (3-H, 4-H) = 9.5 Hz, 3J (6''-H, 5''-H) = 4.9 Hz, 3J (6'''-H, 5'''-H) = 4.8 Hz, 3J (1-H, 2-H) = 3.6 Hz.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): δ = 8.75 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 8.66 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 8.30 (m, 1 H, 6'''-H, J = 4.8 Hz), 8.22 (m, 1 H, 6''-H, J = 4.8 Hz), 8.08 (m, 2 H, 3''-H, 3'''-H), 7.59 – 7.54 (m, 2 H, 2'-H), 7.08 – 6.98 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 6.85 (m, 1 H, 4''-H), 6.83 (m, 1 H, 4'''-H), 6.44 (m, 1 H, 5''-H), 6.40 (m, 1 H, 5'''-H), 5.43 (s, 1 H, 7-H), 4.58 (m ~ dd, 1 H, 3-H, J = 9.6, 9.4 Hz), 4.57 (d, 1 H, 1-H, J = 3.6 Hz), 4.31 – 4.26 (m, 2 H, 6eq-H, 5-H), 4.07 – 4.00 (m, 2 H, 2-H, 4-H), 3.67 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H), 3.10 (s, 3 H, OCH₃) ppm.^a

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): δ = 165.7 (2-N=CH), 165.2 (3-N=CH), 154.0 (C-2'''), 153.9 (C-2''), 149.4 (C-6'''), 149.2 (C-6''), 137.4 (C-1'), 136.5 (C-4''), 136.4 (C-4'''), 128.9 (C-3'), 128.2 (C-4'), 126.1 (C-2'), 125.1 (C-5''), 124.8 (C-5'''), 121.9 (C-3'''), 121.6 (C-3''), 101.6 (C-7), 100.5 (C-1), 79.5 (C-4), 73.0 (C-2), 69.3 (C-6), 69.3 (C-3), 62.7 (C-5), 55.4 (OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (DEPTQ, CD₂Cl₂, 100 MHz): δ = 165.6 (2-N=CH), 165.3 (3-N=CH), 154.2, 154.1 (C-2''', C-2''), 149.4 (C-6''', C-6''), 137.7 (C-1'), 136.5 (C-4''), 136.3 (C-4'''), 128.9 (C-3'), 128.1 (C-4'), 126.2 (C-2'), 125.0 (C-5''), 124.8 (C-5'''), 121.1 (C-3'''), 121.1 (C-3''), 101.7 (C-7), 100.6 (C-1), 79.8 (C-4), 72.9 (C-2), 69.3 (C-6), 69.2 (C-3), 62.7 (C-5), 55.2 (OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (DEPTQ, C₆D₆, 100 MHz): δ = 166.3 (3-N=CH), 165.8 (2-N=CH), 155.0 (C-2''), 154.9 (C-2'''), 149.5 (C-6''), 149.4 (C-6'''), 138.4 (C-1'), 136.0 (C-4'''), 135.8 (C-4''), 128.8 (C-3'), 128.2 (C-4'), 126.7 (C-2'), 124.7 (C-5'''), 124.4 (C-5''), 121.3 (C-3'''), 120.8 (C-3''), 102.0 (C-7), 101.1 (C-1), 80.4 (C-4), 73.5 (C-2), 69.7 (C-3), 69.5 (C-6), 63.3 (C-5), 55.1 (OCH₃) ppm.

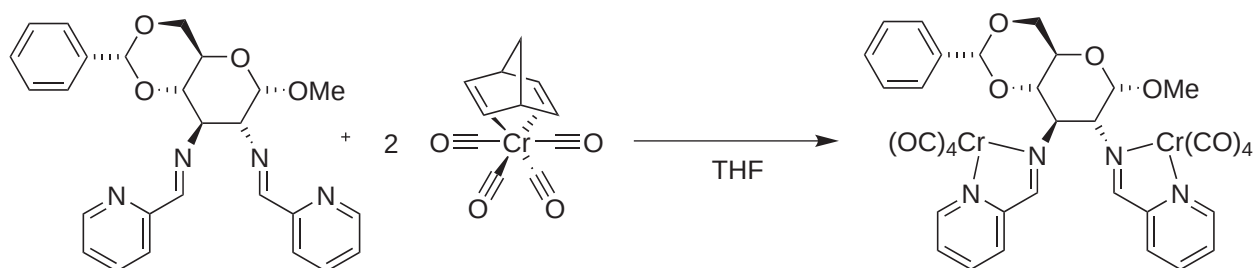
MS (FAB): m/z = 459.3 (100%, [M + H]⁺), 370.3 (16%).

^aIn diesem Falle lassen sich die zwei prochiralen Protonen 6eq-H und 6ax-H nicht durch ihre Kopplungskonstanten zuordnen, da es sich um Signale höherer Ordnung handelt. Da aber bei allen Verbindungen in dieser Arbeit das äquatoriale Proton ein Signal bei tieferem Feld liefert, wird auch ausgegangen, daß es auch diesmal so ist.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 67.39 (68.11), H: 5.80 (5.72), N: 11.77 (12.22).

6.4 Synthese zweikerniger Octacarbonyl-Komplexe

6.4.1 Darstellung von (OC-6-33)-(Octacarbonyl-1 κ^4 C,2 κ^4 C)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid-1 κ^2 N^{2,1''}, 2 κ^2 N^{3,1'''})dichrom(0) (**24**, [Cr₂(α MeBGdIPic)(CO)₈])



Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**15**, 63 mg, 0.14 mmol) und (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (**18**, 70 mg, 0.27 mmol) wurden in absolutiertem THF (10 mL) gelöst, wobei sich die zunächst gelbe Reaktionslösung zügig rot färbte. Die Lösung wurde für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde absolutiertes *n*-Hexan (50 mL) hinzugegeben und ca. 1 Stunde weitergerührt. Der sich langsam bildende Niederschlag wurde gekühlt, dann filtriert und zum Schluß mit absolutiertem CH₂Cl₂ von der Fritte gewaschen. Das Produkt kann aus dieser Lösung durch Übersichten mit *n*-Hexan kristallin erhalten werden.

Ausbeute: 75 mg (0.095 mmol), entsprechend 68%.

Charakterisierung: Rote, luftempfindliche Nadeln. Löslich in: CH₂Cl₂, THF, Benzol, Et₂O. Nicht löslich in: *n*-Hexan. $T_{Zp} = 184.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DTA).

Summenformel: C₃₄H₂₆Cr₂N₄O₁₂

Molekulargewicht: 786.58 g mol⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 9.04 (m ~ d, 1 H, 6''-H, J = 4.1 Hz), 8.98 (m ~ d, 1 H, 6'''-H, J = 4.4 Hz), 8.76 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 8.71 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 7.80–7.64 (m, 4 H, 3''-H, 3'''-H, 4''-H, 4'''-H), 7.30–7.21 (m, 4 H, 2'-H, 5''-H, 5'''-H), 7.21–7.14 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.58 (s, 1 H, 7-H), 5.35 (m ~ dd, 1 H, 3-H, J = 9.7, 9.1 Hz), 5.15 (m, 1 H, 2-H, J = 9.7 Hz), 4.80 (m, 1 H, 1-H), 4.35 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, J = 10.2, 4.4 Hz), 4.32–4.18 (m, 2 H, 4-H, 5-H), 3.91 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H,

$J = 10.2, 9.8 \text{ Hz}$), 3.47 (s, 3 H, OCH₃) ppm; $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.2 \text{ Hz}$.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 8.81$ (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 8.68 (m ~ d, 1 H, 6'''-H, $J = 5.6 \text{ Hz}$), 8.58 (m ~ d, 1 H, 6''-H, $J = 5.6 \text{ Hz}$), 8.46 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 7.62 – 7.57 (m, 2 H, 2'-H), 7.04 – 6.93 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 6.65 (m ~ d, 1 H, 3'''-H, $J = 7.6 \text{ Hz}$), 6.57 (m ~ ddd, 1 H, 4'''-H, $J = 7.6, 6.9, 0.8 \text{ Hz}$), 6.41 (m ~ ddd, 1 H, 4''-H, $J = 7.7, 6.9, 1.2 \text{ Hz}$), 6.30 (m ~ d, 1 H, 3''-H, $J = 7.7 \text{ Hz}$), 6.00 (m ~ ddd, 1 H, 5'''-H, $J = 6.9, 5.6, 1.4 \text{ Hz}$), 5.90 (m ~ ddd, 1 H, 5''-H, $J = 6.0, 5.6, 1.1 \text{ Hz}$), 5.79 (m ~ dd, 1 H, 3-H, $J = 10.3, 9.7 \text{ Hz}$), 5.76 (s, 1 H, 7-H), 5.43 (m ~ dd, 1 H, 2-H, $J = 10.3, 3.3 \text{ Hz}$), 4.61 (m ~ dd, 1 H, 4-H, $J = 9.7, 9.4 \text{ Hz}$), 4.50 (m ~ d, 1 H, 1-H, $J = 3.3 \text{ Hz}$), 4.47 – 4.36 (m, 1 H, 5-H), 4.22 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.4, 4.9 \text{ Hz}$), 3.63 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.4, 10.4 \text{ Hz}$), 3.25 (s, 3 H, OCH₃) ppm; $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}) = 10.3 \text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.7 \text{ Hz}$, $^3J(4''\text{-H}, 3''\text{-H}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J(3'''\text{-H}, 4'''\text{-H}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J(4'''\text{-H}, 5'''\text{-H}) = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J(4''\text{-H}, 5''\text{-H}) = 6.9 \text{ Hz}$, $^3J(6'''\text{-H}, 5'''\text{-H}) = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J(6''\text{-H}, 5''\text{-H}) = 5.6 \text{ Hz}$, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.3 \text{ Hz}$.

¹³C-NMR (DEPTQ, CD₂Cl₂, 100 MHz): $\delta = 230.0, 229.2, 228.5, 228.3$ (CO_{eq}), 212.7, 212.2, 212.0, 211.0 (CO_{ax}), 167.6 (2-N=CH, 3-N=CH), 154.1, 153.9 (C-2'', C-2'''), 153.0 (C-6'', C-6'''), 137.3 (C-1'), 137.0 (C-3''), 136.7 (C-3'''), 129.0 (C-3'), 128.3 (C-4'', C-4'''), 128.1 (C-4'), 126.3, 126.2 (C-2', C-5'', C-5'''), 101.7 (C-7), 101.5 (C-1), 78.5 (C-4), 76.4 (C-2), 73.0 (C-3), 69.1 (C-6), 63.2 (C-5), 55.0 (OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (DEPTQ, C₆D₆, 100 MHz): $\delta = 230.4, 230.2, 229.6, 228.6$ (CO_{eq}), 213.3, 213.1, 213.0, 211.8 (CO_{ax}), 168.2, 167.4 (2-N=CH, 3-N=CH), 153.9, 153.8 (C-2'', C-2'''), 152.7 (C-6'''), 152.4 (C-6''), 137.9 (C-1'), 136.0 (C-4''), 135.5 (C-4'''), 129.2 (C-3'), 128.4 (C-4'), 127.5 (C-3''), 127.5 (C-3'''), 126.9 (C-2'), 125.6 (C-5''), 125.5 (C-5'''), 102.5 (C-7), 101.9 (C-1), 79.2 (C-4), 77.1 (C-2), 73.7 (C-3), 69.0 (C-6), 63.9 (C-5), 54.9 (OCH₃) ppm.

IR (CD₂Cl₂, NaCl, $d = 0.1 \text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2012$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1907 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1877 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1829 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

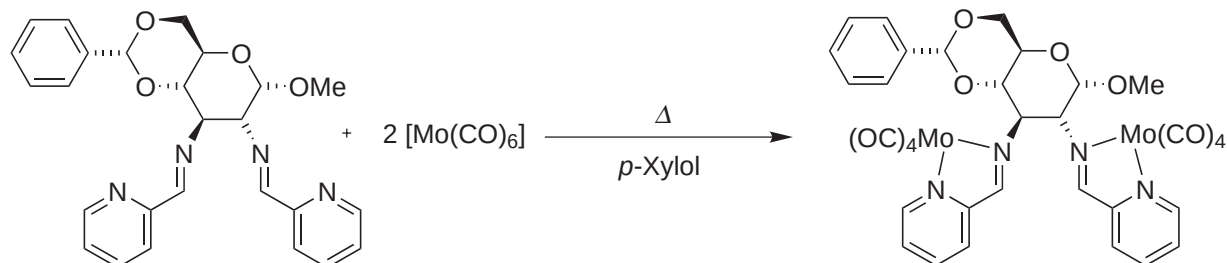
IR (THF, NaCl, $d = 0.1 \text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2009$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1901 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1879 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1835 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

IR (C₆D₆, NaCl, $d = 0.1 \text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2010$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1904 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$), 1878 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1834 (s, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm⁻¹.

MS (FAB): $m/z = 786.0$ (0.2%, [M]⁺), 746.2 (0.1%), 657.3 (0.2%), 646.0 (1.6%), 613.2 (0.5%), 562.1 (0.6%), 510.1 (0.4%).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 51.21 (51.92), H: 3.53 (3.33), N: 7.03 (7.12).

6.4.2 Darstellung von (OC-6-33)-(Octacarbonyl-1 κ^4 C,2 κ^4 C)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid-1 κ^2 N^{2,1''}, 2 κ^2 N^{3,1'''})dimolybdän(0) (25, [Mo₂(α MeBGdIPic)(CO)₈])



In Anlehnung an die Literatur²⁵⁷ wurden Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**15**, 50.0 mg, 0.109 mmol) und [Mo(CO)₆] (86.3 mg, 0.327 mmol) in absolutiertem *p*-Xylol (10 mL) gelöst und für exakt 14 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsdauer bezieht sich auf die in Abschnitt 6.2.2 abgebildete Apparatur, bei der zum Austreiben des freiwerdenden CO kontinuierlich N₂ durch die Lösung geblasen wurde. Das Ölbad wurde auf *T* = 180 °C vortemperiert und die Reaktionslösung gleich nach der Reaktion im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges Hexacarbonyl im statischen Vakuum entfernt. Zur Reinigung durch Kristallisation wurde der Rückstand in absolutiertem CH₂Cl₂ (15 mL) gelöst und mit *n*-Hexan (50 mL) überschichtet.

Ausbeute: 75 mg (0.086 mmol), entsprechend 79%.

Charakterisierung: Rote, luftempfindliche Nadeln. Löslich in: CH₂Cl₂, Toluol, *p*-Xylol. Schlecht löslich in: Et₂O. Nicht löslich in: *n*-Hexan. *T*_{Zp} = 191.2 °C (DTA).

Summenformel: C₃₄H₂₆Mo₂N₄O₁₂

Molekulargewicht: 874.47 g mol⁻¹

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ = 9.02 (m ~ d, 1 H, 6''-H, *J* = 5.2 Hz), 8.94 (m ~ d, 1 H, 6'''-H, *J* = 5.2 Hz), 8.90 (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 8.83 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 7.95 – 7.81 (m, 1 H, 3''-H, 3'''-H, 4''-H, 4'''-H), 7.44 – 7.36 (m, 1 H, 5''-H, 5'''-H), 7.36 – 7.31 (m, 2 H, 2'-H), 7.30 – 7.25 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.61 (s, 1 H, 7-H), 5.17 (m ~ dd, 1 H, 3-H, *J* = 10.0, 9.3 Hz), 5.00 (m ~ dd, 1 H, 2-H, *J* = 10.0, 3.6 Hz), 4.90 (d, 1 H, 1-H, *J* = 3.6 Hz), 4.43 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, *J* = 10.1, 4.4 Hz), 4.35 – 4.29 (m, 1 H, 5-H), 4.26 (m ~ dd, 1 H, 4-H, *J* = 9.3, 9.0 Hz), 3.97 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, *J* = 10.1, 10.0 Hz), 3.52 (s, 3 H, OCH₃) ppm; ²*J*(6eq-H, 6ax-H) = 10.1 Hz, ³*J*(3-H, 2-H) = 10.0 Hz, ³*J*(3-H, 4-H) = 9.3 Hz, ³*J*(2-H, 1-H) = 3.6 Hz.

^{13}C -NMR (DEPTQ, CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ = 223.2, 223.2, 222.6, 221.4 (CO_{eq}), 204.1, 203.2, 202.7, 201.9 (CO_{ax}), 168.2 (2-N=CH, 3-N=CH), 153.2, 152.8 (C-2'', C-2'''), 152.8 (C-6''), 152.8 (C-6'''), 137.7 (C-3''), 137.5 (C-3'''), 137.2 (C-1'), 129.1 (C-3'), 129.0 (C-4'', C-4'''), 128.1 (C-4'), 127.0, 126.9 (C-5'', C-5'''), 126.3 (C-2'), 101.8 (C-7), 101.3 (C-1), 78.3 (C-4), 75.9 (C-3), 72.6 (C-2), 69.1 (C-6), 63.0 (C-5), 55.0 (OCH_3) ppm.

IR (CD_2Cl_2 , NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2017 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1909 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1875 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1831 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

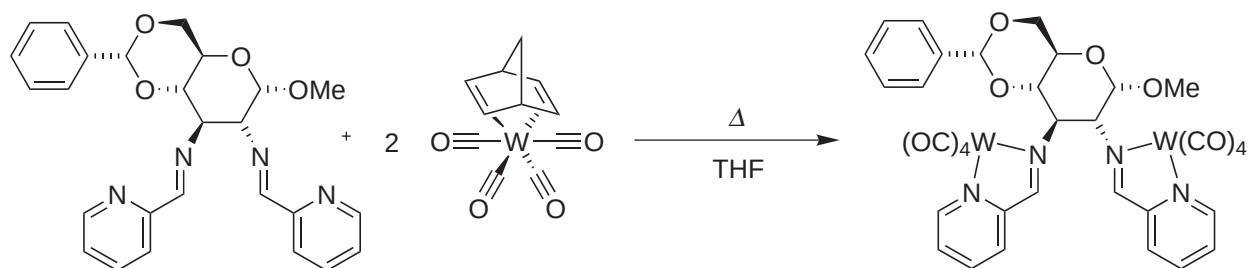
IR (CH_2Cl_2 , NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2017 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1909 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1876 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1833 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (*p*-Xylol, NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2015 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1907 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1880 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1840 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (Et_2O , NaCl, d = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2016 (m, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1907 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1883 (sh, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1844 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 47.30 (46.70), H: 3.62 (3.00), N: 6.34 (6.41).

6.4.3 Darstellung von (OC-6-33)-(Octacarbonyl- $1\kappa^4\text{C}, 2\kappa^4\text{C}$)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $1\kappa^2\text{N}^{2,1''}$, $2\kappa^2\text{N}^{3,1'''}$)diwolfram(0) (**26**, [$\text{W}_2(\alpha\text{MeBGdIPic})(\text{CO})_8$])



Methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid(**15**, 58 mg, 0.13 mmol) und (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)wolfram(0) (**20**, 99 mg, 0.26 mmol) wurden in absolutiertem THF (10 mL) gelöst, wobei sich die zunächst gelbe Reaktionslösung langsam rot färbte. Die Lösung wurde für 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit absolutiertem *n*-Hexan (30 mL) langsam ausgefällt, filtriert und im Ölpumpenvakuum von Lösungsmittelresten befreit.

Ausbeute: 82 mg (0.078 mmol), entsprechend 60%.

Charakterisierung: Rote, luftempfindliche Nadeln. Löslich in: CH_2Cl_2 , Et_2O , THF. Nicht löslich

in: *n*-Hexan. $T_{Zp} = 200.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DTA).

Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{W}_2$

Molekulargewicht: $1050.27\text{ g mol}^{-1}$

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 9.21$ (m ~ s, 1 H, 2-N=CH), 9.15 (m ~ s, 1 H, 3-N=CH), 9.12 (m ~ d, 1 H, 6'''-H, $J = 5.5\text{ Hz}$), 9.05 (m ~ d, 1 H, 6''-H, $J = 5.4\text{ Hz}$), $7.94 - 7.93$ (m, 1 H, 3'''-H), $7.93 - 7.92$ (m, 1 H, 4'''-H), $7.91 - 7.90$ (m, 1 H, 3''-H), $7.90 - 7.88$ (m, 1 H, 4''-H), $7.40 - 7.34$ (m, 1 H, 5''-H, 5'''-H), $7.34 - 7.30$ (m, 2 H, 2'-H), $7.30 - 7.25$ (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.61 (s, 1 H, 7-H), 5.25 (m ~ dd, 1 H, 3-H, $J = 10.4, 8.6\text{ Hz}$), 5.18 (m ~ dd, 1 H, 2-H, $J = 10.4, 3.2\text{ Hz}$), 4.94 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.2\text{ Hz}$), 4.43 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.1, 4.4\text{ Hz}$), $4.38 - 4.32$ (m, 1 H, 5-H), 4.29 (m ~ dd, 1 H, 4-H, $J = 9.3, 8.6\text{ Hz}$), 3.98 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.1, 9.9\text{ Hz}$), 3.52 (s, 3 H, OCH_3) ppm;
 $^2J(6\text{eq-H}, 6\text{ax-H}) = 10.1\text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}) = 10.4\text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 8.6\text{ Hz}$, $^3J(2\text{-H}, 1\text{-H}) = 3.2\text{ Hz}$.

^{13}C -NMR (DEPTQ, CD_2Cl_2 , 100 MHz): $\delta = 216.0, 215.5, 214.8, 214.0$ (CO_{eq}), $199.3, 198.6, 198.2, 197.8$ (CO_{ax}), 170.1 (2-N=CH, 3-N=CH), 154.6 (C-2''), 154.2 (C-2'''), 152.7 (C-6''), 152.7 (C-6'''), 137.7 (C-3''), 137.4 (C-3'''), 137.1 (C-1'), 129.3 (C-4''), 129.3 (C-4'''), 129.0 (C-3'), 128.1 (C-4'), $127.6, 127.6$ (C-5'', C-5'''), 126.3 (C-2'), 101.8 (C-7), 101.4 (C-1), 78.9 (C-4), 75.7 (C-3), 73.6 (C-2), 69.0 (C-6), 63.2 (C-5), 55.2 (OCH_3) ppm.

IR (CD_2Cl_2 , NaCl, $d = 0.1\text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2011$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1900 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1870 (sh, $\nu_s(\text{CO})$), 1827 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

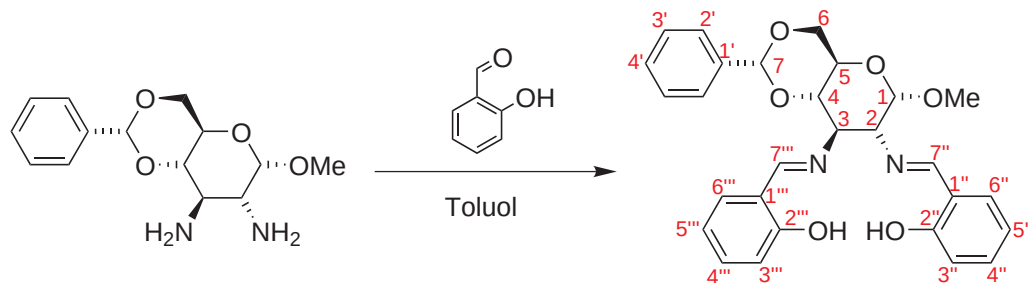
IR (THF, NaCl, $d = 0.1\text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2008$ (m, $\nu_s(\text{CO})$), 1893 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1872 (sh, $\nu_s(\text{CO})$), 1836 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

MS (FAB): $m/z = 1050.3$ (6%, $[\text{M}]^+$), 993.3 (4%, $[-\text{H} - 2\text{CO}]^+$), 966.2 (4%, $[-3\text{CO}]^+$), 910.2 (19%, $[-5\text{CO}]^+$), 833.6 (8%), 789.6 (15%), 745.5 (21%), 701.5 (30%), 657.5 (35%), 613.4 (100%), 569.4 (41%).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 38.99 (38.88), H: 2.69 (2.50), N: 5.14 (5.33).

6.5 Synthese weiterer Diaminoglucose-Derivate II

6.5.1 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis[[(2-hydroxyphenyl)methylen]amino]- α -D-glucopyranosid (17)



Unter N₂ als Inertgas wurde Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**, 200 mg, 0.713 mmol) in absolutiertem Toluol (15 mL) gelöst.¹⁷⁵ Hierzu wurde destillierter Salicylaldehyd (174 mg, 1.43 mmol) gegeben und der Ansatz für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im statischen Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Methanol (ca. 20 mL) umkristallisiert.

Ausbeute: 294 mg (0.602 mmol), entsprechend 84%.

Charakterisierung: gelbe, nadelförmige Kristalle, $T_{\text{mp}} = 311\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Summenformel: C₂₈H₂₈N₂O₆

Molekulargewicht: 488.53 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 13.15$ (s, 1 H, OH), 12.83 (s, 1 H, OH), 8.25 (s, 1 H, 7''-H), 8.18 (s, 1 H, 7'''-H), 7.35 – 7.30 (m, 2 H, 2'-H), 7.26 – 7.21 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 7.21 – 7.15 (m, 2 H, 4''-H, 4'''-H), 7.12 – 7.08 (m, 1 H, 6'''-H), 7.08 – 7.04 (m, 1 H, 6''-H), 6.86 – 6.80 (m, 2 H, 5''-H, 5'''-H), 6.76 – 6.69 (m, 2 H, 3''-H, 3'''-H), 5.48 (s, 1 H, 7-H), 4.72 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.31 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.3, 4.8$ Hz), 4.06 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 10.0, 9.8, 4.8$ Hz), 3.93 (m ~ dd, 1 H, 3-H, $J = 9.6$ Hz), 3.81 – 3.73 (m, 2 H, 4-H, 6ax-H), 3.68 (m ~ dd, 1 H, 2-H, $J = 9.6, 3.6$ Hz), 3.42 (s, 3 H, OCH₃) ppm; $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 9.6$ Hz, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.8$ Hz, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6$ Hz.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta = 13.52$ (s, 1 H, OH), 13.22 (s, 1 H, OH), 7.92 (s, 1 H, 7''-H), 7.76 (s, 1 H, 7'''-H), 7.51 – 7.46 (m, 2 H, 2'-H), 7.11 – 7.01 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 7.00 – 6.96 (m, 2 H, 3''-H, 3'''-H), 6.95 – 6.91 (m, 1 H, 6'''-H), 6.91 – 6.86 (m, 1 H, 6''-H), 6.86 – 6.81 (m, 1 H, 4'''-H), 6.55 – 6.46 (m, 2 H, 4''-H, 5'''-H), 6.43 – 6.37 (m, 1 H, 5''-H), 5.27 (s, 1 H, 7-H), 4.39 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.6$ Hz), 4.20 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.2, 4.9$ Hz), 4.10 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, $J = 9.9, 9.8, 4.9$ Hz), 3.90 (m ~ dd, 1 H, 3-H, $J = 9.6$ Hz), 3.61 – 3.52 (m, 2 H, 4-H, 6ax-H), 3.27 (m ~ dd, 1 H, 2-H, $J = 9.6, 3.6$ Hz), 3.10

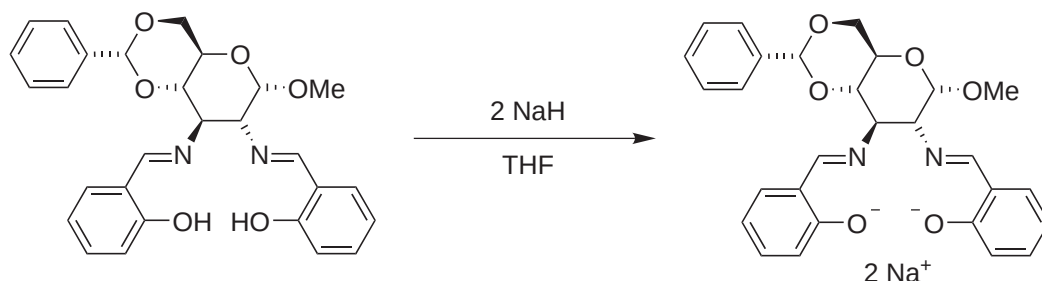
(s, 3 H, OCH₃) ppm; $^3J(2\text{-H}, 3\text{-H}) = 9.6\text{ Hz}$, $^3J(5\text{-H}, 6\text{eq-H}) = 4.9\text{ Hz}$, $^3J(1\text{-H}, 2\text{-H}) = 3.6\text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, C₆D₆, 100 MHz): $\delta = 169.3$ (C-7''), 167.9 (C-7'''), 162.1 (C-2''), 161.7 (C-2'''), 138.1 (C-1'), 133.0, 132.8 (C-4'', C-4'''), 132.3 (C-6''), 132.0 (C-6'''), 129.0 (C-3'), 128.3 (C-4'), 126.6 (C-2'), 118.9 (C-5''), 118.8 (C-1'', C-1'''), 118.7 (C-5'''), 117.6, 117.1 (C-3'', C-3'''), 101.9 (C-7), 100.2 (C-1), 79.9 (C-4), 71.9 (C-2), 69.3 (C-6), 68.5 (C-3), 63.3 (C-5), 55.3 (OCH₃) ppm.

MS (FAB): $m/z = 489.2$ (8%, [M + H]⁺), 427.1 (8%, [M + H – CH₃OH – CH₂O]⁺).

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 68.11 (68.84), H: 5.89 (5.78), N: 5.65 (5.73).

6.5.2 Darstellung von Dinatrium-methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(((2-hydroxyphenylat)methylen)amino)- α -D-glucopyranosid (29)

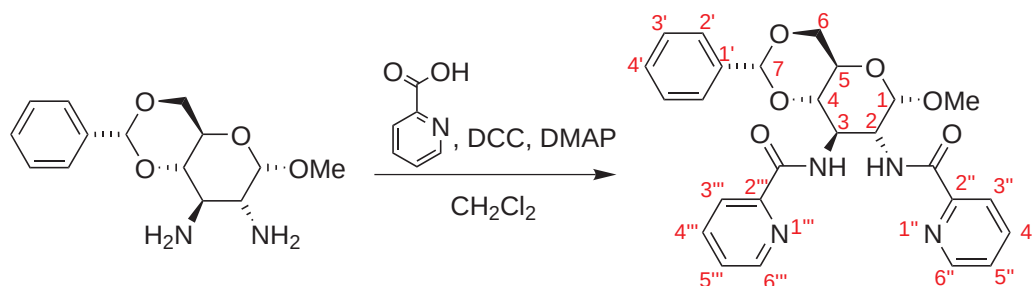


Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(((2-hydroxyphenyl)methylen)amino)- α -D-glucopyranosid (**17**, 66 mg, 0.14 mmol) wurde zusammen mit NaH (6.4 mg, 0.27 mmol) in abs. THF gelöst und über Nacht bei RT unter N₂ gerührt. Das Lösungsmittel wurde im statischen Vakuum entfernt. Das Produkt wurde nicht charakterisiert und gleich weiter umgesetzt.

Summenformel: C₂₈H₂₆N₂Na₂O₆

Molekulargewicht: 532.50 g mol⁻¹

6.5.3 Darstellung von Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy-2,3-bis(picolinamido)- α -D-glucopyranosid (16)



Picolinsäure (517 mg, 4.20 mmol), DMAP (48 mg, 0.43 mmol) und DCC (0.89 g, 4.3 mmol) wurden in absolutiertem CH₂Cl₂ (7 mL) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung aus Methyl-2,3-diami-

no-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (**10**) (560 mg, 2.00 mmol) in absolutiertem CH₂Cl₂ (12 mL) gegeben. Die resultierende gelbe Lösung wurde für 48 Stunden unter N₂ gerührt. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und das rote Filtrat wurde mit Aktivkohle versetzt. Nach 48 Stunden wurde filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der beige Schaum wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 100 mL, 1 L Ethylacetat/Petrolether 1/1 v/v, mit 400 mL Ethylacetat nachgespült).

Ausbeute: 819 mg (1.67 mmol), entsprechend 84%.

Charakterisierung: gelbes Pulver, $R_f = 0.07$ (Kieselgel, Ethylacetat/Petrolether 1/1 v/v), $T_{mp} = 217^\circ\text{C}$.

Summenformel: C₂₆H₂₆N₄O₆

Molekulargewicht: 490.51 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.55$ (m, 1 H, 6''-H, $J = 4.5, 1.6, 0.9$ Hz), 8.48 (d, 1 H, 2-NH, $J = 9.7$ Hz), 8.48 (d, 1 H, 3-NH, $J = 11.2$ Hz), 8.21 (m, 1 H, 6'''-H, $J = 4.5, 1.6, 0.9$ Hz), 7.96 (m, 1 H, 3''-H, $J = 7.9, 1.3, 0.9$ Hz), 7.92 (m, 1 H, 3'''-H, $J = 7.9, 1.3, 0.9$ Hz), 7.58 (m, 1 H, 4''-H, $J = 7.9, 7.5, 1.6$ Hz), 7.56 (m, 1 H, 4'''-H, $J = 7.9, 7.5, 1.6$ Hz), 7.45–7.39 (m, 2 H, 2'-H), 7.30 (m, 1 H, 5''-H, $J = 7.5, 4.5, 1.3$ Hz), 7.32–7.24 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 7.15 (m, 1 H, 5'''-H, $J = 7.5, 4.5, 1.6$ Hz), 5.58 (s, 1 H, 7-H), 4.88 (m ~ d, 1 H, 1-H, $J = 3.4$ Hz), 4.86 (m ~ ddd, 1 H, 3-H, $J = 11.2, 9.9, 9.7$ Hz), 4.72 (m ~ ddd, 1 H, 2-H, $J = 9.9, 9.7, 3.4$ Hz), 4.33 (m ~ dd, 1 H, 6eq-H, $J = 10.3, 4.8$ Hz), 4.10–4.01 (m, 1 H, 5-H), 3.94 (m ~ dd, 1 H, 4-H, $J = 9.7, 9.7$ Hz), 3.84 (m ~ dd, 1 H, 6ax-H, $J = 10.3, 10.3$ Hz), 3.47 (s, 3 H, OCH₃) ppm. ^a $^2J(6eq-H, 6ax-H) = 10.3$ Hz, $^3J(2-NH, 2-H) = 9.7$ Hz, $^3J(3-NH, 3-H) = 11.2$ Hz, $^3J(1-H, 2-H) = 3.4$ Hz, $^3J(3-H, 2-H) = 9.9$ Hz, $^3J(3-H, 4-H) = 9.7$ Hz, $^3J(6eq-H, 6ax-H) = 3.6$ Hz.

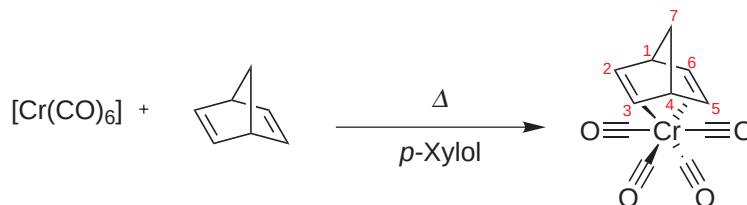
¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 165.1$ (C'''O), 164.8 (C''O), 149.3 (C-1'', C-1'''), 148.2 (C-6''), 147.7 (C-6'''), 137.1 (C-1'), 136.8 (C-4''), 136.7 (C-4'''), 128.8 (C-3'), 128.1 (C-4'), 126.2 (C-2'), 126.0 (C-5''), 125.7 (C-5'''), 122.2 (C-3''), 122.0 (C-3'''), 101.7 (C-7), 98.9 (C-1), 79.7 (C-4), 69.0 (C-6), 63.8 (C-5), 55.3 (OCH₃), 52.9 (C-2), 50.1 (C-3) ppm.

MS (EI): $m/z = 490$ (5%, [M]⁺), 458 (17%, [M – CH₃OH]⁺), 430 (10%, [M – CH₃OH – CO]⁺), 384 (3%, [M – C₆H₄NO]⁺), 368 (25%, [M – C₆H₆N₂O]⁺), 268 (100%), 231 (3%), 202 (8%), 179 (22%), 147 (48%), 78 (81%, [C₆H₆]), 51 (21%, [M – CH₃OH]⁺).

^aDie Protonen 3''-H – 6''-H und 3'''-H – 6'''-H ergeben jeweils ein ABCD Spinsystem, welches simuliert und optisch an das NMR-Experiment angepasst wurde. Weitere vorhandene Spinsysteme wurden nach erster Ordnung ausgewertet und mit dem Präfix m~ markiert.

6.6 Synthese weiterer Carbonyl-Komplexe

6.6.1 Darstellung von (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)chrom(0) (18)²³⁶



In Anlehnung an die Literatur²³⁶ wurden $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (4.995 g, 22.70 mmol) und frisch destilliertes Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (8.0 mL, 78 mmol) in absolutiertem *p*-Xylol (50 mL) gelöst und 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der braune Niederschlag in absolutiertem *n*-Hexan (60 mL) aufgeschlämmt und filtriert. Der Niederschlag wurde erneut mit *n*-Hexan (20 mL) gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden auf $T = -70^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei das Produkt sofort kristallisierte. Das reine Produkt wurde durch Sublimation erhalten ($T_{\text{Sp}} = 45^\circ\text{C}$, $p = 3 \times 10^{-2}$ mbar).

Ausbeute: 2.175 g (8.490 mmol), entsprechend 37%.

Charakterisierung: gelber Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{CrO}_4$

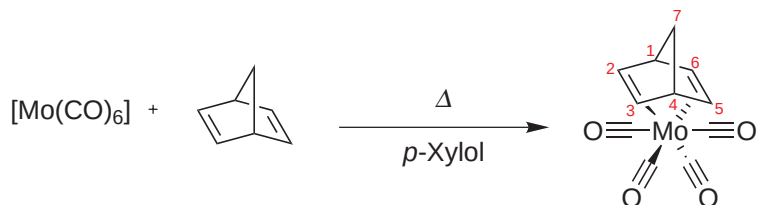
Molekulargewicht: $257.17 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 3.76$ (s, 4 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H), 2.84 (s, 2 H, 1-H, 4-H), 0.54 (s, 2 H, 7-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 229.5$ (CO_{eq}), 226.2 (CO_{ax}), 74.6 (C-2, C-3, C-5, C-6), 61.4 (C-7), 47.3 (C-1, C-4) ppm.

IR (*n*-Hexan, NaCl, $d = 97.5 \mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2032$ (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1959 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1945 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1914 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

6.6.2 Darstellung von (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)molybdän(0) (19)²³⁶



In Anlehnung an die Literatur²³⁶ wurden $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (6.00 g, 22.7 mmol) und frisch destilliertes Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (8.0 mL, 78 mmol) in absolutiertem *p*-Xylol (50 mL) gelöst und 1.5 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt, der braune Niederschlag mit einem Spatel aufgebrochen und zweimal mit absolutiertem *n*-Hexan (60, 20 mL) extrahiert. Die Lösung wurde auf $T = -70^\circ\text{C}$ gekühlt. Umgehend erfolgte Kristallisation. Die Kristalle wurden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.70 g (12.3 mmol), entsprechend 51%.

Charakterisierung: gelber Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{MoO}_4$

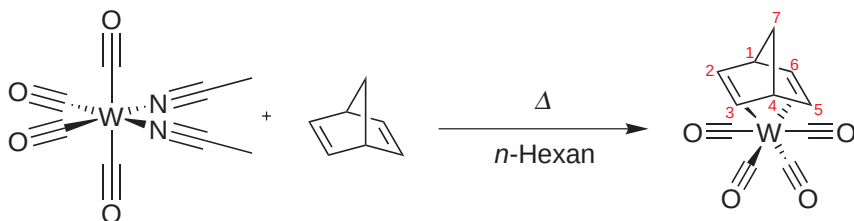
Molekulargewicht: 300.12 g mol^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 4.23$ (dd, 4 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H, $J = 2.5, 2.4$ Hz), 2.93 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 0.63 (dd, 2 H, 7-H, $J = 1.57, 1.53$ Hz) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 218.5$ (CO_{eq}), 214.8 (CO_{ax}), 78.4 (C-2, C-3, C-5, C-6), 64.6 (C-7), 48.9 (C-1, C-4) ppm.

IR (CH_2Cl_2 , NaCl, $d = 97.5\text{ }\mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2041$ (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1975 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1951 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1888 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

6.6.3 Darstellung von (OC-6-22)-Tetracarbonyl(η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)wolfram(0) (20)^{259,260}



(OC-6-22)-Bis(acetonitril)tetracarbonylwolfram(0) (**22**, Abschnitt 6.6.5, 2.34 g, 6.19 mmol) wurde mit absolutiertem *n*-Hexan (45 mL) sowie destilliertem Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (2.0 mL,

20 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 19 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das heiße Reaktionsgemisch wurde filtriert und der Niederschlag mit heißem, absolutiertem *n*-Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde für einige Stunden auf $T = -78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt, wobei alsbald Kristallisation einsetzte. Das Lösungsmittel wurde dekantiert und der Feststoff im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das Produkt wurde durch Sublimation ($T_{\text{Sp}} = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 6 \times 10^{-2}\text{ mbar}$) erhalten.

Ausbeute: 0.950 g (2.45 mmol), entsprechend 40%.

Charakterisierung: gelber, kristalliner Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{W}$

Molekulargewicht: 388.02 g mol^{-1}

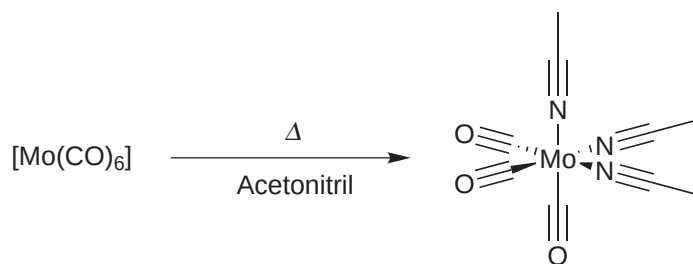
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 3.89$ (dd, 4 H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H, $J = 2.5, 2.5\text{ Hz}$), 3.00 (m, 2 H, 1-H, 4-H), 0.25 (dd, 2 H, 7-H, $J = 1.5, 1.5\text{ Hz}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (DEPTQ, C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 209.9$ (CO_{eq}), 204.3 (CO_{ax}), 68.9 (C-2, C-3, C-5, C-6), 67.1 (C-7), 48.6 (C-1, C-4) ppm.

IR (*n*-Hexan, NaCl, $d = 0.1\text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2044$ (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1983 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1957 (vs, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1910 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

IR (C_6D_6 , NaCl, $d = 0.1\text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2039$ (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1976 (s, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$), 1937 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1886 (vs, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

6.6.4 Darstellung von (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) (21)³⁰⁴



$[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (10 g, 38 mmol) wurde in absolutiertem Acetonitril (250 mL) gelöst (500 mL N_2 -Kolben, Liebigkühler) und für 19.5 Stunden sanft unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Ölbadtemperatur gemäß Literatur³⁰⁴ auf $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht, um in den Kühler sublimiertes Hexacarbonyl herunterzuwaschen. Nach weiteren 44 Stunden wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur gekühlt. Das Lösungsmittel und sowie evtl. überschüssiges Hexacarbonyl wurden im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 11 g (36 mmol), entsprechend 95%. (Literatur:³⁰⁴ 95%).

Charakterisierung: grünes Pulver.

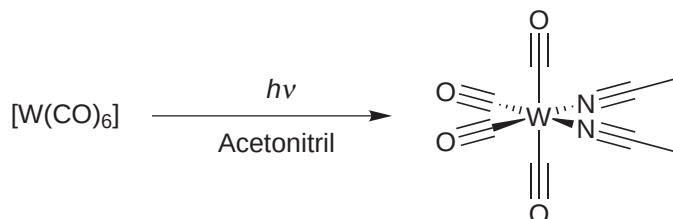
Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_9\text{MoN}_3\text{O}_3$

Molekulargewicht: $303.13 \text{ g mol}^{-1}$

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz): $\delta = 2.15$ (s, 3 H, CH_3) ppm.

IR (Acetonitril, NaCl, $d = 0.1 \text{ mm}$): $\tilde{\nu} = 2252$ (w, $\nu(\text{CN})$), 1920 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1806 (sbr, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .

6.6.5 Darstellung von (OC-6-22)-Bis(acetonitril)tetracarbonylwolfram(0) (22)²³⁵



$[\text{W}(\text{CO})_6]$ (3.50 g, 9.95 mmol) wurde in abs. Acetonitril (130 mL) gelöst. Durch die Lösung wurde langsam N_2 geleitet und mit einer UV-Lampe in einer Quarzglasapparatur (25 W, Hg-Dampf) für eine Stunde bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde im statischen Vakuum entfernt. Anschließend wurde der Rückstand zunächst in abs. Toluol (20 mL) suspendiert und filtriert. Dann wurde mit abs. Toluol (10 mL) und einer Lösung aus entgastem Aceton (30 mL) in entgastem demineralisiertem Wasser (150 mL) gewaschen. Man erhält einen gelben, flockigen Niederschlag, der im Vakuum getrocknet wird und sich dabei zunächst braun und schließlich gelb verfärbt.

Ausbeute: 2.46 g (6.50 mmol), entsprechend 65% (Literatur:²³⁵ 61%).

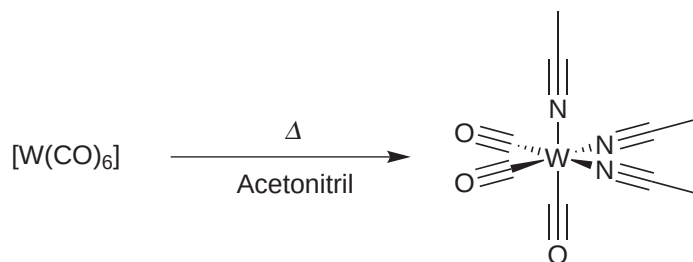
Charakterisierung: gelber Feststoff.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$

Molekulargewicht: $377.98 \text{ g mol}^{-1}$

IR (Acetonitril, NaCl, $d = 97.5 \mu\text{m}$): $\tilde{\nu} = 2251$ (s, $\nu_s(\text{CN})$), 2020 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1939 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$), 1898 (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1839 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$) cm^{-1} .³⁰⁵

6.6.6 Darstellung von (OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)wolfram(0) (23)³⁰⁴



[W(CO)₆] (2.000 g, 5.683 mmol) wurde in absolutiertem Acetonitril (50 mL) gelöst und für 20 Stunden sanft unter Rückfluß erhitzt. Dabei wurde stetig ein leichter Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und im Vakuum auf ca. 10 mL Volumen eingengt. Hierzu wurde absolutiertes *n*-Hexan (ca. 30 mL) und absolutierter Et₂O (1 mL, als Lösungsvermittler) gegeben. Nachdem fünf Minuten gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel dekantiert und der kristalline Rückstand mit absolutiertem *n*-Hexan (50 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.389 g (3.552 mmol), entsprechend 63% (Literatur:³⁰⁴ 95%).

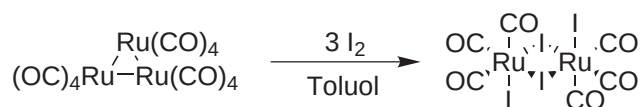
Charakterisierung: grünes Pulver.

Summenformel: C₉H₉N₃O₃W

Molekulargewicht: 391.03 g mol⁻¹

IR (Acetonitril, NaCl, *d* = 0.1 mm): $\tilde{\nu}$ = 2253 (w, ν (CN)), 1911 (s, ν_s (CO)), 1790 (sbr, ν_{as} (CO)) cm⁻¹.

6.6.7 Darstellung von (OC-6-22)-Hexacarbonyl-1 κ^3 C,1' κ^3 C-tetraiodido-*trans*-(1 κ I,1' κ I), 1:1' κ^2 I-diruthenium(II) (30)³⁰⁶



Ru₃(CO)₁₂ (320 mg, 0.500 mmol) wurde in abs. Toluol (150 mL) unter N₂ als Inertgas gelöst. Hierzu wurde I₂ (381 mg, 1.50 mmol) in abs. Toluol (20 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ca. die Hälfte des Lösungsmittels im statischen Vakuum abdestilliert. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (0.296 mmol), entsprechend 59%.

Charakterisierung: gelbes Pulver

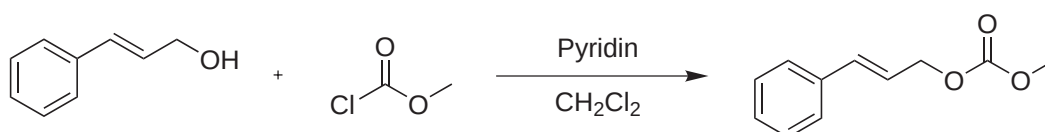
Summenformel: C₆I₂O₆Ru₂

Molekulargewicht: 877.82 g mol⁻¹

IR (CHCl₃, NaCl, *d* = 97.5 μm): $\tilde{\nu}$ = 2123 (s), 2066 (s) cm⁻¹.

6.7 Reaktionen zur stereoselektiven Allylierung

6.7.1 Darstellung von (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-methylcarbonat (27)¹¹⁹



(3-Phenyl)-prop-2-en-1-ol (20 g, 0.15 mol) wurden in CH₂Cl₂ (100 mL) gelöst. Die Lösung wurde nach Zugabe von Pyridin (50 mL) im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde Methylchloroformiat (25 mL, 0.34 mol) hinzuge tropft. Die Reaktionslösung wurde 18 h unter Rückfluß erhitzt und danach mit wässriger NH₄Cl-Lösung (100 mL, 50% gesättigt) versetzt. Das Gemisch wurde dreimal mit CH₂Cl₂ (je 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit demineralisiertem Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt, das erhaltene Öl im Vakuum destilliert und unter N₂ aufbewahrt. Das Produkt wurde mit abs. CH₂Cl₂ (35 mL) zur Trocknung durch Alox (ca. 20 g) filtriert (N₂-Fritte). Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 21 g (0.11 mol), entsprechend 73% (Literatur:¹¹⁹ 98%).

Charakterisierung: Farbloses Öl, *R*_f = 0.47 (Kieselgel, CHCl₃), *T*_{Kp} = 95 °C, 2.3 × 10⁻² mbar (Literatur:¹¹⁹ *T*_{Kp} = 120 °C, 4 × 10⁻² mbar).

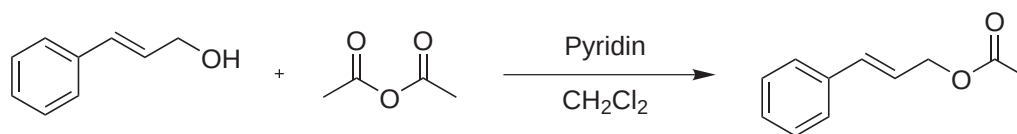
Summenformel: C₁₁H₁₂O₃

Molekulargewicht: 192.20 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.46 – 7.40 (m, 2 H, 3'-H), 7.40 – 7.33 (m, 2 H, 2'-H), 7.33 – 7.27 (m, 1 H, 4'-H), 6.73 (m ~ dt, 1 H, 3-H, *J* = 15.9 Hz), 6.34 (dt, 1 H, 2-H, *J* = 15.9, 6.4 Hz), 6.83 (dd, 2 H, 1-H, *J* = 6.4, 1.1 Hz), 3.84 (s, 3 H, OCH₃) ppm; ³*J*(3-H, 2-H) = 15.9 Hz, ³*J*(2-H, 1-H) = 6.4 Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): δ = 155.7 (OC(O)O), 136.1 (C-1'), 134.8 (C-3), 128.7 (C-2'), 128.2 (C-4'), 126.7 (C-3'), 122.5 (C-2), 68.5 (C-1), 54.9 (OCH₃) ppm.

6.7.2 Darstellung von (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-acetat (28)



Gemäß Literatur²⁸⁵ wurde (3-Phenyl)-prop-2-en-1-ol (7.61 g, 56.8 mmol) in CH₂Cl₂ (100 mL) gelöst. Nach Zugabe von Pyridin (10 mL) und Essigsäureanhydrid (6.54 g, 64.1 mmol) wurde das Gemisch 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung auf Eiswasser (200 mL) gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Diethylether (je 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zunächst dreimal mit verdünnter Salzsäure (je 50 mL, 10%), dann zweimal mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung und schließlich mit demineralisiertem Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl im Vakuum destilliert und unter N₂ aufbewahrt.

Ausbeute: 8.19 g (46.5 mmol), entsprechend 82%.

Charakterisierung: Farbloses Öl, $R_f = 0.49$ (Kieselgel, CHCl₃), $T_{Kp} = 60\text{ °C}$, 3.4×10^{-2} mbar.

Summenformel: C₁₁H₁₂O₂

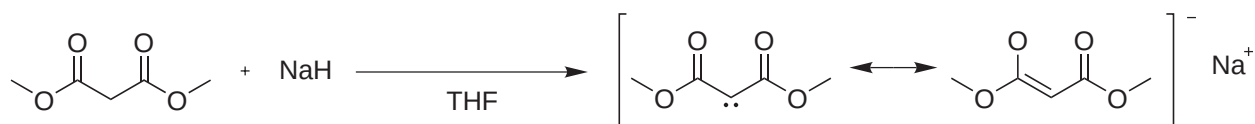
Molekulargewicht: 167.21 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.34 - 7.29$ (m, 2 H, 3'-H), $7.27 - 7.22$ (m, 2 H, 2'-H), $7.21 - 7.15$ (m, 1 H, 4'-H), 6.58 (m ~ d, 1 H, 3-H, $J = 15.9$ Hz), 6.21 (dt, 1 H, 2-H, $J = 15.9, 6.4$ Hz), 4.65 (dd, 2 H, 1-H, $J = 6.4, 1.3$ Hz), 2.03 (s, 3 H, OCH₃) ppm;

$^3J(3\text{-H}, 2\text{-H}) = 15.9$ Hz, $^3J(2\text{-H}, 1\text{-H}) = 6.4$ Hz.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 136.2$ (C-1'), 134.2 (C-3), 128.6 (C-2'), 128.1 (C-4'), 126.6 (C-3'), 123.2 (C-2), 65.1 (C-1), 21.0 (OCH₃) ppm.^a

6.7.3 Darstellung von (2-Methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)natrium (31)



Unter N₂ wurde NaH (1.20 g, 49.8 mmol) in abs. THF (200 mL) suspendiert. Hierzu wurde Dimethylmalonat (6.94 g, 52.5 mmol) langsam unter starker Gas- und Wärmeentwicklung hinzuge tropft. Die trübe Lösung wurde 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend

^aC=O wurde nicht detektiert.

filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit abs. Hexan gewaschen.

Ausbeute: 5.30 g (34.4 mmol), entsprechend 69%.

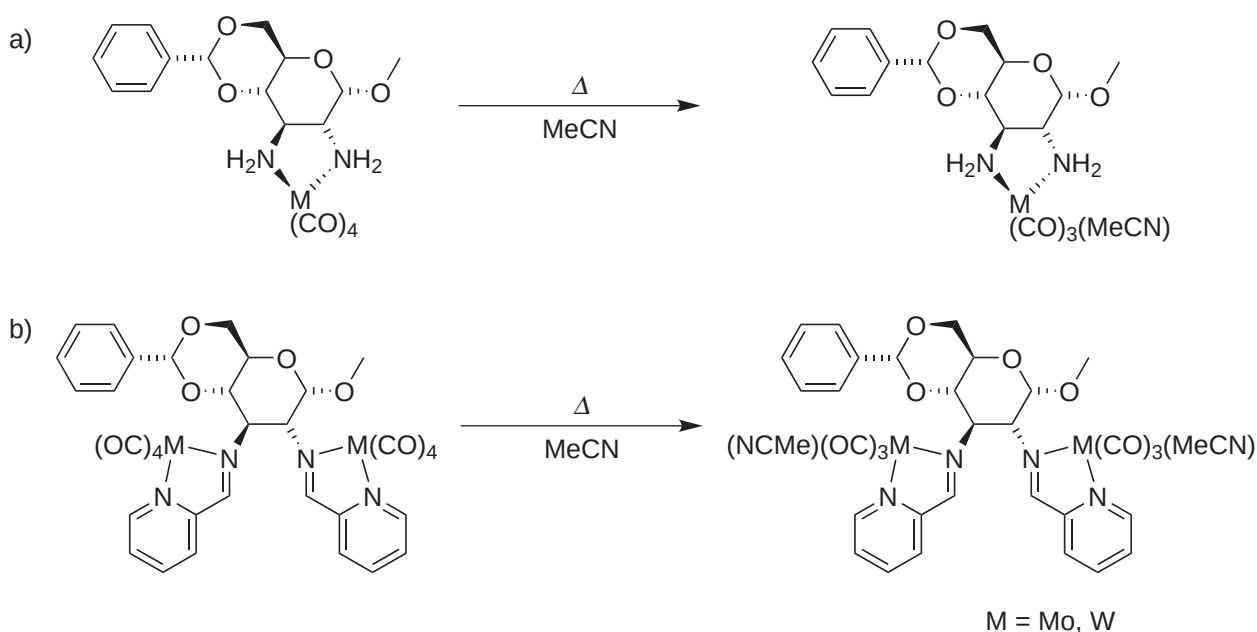
Charakterisierung: Weißer Feststoff.

Summenformel: $C_5H_7NaO_4$

Molekulargewicht: $154.10 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): $\delta = 3.64$ (s, 1 H, CH^-), 3.36 (s, 3 H, OCH_3), 3.32 (s, 3 H, OCH_3) ppm.³⁰⁷

6.7.4 Darstellung der Acetonitrilderivate von 12, 13, 25 und 26



Der entsprechende Tetracarbonyl- oder Octacarbonylkomplex wurde in absolutiertem Acetonitril (10 mL) gelöst und für die angegebene Zeit unter Rückfluß erhitzt. Das Infrarotspektrum zeigte quantitativen Umsatz an. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das entsprechende Produkt ohne weitere Reinigung oder Isolierung weiterverwendet.

Darstellung von (Acetonitril)(tricarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)molybdän(0)

Edukt: 12 (87 mg, 0.179 mmol)

Ausbeute: quantitativ.

Reaktionsdauer: 2 Stunden.

IR (MeCN, NaCl, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu} = 1907$ (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1772 (vs, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm^{-1} .

Darstellung von (Acetonitril)(tricarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)wolfram(0)

Edukt: 13 (65 mg, 0.11 mmol)

Ausbeute: quantitativ.

Reaktionsdauer: 16 Stunden.

IR (MeCN, NaCl, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu} = 1898$ (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1765 (vs, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm^{-1} .

Darstellung von (Bis(acetonitril)- $1\kappa N, 2\kappa N$)(octacarbonyl- $1\kappa^3 C, 2\kappa^3 C$)(methyl-2,3-bis-(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $1\kappa^2 N^{2,1''}$, $2\kappa^2 N^{3,1'''}$)dimolybdän(0)

Edukt: 25 (17 mg, 0.019 mmol)

Ausbeute: quantitativ. **Reaktionsdauer:** 2 Stunden.

IR (MeCN, NaCl, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu} = 1910$ (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1796 (vs, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm^{-1} .

Darstellung von (Bis(acetonitril)- $1\kappa N, 2\kappa N$)(octacarbonyl- $1\kappa^3 C, 2\kappa^3 C$)(methyl-2,3-bis-(*N*-(pyridin-2-ylmethyl)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $1\kappa^2 N^{2,1''}$, $2\kappa^2 N^{3,1'''}$)diwolfram(0)

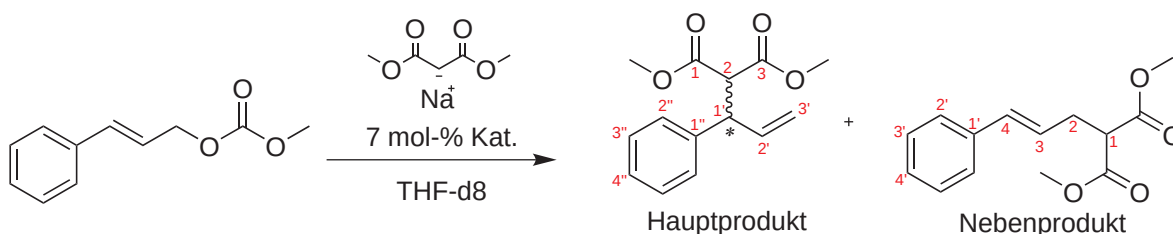
Edukt: 26 (23 mg, 0.022 mmol)

Ausbeute: quantitativ.

Reaktionsdauer: 16.5 Stunden.

IR (MeCN, NaCl, $d = 0.1$ mm): $\tilde{\nu} = 1902$ (s, $\nu_s(\text{CO})$), 1788 (vs, $\nu_{as}(\text{CO})$) cm^{-1} .

6.7.5 Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Allylierung im NMR-Maßstab



Im Folgenden wird beispielhaft die Durchführung für die Katalyse in Tabelle 18, Nr. 5 aufgeführt:

(2-Methoxy-1-(methoxycarbonyl)-2-oxoethyl)natrium (**31**, 75 mg, 0.49 mmol) wurde in einem Schlenkrohr in absolutiertem THF- d_8 (1 mL) unter Verwendung eines Ultraschallbades gelöst

(Dauer ca. 1 Stunde). Derweil wurden (3-Phenyl)-(prop-2-enyl)-methylcarbonat (**27**, 55 mg, 0.29 mmol) und 7 mol-% (bezüglich des Substrates) des entsprechenden Katalysators jeweils in einem eigenen Schlenkrohr bereitgestellt. Nach erfolgter, vollständiger Lösung von **31** wurde mit dieser Lösung zunächst das Substrat **27** gelöst und anschließend der Katalysator hinzugegeben. Umgehend danach wurde die Reaktionslösung in ein vorher bereitgestelltes ausgeheiztes und unter N₂ stehendes Young-NMR-Röhrchen gefüllt und die Probe bei Raumtemperatur im NMR-Spektrometer vermessen. Die Datenakquisition dauerte 1.5 Minuten, gefolgt von einer 10 minütigen Pause, so daß alle 11.5 Minuten ein Datenpunkt gewonnen wurde. Nach 3 Stunden wurde der Vorgang beendet und nach ca. 24 bzw. 48 Stunden eine weitere Messung vorgenommen. Tabelle 18 auf Seite 131 faßt die Versuche zusammen.

Dimethyl-2-(1'-phenylallyl)malonat

$R_f = 0.25$ (Kieselgel, *n*-Hexan/Ethylacetat 6/1 v/v)

Summenformel: C₁₄H₁₅O₄

Molekulargewicht: 247.27 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 7.24 - 7.08$ (m, 5 H, 2''-H, 3''-H, 4''-H), 5.92 (m ~ ddd, 1 H, 2'-H, $J = 17.1, 10.2, 8.2$ Hz), 5.09 – 4.99 (m, 2 H, 3'-H), 4.08 – 4.00 (m, 1 H, 1'-H), 3.86 (m ~ d, 1 H, 2-H, $J = 11$ Hz), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.42 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (DEPTQ, CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 140.2$ (C-1''), 137.5 (C-2'), 128.9 (C-3''), 128.1 (C-4''), 127.4 (C-2''), 116.8 (C-3'), 57.6 (C-2), 52.8 (OCH₃), 52.6 (OCH₃), 49.9 (C-1') ppm.

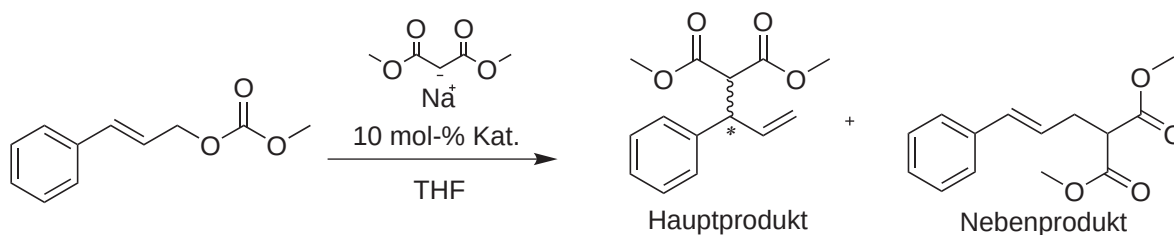
Dimethyl-2-zimtmalonat (Nebenprodukt)

Das Nebenprodukt konnte aufgrund zu geringer Mengen nicht vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Der Vollständigkeit halber seien aber hier die ¹H-NMR-Daten aus der Literatur gegeben:²⁹⁰

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): $\delta = 7.34 - 7.20$ (m, 5 H, 2'-H, 3'-H, 4'-H), 6.48 (d, 1 H, 4-H, $J = 15.6$ Hz), 6.16 (dt, 1 H, 3-H, $J = 15.8, 7.2$ Hz), 3.74 (s, 6 H, OCH₃), 3.53 (t, 1 H, 1-H, $J = 14.7$ Hz), 2.80 (dt^a, 2 H, 2-H, $J = 15.9, 1.2$ Hz) ppm.

^aZuordnung in der Literatur fehlerhaft; an dieser Stelle kann es kein Triplett geben.

6.7.6 Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Allylierung im präparativen Maßstab

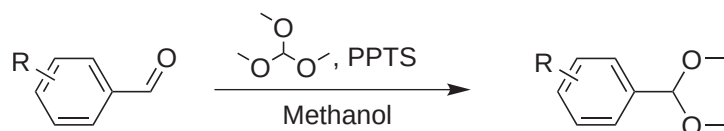


Im Folgenden wird beispielhaft die Durchführung für die Katalyse in Tabelle 22, Nr. 2 aufgeführt:

(OC-6-22)-Tris(acetonitril)tri(carbonyl)molybdän(0) (**21**, 30 mg, 0.10 mmol) wurden mit dem Liganden **16** (72 mg, 0.15 mmol) in absolutiertem THF (10 mL) gelöst. Diese Lösung wurde 45 Minuten unter Rückfluß erhitzt, wobei sie sich violett verfärbte. In dieser Zeit wurde das Nucleophil **31** (277 mg, 1.80 mmol) in absolutiertem THF (10 mL, Ultraschallbad) gelöst und anschließend das Substrat **27** (192 mg, 1.00 mmol) hinzugegeben. Diese Lösung wurde zur Katalysatorlösung hinzugegeben und die resultierende Lösung 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt und danach noch 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde demineralisiertes Wasser (50 mL) hinzugegeben und das Gemisch dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde dreimal mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen und anschließend vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (100 mL) durch Kieselgel (20 mL) filtriert und anschließend spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 auf Seite 138 sowie (ohne Erhitzen) in Tabelle 21 auf Seite 137 zusammengefaßt.

6.8 Diverse Synthesen

6.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Bildung von Dimethylacetalen³⁰⁸



In Anlehnung an die Literatur³⁰⁸ wurde 1 Äquivalent des Aldehyds in Methanol (100 mL) gelöst. Hierzu wurden 4 Äquivalente Trimethoxymethan und eine Spatelspitze Pyridinium-*p*-toluolsulfonat gegeben. Das Gemisch wurde 29–70 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend mit CH₂Cl₂ (ca. 100 mL) verdünnt und zweimal mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die organischen Phasen mit wenig demineralisiertem H₂O gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde zunächst am Rotationsverdampfer und anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt.

Darstellung von 1-(Dimethoxymethyl)-*p*-fluorbenzen

Ausbeute: 2.212 g (13.00 mmol), entsprechend 32%.

Charakterisierung: gelbes Öl, $R_f = 0.73$ (Alox, Toluol).

Summenformel: $C_9H_{11}F_1O_2$

Molekulargewicht: $170.18 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 7.34 - 7.25$ (m, 2 H, 3-H), $6.85 - 6.74$ (m, 2 H, 2-H), 5.19 (s, 1 H, CH), 3.04 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 163.12$ (d, C-4, $J = 246$ Hz), 134.66 (d, C-1, $J = 2.8$ Hz), 128.99 (d, C-2, $J = 8.3$ Hz), 115.12 (d, C-3, $J = 21.5$ Hz), 102.1 (CH), 51.8 (CH_3) ppm;

$^1J(\text{C-4, 4-F}) = 246$ Hz, $^2J(\text{C-3, 4-F}) = 21.5$ Hz, $^3J(\text{C-2, 4-F}) = 8.3$ Hz, $^1J(\text{C-1, 4-F}) = 2.8$ Hz.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta = -114.0$ (m, 1 F, 4-F) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 64.17 (63.52), H: 6.60 (6.52).

Darstellung von 1-(Dimethoxymethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzen

Ausbeute: 3.431 g (14.17 mmol), entsprechend 57%.

Charakterisierung: gelbes Öl, $R_f = 0.78$ (Alox, Toluol).

Summenformel: $C_9H_7F_5O_2$

Molekulargewicht: $242.14 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz): $\delta = 5.32$ (s, 1 H, CH), 3.04 (s, 6 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz): $\delta = 145.12$ (m ~ d, C-4, $J = 252$ Hz), 141.25 (m ~ d, C-3, $J = 254$ Hz), 137.60 (m ~ d, C-2, $J = 252$ Hz), 112.5 (C-1), 98.8 (CH), 54.3 (CH_3) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (C_6D_6 , 188 MHz): $\delta = -142.45$ (dd, 2 F, 2-F, $J = 22.1, 7.4$ Hz), -154.18 (m ~ t, 1 F, 4-F, $J = 21.5$ Hz), -162.38 (ddd, 2 F, 3-F, $J = 22.1, 21.5, 6.7$ Hz) ppm. $^3J(2\text{-F, 3-F}) = 22.1$ Hz, $^3J(4\text{-F, 3-F}) = 21.5$ Hz, $^4J(2\text{-F, 2'-F}) = 7.4$ Hz, $^4J(3\text{-F, 3'-F}) = 6.7$ Hz.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.49 (44.64), H: 3.09 (2.91).

Darstellung von 1-(Dimethoxymethyl)-*p*-methoxybenzen

Ausbeute: 5.363 g (29.10 mmol), entsprechend 78%.

Charakterisierung: gelbes Öl.

Summenformel: $C_{10}H_{14}O_3$

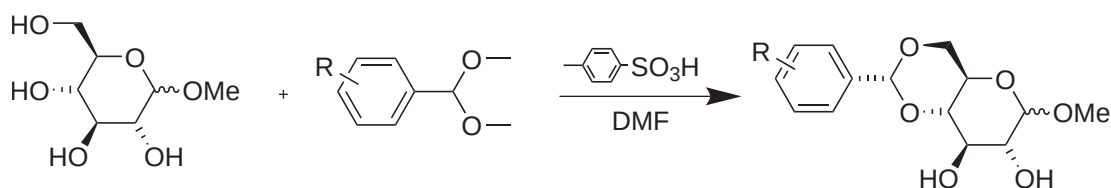
Molekulargewicht: 182.22 g mol⁻¹

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz): δ = 7.52 – 7.40 (m, 2 H, 3-H), 6.84 – 6.72 (m, 2 H, 2-H), 5.35 (s, 1 H, CH), 3.30 (s, 3 H, CH₃), 3.14 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz): δ = 160.2 (s)C-4, 131.1 (s)C-1, 128.5 (s)C-2, 113.8 (s)C-3, 102.8 (CH), 54.6 (OCH₃) ppm, 50.9 (CH(OCH₃)₂) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 44.49 (44.64), H: 3.09 (2.91).

6.8.2 Allgemeine Vorschrift zur Benzylidierung von Glucopyranosiden¹⁸⁹



Im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Glucopyranosid (1 Äquivalent) wurde zusammen mit dem entsprechenden Dimethylacetal (1.05 Äquivalente) und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in trockenem DMF (50 mL) gelöst. Die Lösung wurde 1.5 Stunden bei 70 °C Badtemperatur gerührt und gelegentlich soweit evakuiert, bis sich Rückfluß einstellte. Anschließend wurde das DMF im statischen Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der weiße, wachsartige Niederschlag wurde aus 1 L einer wässrigen 1 mol/L NaHCO₃-Lösung umkristallisiert. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit wenig — aber ausreichend — kaltem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge konnten weitere Kristalle erhalten werden.

Methyl-4,6-*O*-benzyliden- β -D-glucopyranosid

Ausbeute: 7.618 g (27.00 mmol), entsprechend 49%.

Charakterisierung: weißes Pulver.

Summenformel: C₁₄H₁₈O₆

Molekulargewicht: 282.11 g mol⁻¹

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.52 – 7.47 (m, 2 H, 2'-H), 7.42 – 7.35 (m, 3 H, 3'-H, 4'-H), 5.55 (s, 1 H, 7-H), 4.37 (dd, 1 H, 6e-H, J = 10.4, 4.4 Hz), 4.34 (d, 1 H, 1-H, J = 7.7 Hz), 3.84 (m, 1 H, 3-H, J = 9.7, 8.9 Hz), 3.80 (dd, 1 H, 6a-H, J = 10.4, 10.4 Hz), 3.59 (s, 3 H, OCH₃), 3.57 (dd, 1 H, 4-H, J = 9.7, 9.3 Hz), 3.52 (m ~ ddd, 1 H, 2-H), 3.51 – 3.45 (m ~ ddd, 1 H, 5-H, J = 9.3, 4.4 Hz), 2.71 (d, 1 H, 3-OH, J = 1.5 Hz), 2.57 (d, 1 H, 2-OH, J = 2.6 Hz) ppm; $^2J(6e-H, 6a-H)$ = 10.4 Hz,

$^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.7 \text{ Hz}$, $^3J(4\text{-H}, 5\text{-H}) = 9.3 \text{ Hz}$, $^3J(6\text{e-H}, 5\text{-H}) = 4.4 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 136.9$ (C-1'), 129.4 (C-3'), 128.4 (C-4'), 126.3 (C-2'), 104.7 (C-1), 102.0 (C-7), 80.6 (C-4), 74.6 (C-2), 72.3 (C-3), 68.7 (C-6), 66.4 (C-5), 57.6 (CH_3) ppm.

Methyl-4,6-*O*-(*p*-fluorbenzyliden)- α -D-glucopyranosid

Ausbeute: 0.932 g (3.10 mmol), entsprechend 59%.

Charakterisierung: weißes Pulver, $T_{\text{mp}} = 181 - 182^\circ\text{C}$.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FO}_6$

Molekulargewicht: $300.28 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 7.55 - 7.39$ (m, 2 H, 3'-H), 7.12 – 6.96 (m, 2 H, 2'-H), 5.50 (s, 1 H, 7-H), 4.77 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.9 \text{ Hz}$), 4.27 (dd, 1 H, 6e-H, $J = 9.5, 4.1 \text{ Hz}$), 3.90 (dd, 1 H, 3-H, $J = 9.3, 9.2 \text{ Hz}$), 3.82 – 3.74 (m, 1 H, 5-H), 3.72 (dd, 1 H, 6a-H, $J = 10.3, 9.5 \text{ Hz}$), 3.64 – 3.56 (m, 1 H, 2-H), 3.47 (dd, 1 H, 4-H, $J = 10.2, 9.3 \text{ Hz}$), 3.45 (s, 3 H, OCH_3), 2.98 (s, 1 H, 3-OH), 2.46 (s, 1 H, 2-OH) ppm; $^2J(6\text{e-H}, 6\text{a-H}) = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 163.2$ (C-4', 248, $J =$, Hz) 133.0 (C-1', 3.0, $J =$, Hz) 128.2 (C-2', 8.3, $J =$, Hz) 115.2 (C-3', 21.7, $J =$, Hz) 101.2 (C-1), 99.7 (C-7), 80.8 (C-4), 72.9 (C-2), 71.7 (C-3), 68.9 (C-6), 62.3 (C-5), 55.6 (CH_3) ppm; $^1J(\text{C-4}', 4'\text{-F}) = 248 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C-3}', 4'\text{-F}) = 21.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C-2}', 4'\text{-F}) = 8.3 \text{ Hz}$, $^1J(\text{C-1}', 4'\text{-F}) = 3.0 \text{ Hz}$.

$^{19}\text{F-NMR}$ (CDCl_3 , 188 MHz): $\delta = -112.6$ (m, 1 F, 4-F) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 55.37 (56.00), H: 5.77 (5.71).

Methyl-4,6-*O*-(*p*-methoxybenzyliden)- α -D-glucopyranosid

Ausbeute: 0.902 g (2.91 mmol), entsprechend 49%.

Charakterisierung: weißes Pulver.

Summenformel: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$

Molekulargewicht: $312.32 \text{ g mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.40 - 7.30$ (m, 2 H, 2'-H), 7.12 – 6.96 (m, 2 H, 3'-H), 5.42 (s, 1 H, 7-H), 4.73 (d, 1 H, 1-H, $J = 3.9 \text{ Hz}$), 4.21 (dd, 1 H, 6e-H, $J = 9.8, 4.3 \text{ Hz}$), 3.85 (dd, 1 H, 3-H, $J = 9.3, 9.2 \text{ Hz}$), 3.77 – 3.68 (m, 1 H, 5-H), 3.73 (s, 3 H, 4'- OCH_3), 3.66 (dd, 1 H, 6a-H, $J = 10.3, 9.8 \text{ Hz}$), 3.60 – 3.52 (m, 1 H, 2-H), 3.41 (dd, 1 H, 4-H, $J = 9.3, 9.0 \text{ Hz}$), 3.39 (s, 3 H, OCH_3), 2.68 (s, 1 H, 3-OH), 2.22 (d, 1 H, 2-OH, $J = 9.4 \text{ Hz}$) ppm; $^2J(6\text{e-H}, 6\text{a-H}) = 9.8 \text{ Hz}$, $^3J(3\text{-H}, 4\text{-H}) = 9.3 \text{ Hz}$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 160.2$ (C-4'), 129.5 (C-1'), 127.6 (C-2'), 113.7 (C-3'), 101.9 (C-1),

99.7 (C-7), 80.8 (C-4), 72.8 (C-2), 71.8 (C-3), 68.9 (C-6), 62.3 (C-5), 55.6 (OCH₃), 55.3 (4'-OCH₃) ppm.

Elementaranalyse gemessen in % (berechnet in %): C: 57.26 (57.69), H: 6.53 (6.45).

6.9 DFT-Rechnungen

6.9.1 Allgemeine Durchführung

Die zur Berechnung notwendigen Molekülmodelle wurden mit dem Programm Spartan '06³⁰⁹ konstruiert und durch den, in dem Programm standardmäßig vorhandenen Kraftfeldoptimierer voroptimiert. Das Model wurde im sdf-Format (MDL SD) abgespeichert und durch das Programm openbabel³¹⁰ in kartesische Koordinaten (xyz) umgewandelt. Die DFT-Berechnungen wurden unter Verwendung dieser Startkoordinaten mit dem Programm ORCA³¹¹ (Version 2.6.35, soweit nicht anders angegeben) durchgeführt. Für alle Rechnungen wurde das BP86-Funktional mit dem (soweit nicht anders angegeben) programminternen BefBas-3-Basissatz (H: TZV, Hauptgruppenelemente: TZV(d), Nebengruppenelemente: TZV(2pf))^{312–314} verwendet.

Die Koordinaten wurden mit dem kleinsten verfügbaren Standard-Basissatz (DefBas-1) vor und mit dem DefBas-3-Basissatz weiter optimiert. Wenn nötig, wurden die Standard-Konvergenzkriterien der Optimierung herabgesetzt (TightOpt). Danach wurden die Strukturen durch Berechnung des IR-Spektrums auf lokale Minima bzw. Sattelpunkte überprüft. Auch hierbei wurden nach Bedarf strengere Konvergenz-Kriterien verwendet (Grid4, Grid5, NoFinalGrid, TightSCF, VeryTightSCF, SlowConv, Decontract). Bei der Bedeutung der Schlüsselwörter für das Programm ORCA sei auf die Programmdokumentation verwiesen, die wie das Programm selbst unentgeltlich im Internet zur Verfügung steht.³¹⁵

6.9.2 Struktur von Methyl-2,3-diamino-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid (10)

Die Strukturoptimierung des 2,3-Diaminozuckers **10** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise 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 die Wahl sehr strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, No-

FinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr angezeigt, die eine nicht optimale Struktur anzeigen würden.

Optimierte kartesische Koordinaten im xyz-Format:

```

40
Coordinates from ORCA-job aMeBdAG
C -0.383547 -2.326306 -0.414573
C -0.262577 -0.992318 -1.182917
C -1.046423 -1.055468 -2.516168
C -1.872096 -2.641856 -0.272050
C -2.569685 -2.649255 -1.634689
O -2.436515 -1.370048 -2.273330
O -0.435812 -1.981437 -3.374243
C -0.886793 -1.889317 -4.728557
C -4.043986 -2.974017 -1.423189
O -4.146880 -4.221176 -0.712580
O -2.062467 -3.916390 0.366796
C -3.463238 -4.174381 0.538361
C -3.628629 -5.498564 1.235957
C -3.917711 -7.960654 2.544889
C -4.174170 -5.554387 2.523323
C -3.227375 -6.684100 0.603953
C -3.371929 -7.909273 1.256770
C -4.319168 -6.781514 3.178008
H -2.805731 -6.637361 -0.401227
H -3.058667 -8.830123 0.759560
H -4.030562 -8.920769 3.053615
H -4.747346 -6.816042 4.182246
H -4.490213 -4.631825 3.017990
H -3.893361 -3.347672 1.146113
H -4.531566 -2.158998 -0.852943
H -2.345346 -1.852120 0.354340
H -2.114109 -3.438565 -2.257236
H -4.578072 -3.107892 -2.372621
H -1.964314 -2.102832 -4.819330
H -0.685191 -0.885293 -5.143999
H -1.088176 -0.055394 -2.987403
H -0.317481 -2.633384 -5.298217
N 1.145788 -0.670346 -1.391841
N 0.358985 -2.239961 0.849449
H 0.092271 -3.113879 -1.020841
H -0.802258 -0.225822 -0.581082
H 1.274803 0.336677 -1.519543
H 1.652227 -0.944708 -0.542076
H -0.143364 -1.631055 1.506545
H 0.395685 -3.166176 1.283737

```

6.9.3 Rotation der Benzylidengruppe des Methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosids (10)

Die Rotation der Benzylidengruppe wurde anhand eines relaxed surface scans untersucht. Dazu wurde die Struktur von **10** in redundanten Koordinaten definiert. Der Parameter DW wurde eingeführt, um den Diederwinkel $O^6-C^7-C^{1'}-C^{2'}$ auf einen konstanten Wert zu setzen. Die Berechnung wurde in zwei Schritten durchgeführt: Einer Optimierung mit strengen Konvergenzkriterien, bei welcher der Diederwinkel festgehalten wurde, und anschließend einer Energierechnung unter Verwendung des CIS-Moduls (configuration interaction single).

Eingabedatei für die Berechnung:

```

! opt BP86 DefBas-3 XYZFile pal2 SmallPrint TightOpt
! Grid6 NoFinalGrid SlowConv VeryTightSCF

%paras
DW = 000.0
end

%geom Constraints
# Halte den Diederwinkel zwischen den Atomen
# (-1) n1 n2 n3 n4 konstant
{D 9 11 12 14 C}
end
end

%coords
CTyp internal
Charge 0

Mult 1
Units Angs
coords
C 0 0 0 0 0 0
C 1 0 0 1.5446613 0 0
C 2 1 0 1.5474965 110.770542 0
C 1 2 3 1.528346 107.561148 -53.740826
C 4 1 2 1.5318125 111.101996 54.785598
O 5 4 1 1.4359371 110.464961 -59.61698
O 3 2 1 1.4020998 109.500925 -66.687618
C 7 3 2 1.4305419 113.556222 -166.441077
C 5 4 1 1.5251418 108.690503 179.767563
O 9 5 4 1.4381451 108.640425 -55.802656
O 4 1 2 1.4381974 110.802499 176.357413
C 10 9 5 1.4223473 111.502093 57.78884
C 12 10 9 1.5127037 109.527539 177.349053
C 13 12 10 2.8084298 177.800179 -122.267156

```

```

C 13 12 10 1.4021396 119.982011 {158.12093+DW}
C 13 12 10 1.4015659 120.612767 {-24.644339+DW}
C 16 13 12 1.3978102 120.210924 -177.586867
C 15 13 12 1.3971247 120.315077 177.588453
H 16 13 12 1.0902747 119.357138 3.204235
H 17 16 13 1.0924718 119.653151 -179.619461
H 14 13 12 1.092433 180 0
H 18 15 13 1.0925191 119.709751 179.613569
H 15 13 12 1.0907697 119.465503 -3.292615
H 12 10 9 1.1156456 107.834404 56.818485
H 9 5 4 1.1078527 109.979919 65.459174
H 4 1 2 1.1136694 108.712354 -64.064041
H 5 4 1 1.1035691 108.423424 61.564312
H 9 5 4 1.0974873 112.024491 -173.417116
H 8 7 3 1.1022598 111.939743 -62.171974
H 8 7 3 1.1052667 110.91605 59.643651
H 3 2 1 1.1066868 110.430508 171.215186
H 8 7 3 1.0965261 106.520211 178.198186
N 2 1 3 1.4592624 109.606575 -124.073943
N 1 2 3 1.4686813 109.5854 -179.589389
H 1 2 3 1.1018697 108.028842 63.778063

H 2 1 3 1.1142307 106.691343 113.000832
H 33 2 1 1.0232968 110.901063 -157.041613
H 33 2 1 1.0263982 107.365794 -39.534339
H 34 1 2 1.0267683 109.925551 73.561212
H 34 1 2 1.0231077 109.509715 -169.582387
end
end

# -----
# Neuer Schritt
# -----
$new_job

! sp bp86 DefBas-3 pal2 SmallPrint Grid6
! NoFinalGrid SlowConv VeryTightSCF

%cis
end

* xyzfile 0 1

```

Shellscript zur einfachen Erzeugung der einzelnen Eingabedateien pro Winkel:

```

#!/bin/sh
declare -i DW_START
declare -i DW_END
declare -i DW_RUN
declare -i DW_STEP

DW_STEP=5
DW_START=0
DW_END=360

for ((DW_RUN=DW_START ; DW_RUN<=DW_END ; DW_RUN+=DW_STEP)) ; do
    DW_STR=$(printf "%.3d" $DW_RUN)
    echo Generiere Ordner mit DW = $DW_STR
    mkdir DW_${DW_STR}
    cat DW-BASE/aMeBdAG.inp | sed -e "s/ DW = 000.0/ DW = $DW_STR.0/g" > DW_${DW_STR}/aMeBdAG.inp
    cat DW-BASE/run.sh | sed -e "s/DW = 000/DW = $DW_STR/g" > DW_${DW_STR}/run.sh
    chmod 744 DW_${DW_STR}/run.sh
done

```

6.9.4 Struktur von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)chrom(0) (11)

Die Strukturoptimierung des Chromkomplexes **11** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise durchgeführt. Zur optimalen Struktur wurden strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst die Wahl sehr strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurde nur noch eine schwache imaginären Moden angezeigt ($\tilde{\nu} \approx -10 \text{ cm}^{-1}$), die einer nicht ganz optimalen Orientierung des aromatischen Rings zugeordnet werden konnte. Desweiteren wurde mit dieser Struktur die ^{13}C -NMR-Verschiebungen relativ zu TMS berechnet (COSMO-Modell, DefBas-6).

Optimierte kartesische Koordinaten im xyz-Format:

49				H	-4.800141	-2.389302	-0.792828
Coordinates from ORCA-job CraMeBdAGC04				H	-2.690439	-1.704869	0.416939
C	-0.684941	-1.932220	-0.355023	H	-2.198696	-3.306131	-2.151026
C	-0.737840	-0.611940	-1.137500	H	-4.681205	-3.370772	-2.285807
C	-1.544902	-0.754553	-2.447852	H	-2.243052	-1.983877	-4.752285
C	-2.106525	-2.444482	-0.175693	H	-1.277666	-0.509914	-5.094314
C	-2.777633	-2.588158	-1.546429	H	-1.761656	0.235754	-2.887461
O	-2.841338	-1.311359	-2.207975	H	-0.530516	-2.132017	-5.264665
O	-0.759590	-1.526758	-3.331263	H	-0.111996	-2.669358	-0.938610
C	-1.241880	-1.533964	-4.685580	H	-1.256028	0.137250	-0.518216
C	-4.186442	-3.132754	-1.336612	N	0.650323	-0.143300	-1.328171
O	-4.097033	-4.361293	-0.596682	N	0.067399	-1.695108	0.896815
O	-2.106933	-3.704650	0.500837	Cr	1.834065	-0.441840	0.507745
C	-3.460583	-4.178908	0.664280	C	1.090095	1.075015	1.353288
C	-3.423730	-5.489442	1.400384	O	0.741750	2.033909	1.924392
C	-3.327668	-7.917820	2.793003	C	3.216236	0.649142	-0.019796
C	-3.929130	-5.576067	2.702549	O	4.098243	1.344254	-0.356231
C	-2.869330	-6.626098	0.795145	C	2.655713	-0.807961	2.111364
C	-2.822482	-7.835190	1.490308	O	3.180601	-1.036172	3.133814
C	-3.881693	-6.787318	3.398813	C	2.830661	-1.879261	-0.218003
H	-2.480401	-6.557057	-0.221309	O	3.548978	-2.712047	-0.609825
H	-2.389992	-8.717866	1.015567	H	0.328778	-2.593801	1.310178
H	-3.289095	-8.864614	3.334964	H	-0.534636	-1.235652	1.587123
H	-4.277968	-6.847355	4.413983	H	0.665166	0.850465	-1.569949
H	-4.363461	-4.692246	3.176415	H	1.060167	-0.643616	-2.122968
H	-4.020458	-3.411981	1.241066				

6.9.5 Struktur von (OC-6-33)-(Tetracarbonyl)(methyl-2,3-diamino-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid- $\kappa^2 N^{2,3}$)molybdän(0) (**12**)

Die Strukturoptimierung des Molybdänkomplexes **12** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise durchgeführt. Ausgehend von der optimierten Struktur von **11**, wurde das Cr-Atom gegen ein Mo-Atom ausgetauscht und anschließend die Struktur optimiert. Zur optimalen Struktur wurden strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst die Wahl sehr strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr angezeigt. Desweiteren wurde mit dieser Struktur die ^{13}C -NMR-Verschiebungen relativ zu TMS berechnet (COSMO-Modell, DefBas-6).

Optimierte kartesische Koordinaten im xyz-Format:

49				C	-3.442474	-5.501190	1.390217
Coordinates from ORCA-job MoaMeBdAGC04				C	-3.331637	-7.924851	2.789808
C	-0.720310	-1.935420	-0.363543	C	-3.955594	-5.589454	2.689242
C	-0.770208	-0.618637	-1.158735	C	-2.872923	-6.633873	0.791568
C	-1.589285	-0.769842	-2.463785	C	-2.818708	-7.840613	1.490243
C	-2.143312	-2.453327	-0.196502	C	-3.900817	-6.798374	3.389022
C	-2.813234	-2.605133	-1.564825	H	-2.477802	-6.563730	-0.222427
O	-2.883726	-1.327045	-2.223074	H	-2.374396	-8.720216	1.020766
O	-0.806398	-1.543228	-3.349478	H	-3.287197	-8.869797	3.334515
C	-1.294195	-1.552746	-4.701928	H	-4.303086	-6.859687	4.401742
C	-4.218719	-3.157869	-1.354168	H	-4.401721	-4.708729	3.157901
O	-4.121517	-4.383809	-0.610905	H	-4.053030	-3.428127	1.223850
O	-2.136967	-3.710348	0.486283	H	-4.837439	-2.416993	-0.812575
C	-3.487687	-4.193262	0.650117	H	-2.732445	-1.714482	0.392163

H	-2.230542	-3.318918	-2.170597	O	0.785101	2.201290	2.029445
H	-4.711535	-3.401572	-2.302922	C	3.435904	0.759733	0.017414
H	-2.295346	-2.003342	-4.763909	O	4.317185	1.455730	-0.315169
H	-1.332458	-0.529291	-5.111899	C	2.851838	-0.771835	2.263524
H	-1.806422	0.220248	-2.904005	O	3.384980	-0.996342	3.281273
H	-0.584804	-2.151192	-5.283006	C	3.013017	-1.963934	-0.228717
H	-0.138798	-2.674409	-0.936481	O	3.725125	-2.799608	-0.619288
H	-1.282152	0.137437	-0.542433	H	0.219655	-2.620049	1.331833
N	0.610951	-0.140602	-1.388080	H	-0.609800	-1.236094	1.580313
N	0.002551	-1.712790	0.910413	H	0.606343	0.848139	-1.651692
Mo	1.936948	-0.404439	0.554801	H	1.004537	-0.651775	-2.184623
C	1.133645	1.241096	1.465216				

6.9.6 Struktur von (OC-6-33)-(Octacarbonyl-1 κ^4 C,2 κ^4 C)(methyl-2,3-bis(N-(pyridin-2-yl-methylen)amin)-4,6-O-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid-1 κ^2 N^{2,1''}, 2 κ^2 N^{3,1'''})dichrom(0) (24)

Die Strukturoptimierung des zweikernigen Chromkomplexes **24** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise durchgeführt. Zur optimalen Struktur wurden strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst die Wahl sehr strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurde nur noch eine schwache imaginären Moden angezeigt ($\tilde{\nu} \approx -8 \text{ cm}^{-1}$), die einer nicht ganz optimalen Orientierung des aromatischen Rings zugeordnet werden konnte.

Optimierte kartesische Koordinaten im xyz-Format:

78				H	-0.896671	-4.830422	-1.058289
Coordinates from ORCA-job Cr2aMeBGdIPicC08				H	-2.622167	-4.399336	-0.810182
C	0.190458	-0.378789	0.025961	H	-1.923539	-3.021457	0.975977
C	-1.074822	-1.033385	0.653559	H	-1.849675	-4.133256	-2.407746
C	-1.112210	-2.566366	0.385914	H	0.176842	-0.483934	-1.063782
C	1.398785	-1.168557	0.558235	H	-0.991494	-0.947121	1.743363
C	1.250571	-2.660763	0.243227	N	-2.370899	-0.435134	0.297486
O	0.074470	-3.194705	0.870115	N	0.298742	1.074953	0.314090
O	-1.314126	-2.767987	-0.991710	C	-2.607191	-0.139912	-0.949021
C	-1.689321	-4.115332	-1.324414	C	0.345218	1.437528	1.566489
C	2.475362	-3.391786	0.783885	C	-3.924694	0.348056	-1.268642
O	3.658210	-2.798265	0.231326	C	-6.477905	1.255890	-1.681490
O	2.618295	-0.687089	-0.013066	N	-4.771153	0.430092	-0.192811
C	3.738493	-1.408489	0.537283	C	-4.319135	0.706734	-2.565659
C	5.013879	-0.856291	-0.036283	C	-5.613641	1.167085	-2.778987
C	7.402110	0.157030	-1.091446	C	-6.023393	0.882503	-0.418994
C	5.945181	-0.231006	0.800156	C	0.540878	2.833707	1.850692
C	5.283049	-0.973633	-1.406743	C	0.964213	5.522545	2.181747
C	6.472892	-0.467707	-1.930816	C	0.591939	3.361961	3.149692
C	7.137623	0.275307	0.275226	N	0.687943	3.615069	0.732918
H	4.555585	-1.460916	-2.056585	C	0.896760	4.936937	0.920548
H	6.676515	-0.557462	-2.999465	C	0.805427	4.724438	3.321738
H	8.331937	0.552972	-1.504449	Cr	-3.952400	-0.181351	1.654387
H	7.859519	0.761629	0.933986	Cr	0.489709	2.606759	-1.106916
H	5.739059	-0.141004	1.869742	C	-4.587644	-1.963550	1.500046
H	3.712622	-1.284220	1.641513	O	-5.003344	-3.050388	1.509665
H	2.485303	-3.334842	1.889534	C	-5.491846	0.126247	2.639354
H	1.443364	-1.059129	1.663065	O	-6.460986	0.318398	3.264618
H	1.200887	-2.790176	-0.850509	C	-3.031210	-0.743923	3.151683
H	2.479495	-4.447586	0.487197	O	-2.447168	-1.083879	4.109824

C	-3.451541	1.576481	2.177025	H	-1.867440	-0.265714	-1.742183
O	-3.187620	2.619792	2.617306	H	-6.674959	0.941232	0.451758
C	2.363622	2.344261	-1.371074	H	-7.501170	1.614129	-1.794718
O	3.484321	2.267771	-1.654525	H	-5.944281	1.457196	-3.776727
C	0.213799	1.535005	-2.582113	H	-3.601158	0.628375	-3.382782
O	0.010179	0.866476	-3.524451	H	0.257820	0.728919	2.397617
C	0.755541	4.105745	-2.162461	H	0.453762	2.697715	4.003772
O	0.925812	5.048004	-2.833866	H	0.844981	5.160635	4.320289
C	-1.339838	3.088567	-1.234270	H	1.136240	6.595871	2.262402
O	-2.427976	3.451998	-1.428680	H	1.011201	5.534846	0.017446

6.9.7 Struktur von (OC-6-33)-(Octacarbonyl-1 κ^4 C,2 κ^4 C)(methyl-2,3-bis(*N*-(pyridin-2-yl-methylen)amin)-4,6-*O*-benzyliden-2,3-dideoxy- α -D-glucopyranosid-1 κ^2 N^{2,1''}, 2 κ^2 N^{3,1'''})dimolybdän(0) (25)

Die Strukturoptimierung des zweikernigen Molybdänkomplexes **25** wurde gemäß der allgemeinen Vorgehensweise durchgeführt. Ausgehend von der optimierten Struktur von **24** wurde die Cr-Atome gegen Mo-Atome ausgetauscht und anschließend die Struktur optimiert. Zur optimalen Struktur wurden strengere Konvergenz-Kriterien bezüglich der Strukturoptimierung (TightOpt) gewählt. Die Struktur wurde durch IR-Rechnungen auf Sattelpunkte überprüft. Erst die Wahl sehr strenger Konvergenz-Kriterien bei den SCF-Rechnungen (VeryTightSCF, SlowConv) sowie eines großen Integrationsgitters (Grid6, NoFinalGrid) wurden keine imaginären Moden mehr angezeigt.

Optimierte kartesische Koordinaten im xyz-Format:

78				H	-0.878693	-4.853912	-1.069107
Coordinates from ORCA-job Mo2aMeBGdIPicC08				H	-2.604481	-4.421332	-0.826263
C	0.209851	-0.408597	0.023963	H	-1.903501	-3.050725	0.969225
C	-1.055152	-1.062221	0.651005	H	-1.825801	-4.151569	-2.420115
C	-1.091907	-2.594255	0.380146	H	0.198027	-0.515428	-1.066386
C	1.416939	-1.194397	0.561537	H	-0.972732	-0.974667	1.741755
C	1.272786	-2.685671	0.239147	N	-2.350052	-0.460059	0.297655
O	0.095742	-3.223275	0.862113	N	0.304993	1.047870	0.302289
O	-1.293540	-2.791108	-0.998173	C	-2.594371	-0.162495	-0.946258
C	-1.669318	-4.137028	-1.336204	C	0.402793	1.423474	1.546568
C	2.497823	-3.416776	0.779526	C	-3.905973	0.339481	-1.292738
O	3.681457	-2.814622	0.237186	C	-6.431918	1.279074	-1.817921
O	2.638534	-0.704575	0.002304	N	-4.794576	0.450067	-0.254097
C	3.755969	-1.427696	0.556132	C	-4.247015	0.686276	-2.608679
C	5.034585	-0.865443	-0.000016	C	-5.525922	1.162403	-2.877852
C	7.429300	0.166806	-1.021724	C	-6.030224	0.916588	-0.534060
C	5.961306	-0.256516	0.853690	C	0.591730	2.822875	1.848776
C	5.311668	-0.956690	-1.370893	C	1.001388	5.505330	2.275739
C	6.504747	-0.441291	-1.878253	C	0.670564	3.303479	3.165360
C	7.157048	0.259001	0.345502	N	0.705179	3.651497	0.761866
H	4.587768	-1.430692	-2.034355	C	0.908752	4.966416	0.994954
H	6.714069	-0.509934	-2.947292	C	0.875783	4.660859	3.385312
H	8.361594	0.570138	-1.421749	Mo	-4.015982	-0.179735	1.781664
H	7.875433	0.732025	1.017640	Mo	0.416070	2.667329	-1.257994
H	5.749262	-0.187364	1.923682	C	-4.716484	-2.108606	1.642301
H	3.719898	-1.313587	1.661245	O	-5.143390	-3.188612	1.690183
H	2.502566	-3.368430	1.885557	C	-5.667731	0.165998	2.841842
H	1.453906	-1.092907	1.667345	O	-6.648966	0.376210	3.440146
H	1.225127	-2.810764	-0.855184	C	-3.054964	-0.773084	3.410750
H	2.507383	-4.470126	0.474559	O	-2.455175	-1.112107	4.358533

C	-3.468276	1.721606	2.350460	H	-1.857191	-0.294782	-1.741476
O	-3.207129	2.755945	2.810693	H	-6.711056	0.995427	0.312948
C	2.419363	2.354625	-1.673287	H	-7.444377	1.650450	-1.976607
O	3.510124	2.264543	-2.050509	H	-5.812072	1.443665	-3.891789
C	0.020518	1.562819	-2.852063	H	-3.500080	0.587912	-3.397366
O	-0.251021	0.890542	-3.774513	H	0.366978	0.714924	2.382849
C	0.654629	4.281965	-2.398338	H	0.559871	2.607203	3.997732
O	0.805977	5.242172	-3.046723	H	0.934485	5.057242	4.399427
C	-1.559205	3.228908	-1.283184	H	1.166289	6.576113	2.395191
O	-2.640465	3.629221	-1.429836	H	0.996467	5.596597	0.110509

7 Literatur

- [1] T. K. Lindhorst, *Chem. Unserer Zeit* **2000**, 34, 38–52.
- [2] M. Meier, *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 738–742.
- [3] H. Beyer, W. Walter, W. Francke: *Lehrbuch der Organischen Chemie*. 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [4] N. R. Williams, B. E. Davison, R. J. Ferrier, R. H. Furneaux, *Carbohydr. Chem.* **1985**, 17, 154–158.
- [5] R. J. Ferrier, *Carbohydr. Chem.* **1995**, 27, 196–200.
- [6] R. J. Ferrier, *Carbohydr. Chem.* **1998**, 30, 215–222.
- [7] R. J. Ferrier, *Carbohydr. Chem.* **2000**, 31, 216–221.
- [8] R. J. Ferrier, *Carbohydr. Chem.* **2001**, 32, 206–209.
- [9] R. J. Ferrier, R. Blattner, R. A. Field, R. H. Furneaux, J. M. Gardiner, J. O. Hoberg, K. P. R. Kartha, D. M. G. Tilbrook, P. C. Tyler, R. H. Wightman, N. Z. Lower Hutt, *Carbohydr. Chem.* **2002**, 33, 219–222.
- [10] R. J. Ferrier, *Carbohydr. Chem.* **2003**, 34, 200–204.
- [11] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 171–225.
- [12] J. V. Wochnowski: *Chemische Zersetzung zur Funktionalisierung von Oberflächen in Makro-, Meso-, Mikro- und Nanosystemen sowie Untersuchungen zu den katalytischen und optischen Eigenschaften der dargestellten Oberflächen*. Dissertation, Hamburg, **2008**.
- [13] N. Szesni, M. Drexler, J. Maurer, R. F. Winter, F. de Montigny, C. Lapinte, S. Steffens, J. Heck, B. Weibert, H. Fischer, *Organometallics* **2006**, 25, 5774–5787.
- [14] Q. Li, R. Sa, C. Liu, K. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 7925–7932.
- [15] E. P. Kündig, T. Lomberget, R. Bragg, C. Poulard, G. Bernardinelli, *Chem. Commun.* **2004**, 1548–1549.

- [16] E. P. Kündig, C.-H. Fabritius, G. Grossheimann, P. Romanens, H. Butenschön, H. G. Wey, *Organometallics* **2004**, 23, 3741–3744.
- [17] E. P. Kündig, A. E. García, T. Lomberget, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 98–101.
- [18] E. P. Kündig, P. D. Chaudhuri, D. House, G. Bernardinelli, *Angew Chem Int Ed* **2006**, 45, 1092–1095.
- [19] H. Willner, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 1669–1676.
- [20] M. Finze, E. Bernhardt, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4206–4214.
- [21] E. Bernhardt, C. Bach, B. Bley, R. Wartchow, U. Westphal, I. H. T. Sham, B. von Ahsen, C. Wang, H. Willner, R. C. Thompson, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4189–4205.
- [22] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 8276–8283.
- [23] J. Geier, H. Willner, C. W. Lehmann, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 7210–7214.
- [24] M. Schützenberger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1868**, 10, 188–192.
- [25] M. P. Schützenberger, *Ann. Chim. Physique* **1868**, 15, 100–106.
- [26] M. P. Schützenberger, *Ann. Chim. Physique* **1870**, 31, 350–362.
- [27] M. P. Schützenberger, *Comp. Rend.* **1870**, 70, 1287–1290.
- [28] L. Mond, C. Langer, F. Quincke, *J. Chem. Soc., Trans.* **1890**, 57, 749–753.
- [29] L. Mond, C. Langer, *J. Chem. Soc., Trans.* **1891**, 59, 1090–1093.
- [30] E. O. Fischer, W. Hafner, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 3050–3052.
- [31] H. E. Podall, J. H. Dunn, H. Shapiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1325–1330.
- [32] M. Binnewies, *Chem. Unserer Zeit* **1998**, 32, 15–21.
- [33] L. Mond, *Berg- und Hüttenm. Ztg.* **1900**, 59, 346–348.

- [34] C. Elschenbroich: *Organometallchemie*. 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Teubner, **2003**.
- [35] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 988–1003.
- [36] L. O. Brockway, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 828–833.
- [37] W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 204, 145–164.
- [38] E. O. Fisher, *Chem. Ber.* **1979**, 112, XXI–XXXIX.
- [39] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 651–663.
- [40] G. S. Marks, J. F. Brien, K. Nakatsu, B. E. McLaughlin, *Trends Pharmacol. Sci.* **1991**, 12, 185–188.
- [41] L. Castillo, L. Beaumier, A. M. Ajami, V. R. Young, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, 93, 11460–11465.
- [42] R. Alberto, R. Motterlini, *Dalton Trans.* **2007**, 1651–1660.
- [43] T. Sjöstrand, *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* **1949**, 1, 201–214.
- [44] R. F. Coburn, W. S. Blakemore, R. E. Forster, *J. Clin. Invest.* **1963**, 42, 1172–1178.
- [45] R. F. Coburn, W. J. Williams, R. E. Forster, *J. Clin. Invest.* **1964**, 43, 1098–1103.
- [46] R. F. Coburn, W. J. Williams, S. B. Kahn, *J. Clin. Invest.* **1966**, 45, 460–468.
- [47] L. E. Otterbein, *Antioxid. Redox Signal.* **2002**, 4, 309–319.
- [48] L. E. Otterbein, F. H. Bach, J. Alam, M. Soares, H. T. Lu, M. Wysk, R. J. Davis, R. A. Flavell, A. M. Choi, *Nat. Med.* **2000**, 6, 422–428.
- [49] J. T. Chapman, L. E. Otterbein, J. A. Elias, A. M. K. Choi, *Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.* **2001**, 281, L209–L216.
- [50] 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.

- [51] T. R. Johnson, B. E. Mann, J. E. Clark, R. Foresti, C. J. Green, R. Motterlini, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3850–3858.
- [52] L. Günther, P. O. Berberat, M. Haga, S. Brouard, R. N. Smith, M. P. Soares, F. H. Bach, E. Tobiasch, *Diabetes* **2002**, *51*, 994–999.
- [53] F. Amersi, X.-D. Shen, D. Anselmo, J. Melinek, S. Iyer, D. J. Southard, M. Katori, H.-D. Volk, R. W. Busuttil, R. Buelow, J. W. Kupiec-Weglinski, *Hepatology* **2002**, *35*, 815–823.
- [54] D. E. Baranano, S. Dore, C. D. Ferris, S. H. Snyder, *Clin. Neurosci. Res.* **2001**, *1*, 46–52.
- [55] R. Motterlini, J. E. Clark, R. Foresti, P. Sarathchandra, B. E. Mann, C. J. Green, *Circ. Res.* **2002**, *90*, e17–e24.
- [56] B. E. Mann, R. A. Motterlini, *World Patent Appl.* WO 2002092075.
- [57] H. A. Krebs, K. Henseleit, *Z. Physiol. Chem.* **1932**, *210*, 33–66.
- [58] R. Foresti, J. Hammad, J. E. Clark, T. R. Johnson, B. E. Mann, A. Friebe, C. J. Green, R. Motterlini, *Br. J. Pharmacol.* **2004**, *142*, 453–460.
- [59] I. J. S. Fairlamb, A.-K. Duhme-Klair, J. M. Lynam, B. E. Moulton, C. T. O'Brien, P. Sawle, J. Hammad, R. Motterlini, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2006**, *16*, 995–998.
- [60] P. Sawle, J. Hammad, I. J. S. Fairlamb, B. Moulton, C. T. O'Brien, J. M. Lynam, A. K. Duhme-Klair, R. Foresti, R. Motterlini, *J. Pharmacol. Exp. Ther.* **2006**, *318*, 403–410.
- [61] K. Schmidt, M. Jung, R. Keilitz, B. Schnurr, R. Gust, *Inorg. Chim. Acta.* **2000**, *306*, 6–16.
- [62] S. Iwamatsu, C. M. Stanisky, R. J. Cross, M. Saunders, N. Mizorogi, S. Nagase, S. Murata, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5463–5466.
- [63] P. K. Chatterjee, *Br. J. Pharmacol.* **2007**, *150*, 961–962.
- [64] I. C. Winburn, J. C. Harrison, J. Robert, MacGinley, R. J. Walker, I. A. Sammut, *Transplantation* **2006**, *82*, 1043.
- [65] M. Salmain, A. Vessièrès, P. Brossier, I. S. Butler, G. Jaouen, *J. Immunol. Methods* **1992**, *148*, 65–75.

- [66] G. Jaouen, A. Vessières, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 361–369.
- [67] B. M. Trost, *Pure Appl. Chem.* **1975**, 43, 563–585.
- [68] J. Tsuji, H. Takahashi, M. Morikawa, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 4387–4388.
- [69] R. V. Honeychuck, M. O. Okoroafor, L. H. Shen, C. H. Brubaker, *Organometallics* **1986**, 5, 482–490.
- [70] A. A. Naiini, C.-K. Lai, D. L. Ward, C. H. Brubaker, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, 73–90.
- [71] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1649–1651.
- [72] G. Wittig, G. Geissler, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 580, 44–57.
- [73] T. Rein, T. M. Pedersen, *Synthesis* **2002**, 579–594.
- [74] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 2596–2619.
- [75] D. Enders, C. Grondal, M. R. M. Hüttl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 1570–1581.
- [76] E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 545–569.
- [77] R. A. Benkeser, W. G. Young, W. E. Broxterman, D. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 132–137.
- [78] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513–519.
- [79] M. J. Sharp, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 5997–6000.
- [80] T. Watanabe, M. Sakai, N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 467–468.
- [81] N. E. Leadbeater, M. Marco, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1445–1447.
- [82] E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4040–4069.
- [83] B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921–2943.
- [84] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 355–364.
- [85] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395–422.

- [86] J.-C. Fiaud, L. Aribi-Zouiouèche, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 390–392.
- [87] C. Breutel, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4067–4068.
- [88] M. Kollmar, G. Helmchen, *Organometallics* **2002**, *21*, 4771–4775.
- [89] K. L. Granberg, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6858–6863.
- [90] B. M. Trost, E. Keinan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7779–7781.
- [91] B. M. Trost, D. E. Patterson, E. J. Hembre, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3768–3775.
- [92] B. M. Trost, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5813–5837.
- [93] S. W. Krska, D. L. Hughes, R. A. Reamer, D. J. Mathre, M. Palucki, N. Yasuda, Y. Sun, B. M. Trost, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 625–633.
- [94] I. J. S. Fairlamb, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. B: Org. Chem.* **2003**, *99*, 104–137.
- [95] R. M. Magid, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1901–1930.
- [96] L. A. Paquette, C. J. M. Stirling, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 7383–7423.
- [97] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1199–1219.
- [98] B. M. Trost, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3215–3216.
- [99] P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2033–2046.
- [100] T. Hayashi, A. Yamamoto, T. Hagihara, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 723–727.
- [101] D. L. Hughes, G. C. Lloyd-Jones, S. W. Krska, L. Gouriou, V. D. Bonnet, K. Jack, Y. Sun, D. J. Mathre, R. A. Reamer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 5379–5384.
- [102] H. Dvořáková, D. Dvořák, J. Šrogl, P. Kočovský, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6351–6354.
- [103] R. Prétôt, G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1035–1040.
- [104] A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. Dvořák, D. J. Mansfield, P. Kočovský, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2737–2750.
- [105] M. B. T. Thuong, S. Sottocornola, G. Prestat, G. Broggini, D. Madec, G. Poli, *Synlett* **2007**, 1521–1524.

- [106] C. O. Kappe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6250–6284.
- [107] U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1082–1083.
- [108] N.-F. K. Kaiser, U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 603, 2–5.
- [109] A. L. Braga, F. Vargas, J. A. Sehnem, L. A. Wessjohann, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4993–4997.
- [110] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1469–1478.
- [111] B. M. Trost, C. A. Merlic, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9590–9600.
- [112] D. Dvořák, I. Starý, P. Kočovský, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6130–6131.
- [113] G. C. Lloyd-Jones, S. Krska, D. Hughes, L. Gouriou, V. Bonnet, K. Jack, Y. Sun, R. A. Reamer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 702–703.
- [114] H. Mayr, A. R. Orial, *Nachr. Chem.* **2008**, 56, 871–877.
- [115] A. V. Malkov, I. Baxendale, D. J. Mansfield, P. Kočovský, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4895–4898.
- [116] B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1104–1105.
- [117] B. M. Trost, S. Hildbrand, K. Dogra, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10416–10417.
- [118] A. V. Malkov, P. Spoor, V. Vinader, P. Kočovský, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 509–512.
- [119] A. V. Malkov, L. Gouriou, G. C. Lloyd-Jones, I. Starý, V. Langer, P. Spoor, V. Vinader, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6910–6929.
- [120] F. Glorius, A. Pfaltz, *Org. Lett.* **1999**, 1, 141–144.
- [121] D. J. Barnes, R. L. Chapman, R. S. Vagg, E. C. Watton, *J. Chem. Eng. Data* **1978**, 23, 349–350.
- [122] M. Mulqi, F. S. Stephens, R. S. Vagg, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 53, L91–L93.
- [123] B. M. Trost, K. Dogra, I. Hachiya, T. Emura, D. L. Hughes, S. Krska, R. A. Reamer, M. Palucki, N. Yasuda, P. J. Reider, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2009–2012.

- [124] N.-F. K. Kaiser, U. Bremberg, M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3741–3744.
- [125] I. Shimizu, T. Sakamoto, S. Kawaragi, Y. Maruyama, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1997**, *2*, 137–138.
- [126] B. M. Trost, N. G. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14320–14321.
- [127] O. Belda, S. Lundgren, C. Moberg, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2275–2278.
- [128] M. Palucki, J. M. Um, D. A. Conlon, N. Yasuda, D. L. Hughes, B. Mao, J. Wang, P. J. Reider, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 46–50.
- [129] M. Palucki, J. M. Um, N. Yasuda, D. A. Conlon, F.-R. Tsay, F. W. Hartner, Y. Hsiao, B. Marcune, S. Karady, D. L. Hughes, P. G. Dormer, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5508–5516.
- [130] J. Lehmann, G. C. Lloyd-Jones, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8863–8874.
- [131] G. C. Lloyd-Jones, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 462–464.
- [132] A. V. Malkov, S. L. Davis, W. L. Mitchell, P. Kočovský, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4899–4902.
- [133] A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. J. Mansfield, P. Kočovský, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1234–1240.
- [134] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 1836–1845.
- [135] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1891**, *24*, 2683–2687.
- [136] C. S. Hudson, *J. Chem. Ed.* **1941**, *18*, 353–357.
- [137] F. W. Lichtenthaler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 1541–1556.
- [138] E. Fischer, J. Hirschberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1805–1809.
- [139] A. Drewnowski, *Annu. Rev. Nutr.* **1997**, *17*, 237–53.
- [140] S. Nolte, H. Grethe, *Agrarwirtschaft* **2008**, *57*, 27–35.
- [141] J. R. Rostrup-Nielsen, *Science* **2005**, *308*, 1421–1422.
- [142] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science* **2005**, *308*, 1446–1450.

- [143] R. Doornbosch, R. Steenblik: *Biofuels: Is the Cure worse than the Disease?* OECD, Paris, **2007**.
- [144] M. Mascal, E. B. Nikitin, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8042–8044.
- [145] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8638–8641.
- [146] T. Storr, Y. Sugai, C. A. Barta, Y. Mikata, M. J. Adam, S. Yano, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2698–2705.
- [147] H. Junicke, C. Bruhn, R. Kluge, A. S. Serianni, D. Steinborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6232–6241.
- [148] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [149] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1919–1923.
- [150] J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79.
- [151] L. Jessen, E. T. K. Haupt, J. Heck, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3791–3797.
- [152] C. Fowelin: *Unveröffentlichte Ergebnisse*. Hamburg, **2004**.
- [153] A. Lubinus: *Koordinationschemie von Monosacchariden in Organozirconiumverbindungen*. Diplomarbeit, Hamburg, **2008**.
- [154] D. Küntzer, L. Jessen, J. Heck, *Chem. Commun.* **2005**, 5653–5655.
- [155] D. Schwidom: *Synthese von Organotitankomplexen mit Monosaccharidliganden und deren Anwendung in der Hydroaminierung*. Diplomarbeit, Hamburg, **2008**.
- [156] D. Küntzer, S. Tschersich, J. Heck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 43–45.
- [157] B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, J.-C. Wasilke, J. Müller, H. Redlich, J. Pyplo-Schnieders, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *1*, 92–99.
- [158] B. Meyer zu Berstenhorst, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Dalton Trans.* **2006**, 3200–3203.
- [159] M. Tanase, K. Tatenuma, K. Ishikawa, K. Kurosawa, M. Anishino, Y. Hasegawa, *Appl. Radiat. Isot.* **1997**, *48*, 607–611.

- [160] J. S. Gómez, F. G. Correa, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2002**, 254, 625–628.
- [161] T. Tsubomura, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 6, 459–460.
- [162] T. Tsubomura, M. Ogawa, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2622–2626.
- [163] I. Berger, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, M. Groessl, S.-M. Valiahdi, M. A. Jakupiec, B. K. Keppler, *ChemMedChem* **2007**, 2, 505–514.
- [164] C. Borriello, A. De Renzi, M. Fusto, A. Molinaro, F. Ruffo, *Carbohydr. Res.* **2001**, 331, 209–212.
- [165] M. Diéguez, C. Claver, O. Pàmies, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4621–4634.
- [166] M. Diéguez, A. Ruiz, C. Claver, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3796–3801.
- [167] M. Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, C. Claver, *New J. Chem.* **2002**, 26, 827–833.
- [168] M. Diéguez, O. Pàmies, A. Ruiz, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, 13, 83–86.
- [169] A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, V. B. Arion, G. Giester, B. K. Keppler, *Tetrahedron* **2002**, 58, 8489–8492.
- [170] R. Del Litto, A. De Roma, F. Ruffo, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 618–622.
- [171] M. Irmak, A. Groschner, M. M. K. Boysen, *Chem. Commun.* **2007**, 177–179.
- [172] G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 3561–3651.
- [173] M. Irmak, M. M. K. Boysen, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 403–405.
- [174] C. Borriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, 12, 2467–2471.
- [175] C. Borriello, R. Del Litto, A. Panunzi, F. Ruffo, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, 15, 681–686.
- [176] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801–2803.
- [177] E. N. Jacobsen, W. Zhang, M. L. Güler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6703–6704.

- [178] C. Borriello, R. Del Litto, A. Panunzi, F. Ruffo, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 717–721.
- [179] M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333–9334.
- [180] V. Benessere, A. De Roma, F. Ruffo, *Chem. Sus. Chem.* **2008**, *1*, 425–430.
- [181] C. Borriello, M. E. Cucciolito, A. Panunzi, F. Ruffo, A. Saporito, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1081–1085.
- [182] R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [183] K. Murata, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2186–2187.
- [184] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [185] Q. Zhang, D. P. Curran, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4866–4880.
- [186] F. Ruffo, R. Del Litto, A. De Roma, A. D’Errico, S. Magnolia, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2265–2269.
- [187] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Ed.): *Nomenclature of Inorganic Chemistry, IUPAC Recommendations 2005*. International Union of Pure and Applied Chemistry, Cambridge, United Kingdom, **2005**.
- [188] Joint Commission on Biochemical Nomenclature (A. D. McNaught), *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1919–2008.
- [189] M. E. Evans, *Carbohydr. Res.* **1972**, *21*, 473–475.
- [190] N. Wiberg, E. Wiberg, A. F. Holleman: *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Auflage, Verlag Walter de Gruyter, Berlin/New York, **2007**.
- [191] J. Roppel, H. Mayer, J. Weckesser, *Carbohydr. Res.* **1975**, *40*, 31–40.
- [192] H. Mayer, E. Bock, J. Weckesse, *FEMS Microbiol. Lett.* **1983**, *17*, 93–96.
- [193] H. Mayer, J. H. Krauss, T. Urbanik-Sypniewska, V. Puvanesarajah, G. Stacey, G. Auling, *Arch. Microbiol.* **1989**, *151*, 111–116.
- [194] K. Pietsch, J. Weckesser, U. Fischer, H. Mayer, *Arch. Microbiol.* **1990**, *154*, 433–437.

- [195] C. Ulbricht, E. Basch, S. Basch, R. Crichlow, E. Ernst, D. Kroll, M. McGarry, M. Smith, N. Tannous, E. Tessier, C. Tsourounis, M. Vora, *J. Compl. Integr. Med.* **2005**, 2, 1.
- [196] A. L. Russell, M. F. McCarty, *Med. Hypotheses* **2000**, 55, 195–198.
- [197] R. Kuhn, *Angew. Chem.* **1957**, 69, 23–33.
- [198] N. Rattanakit, S. Yano, A. Plikomol, M. Wakayama, T. Tachiki, *J. Biosci. Bioeng.* **2007**, 103, 535–541.
- [199] R. A. Chmielowski, H.-S. Wu, S. S. Wang, *Biotechnol. J.* **2007**, 2, 996–1006.
- [200] H. U. Blaser, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 935–952.
- [201] W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1964**, 97, 1275–1285.
- [202] H. H. Baer, T. Neilson, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1068–1072.
- [203] Y. Matsushima, T. Miyazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1325–1326.
- [204] D. Horton, H. Mayer, Jr., R. Montgomery, *Biochem. Prep.* **1966**, 11, 1–3.
- [205] H. Liang, T. B. Grindley, *J. Carbohydr. Chem.* **2004**, 23, 71–82.
- [206] Y. Zhu, Q. Pan, C. Thibaudeau, S. Zhao, I. Carmichael, A. S. Serianni, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 466–479.
- [207] A. Neuberger, *J. Chem. Soc.* **1941**, 50–51.
- [208] R. Albert, K. Dax, R. Pleschko, A. E. Stutz, *Carbohydr. Res.* **1985**, 137, 282–290.
- [209] R. Panchadhayee, A. K. Misra, *J. Carbohydr. Chem.* **2008**, 27, 148–155.
- [210] E. Langer, H. Lehner, *Monatsh. Chem.* **1976**, 107, 1–17.
- [211] R. W. Jeanloz, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2591–2592.
- [212] W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 4207–4208.
- [213] P. Fügedi, A. Lipták, P. Nánási, J. Szejtli, *Carbohydr. Chem.* **1982**, 104, 55–67.
- [214] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2192–2219.

- [215] W. Meyer zu Reckendorf, R. Weber, H. Hehenberger, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1306–1317.
- [216] E. Juaristi, G. Cuevas, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5019–5087.
- [217] C. L. Perrin, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11901–11935.
- [218] W. Koenigs, E. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1901**, *34*, 957–981.
- [219] G. Zemplén, E. Pacsu, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 1613–1614.
- [220] R. Kuhn, H. H. Baer, A. Seeliger, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *611*, 236–241.
- [221] K. Reichenbacher, H. I. Süss, J. Hulliger, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 22–30.
- [222] L. Cipolla, M. Lotti, L. D. Gioia, F. Nicotra, *J. Carbohydr. Chem.* **2003**, *22*, 631–644.
- [223] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075.
- [224] A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 497–526.
- [225] F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159–2231.
- [226] R. Luboradzki, O. Gronwald, M. Ikeda, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 9595–9599.
- [227] F. H. Allen, *Acta Cryst.* **2002**, *B58*, 380–388.
- [228] L. Jessen: *Der Biß der Glucose. Kohlenhydratderivate als Liganden in Organotitan- und Organozirkonverbindungen*. Dissertation, Hamburg, **2000**.
- [229] G. J. Kruger, G. Gafner, J. P. R. D. Villiers, H. G. Raubenheimer, H. Swanepoel, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *187*, 333–340.
- [230] M. A. Bakar, H.-K. Fun, K. Chinnakali, S.-G. Teoh, O. B. Shawkataly, F. M. Lopez, *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 582–584.
- [231] E. Iravani, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2509–2515.
- [232] J. Powell, A. Lough, M. Raso, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *10*, 1571–1576.
- [233] C. S. Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 533–540.
- [234] S. L. VanAtta, B. A. Duclos, D. B. Green, *Organometallics* **2000**, *19*, 2397–2399.

- [235] W. Strohmeier, G. Schönauer, *Chem. Ber.* **1961**, 94, 1346–1349.
- [236] H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 265–270.
- [237] D. Maetens, J. Nasielski, R. Nasielski-Hinkens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 177–181.
- [238] K. B. Reddy, R. V. Eldik, *Organometallics* **1990**, 9, 1418–1421.
- [239] D. F. Shriver, M. A. Drezdson: *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, **1986**.
- [240] R. J. Errington: *Advanced Practical Inorganic and Metalorganic Chemistry*. 1st Edition, Chapman & Hall, **1997**.
- [241] D. M. Adams: *Metal–Ligand and Related Vibrations: A Critical Survey of the Infrared and Raman Spectra of Metallic and Organometallic Compounds*. Edward Arnold, London, **1967**.
- [242] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 11–15.
- [243] M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2870–2871.
- [244] O. A. Gansow, B. Y. Kimura, G. R. Dobson, R. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5922–5924.
- [245] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *Dalton Trans.* **1973**, 1027–1031.
- [246] B. E. Mann, *Dalton Trans.* **1973**, 2012–2015.
- [247] L. J. Todd, J. R. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 77, 1–25.
- [248] N. Defay, D. Maetens, R. Nasielski-Hinkens, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 251, 317–320.
- [249] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. R. Norton, F. A. Cotton, *Chem. Commun.* **1973**, 807–808.
- [250] P. Chini, S. Martinengo, D. J. A. McCaffrey, B. T. Heaton, *Chem. Commun.* **1974**, 310–311.
- [251] B. T. Heaton, A. D. C. Towl, P. Chini, A. Fumagalli, D. J. A. McCaffrey, S. Martinengo, *Chem. Commun.* **1975**, 523–524.
- [252] A. Streitwieser: *Organische Chemie*. 2. Auflage, VCH, Weinheim/New York/Basel/Cambridge/Tokyo, **1994**.

- [253] M. Akiyama, T. Watanabe, M. Kakihana, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1752–1755.
- [254] C. Fowelin, A. Matyja, M. Schmidt, J. Heck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2395–2399.
- [255] C. R. Baar, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, K. W. Muir, *Organometallics* **1999**, *18*, 4373–4379.
- [256] M. A. Paz-Sandoval, M. E. Domínguez-Durán, C. Pazos-Mayen, A. Ariza-Castolo, M. de Jesús Rosales-Hoz, R. Contreras, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 1–9.
- [257] D. Morales, J. Perez, L. Riera, V. Riera, R. Corzo-Suarez, S. Garcia-Granda, D. Miguel, *Organometallics* **2002**, *21*, 1540–1545.
- [258] S. Schoumacker, O. Hamelin, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8110–8116.
- [259] R. B. King, A. Fronzaglia, *Chem. Commun. (London)* **1965**, *21*, 547–549.
- [260] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1837–1846.
- [261] E. N. Jacobsen, W. Zhang, A. R. Muci, J. R. Ecker, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063–7064.
- [262] K. Chichak, U. Jacquemard, N. R. Branda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2*, 357–368.
- [263] T. Katsuki, *Synlett* **2003**, *3*, 281–297.
- [264] M. Murakami, T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7071–7074.
- [265] J. R. Thornback, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, *2*, 110–115.
- [266] F. Glorius, M. Neuburger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3178–3196.
- [267] K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Ed.): *Circular Dichroism. Principles and Applications*. VCH Publishers, Inc., New York, Weinheim, Cambridge, **1994**.
- [268] H. Saito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 359–364.
- [269] H. Saito, J. Fujita, K. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, *41*, 863–874.
- [270] M. A. Cotton, *Ann. Chim. Physique* **1896**, *8*, 347–432.
- [271] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 604–605.

- [272] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 34, 267–274.
- [273] R. W. Balk, T. Snoeck, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3015–3021.
- [274] P. C. Servaas, H. K. V. Dijk, T. L. Snoeck, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4494–4498.
- [275] L. H. Staal, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 26, 255–262.
- [276] R. W. Balk, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 133–143.
- [277] C. A. Emeis, L. J. Oosterhoff, G. de Vries, *Proc. R. Soc. A* **1967**, 297, 54–65.
- [278] H. Marquardt, S. G. Schäfer (Ed.): *Lehrbuch der Toxikologie*. BI-Wissenschafts-Verlag, Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich, **1994**.
- [279] S. R. Bayly, C. L. Fisher, T. Storr, M. J. Adam, C. Orvig, *Bioconjugate Chem.* **2004**, 15, 923–926.
- [280] T. Storr, C. L. Fisher, Y. Mikata, S. Yano, M. J. Adam, C. Orvig, *Dalton Trans.* **2005**, 654–655.
- [281] C. Orvig: *Vortrag: Medical Inorganic Chemistry*. Hamburg, **30.10.2006**.
- [282] S. Materazzi, *Appl. Spectr. Rev.* **1997**, 32, 385–404.
- [283] S. Materazzi, *Appl. Spectr. Rev.* **1998**, 33, 189–218.
- [284] H. K. Cammenga, M. Epple, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1284–1301.
- [285] H. O. G. Becker: *Organikum*. 20. Auflage, Barth, Heidelberg/Leipzig, **1996**.
- [286] S. W. Krska, D. L. Hughes, R. A. Reamer, D. J. Mathre, Y. Sun, B. M. Trost, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12656–12657.
- [287] H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koerner, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5913–5914.
- [288] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1441–1457.
- [289] K. H. Ahn, C.-W. Cho, J. Park, S. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 1179–1185.
- [290] T. T. Co, S. W. Paek, S. C. Shim, C. S. Cho, T.-J. Kim, D. W. Choi, S. O. Kang, J. H. Jeong, *Organometallics* **2003**, 22, 1475–1482.

- [291] S. Constant, S. Tortoioli, J. Müller, D. Linder, F. Buron, J. Lacour, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9137–9140.
- [292] G. Brauer: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*. 3. umgearbeitete Auflage, Band III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [293] R. Burger, P. Bigler, *J. Magn. Reson.* **1998**, *135*, 529–534.
- [294] S. L. Patt, J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **1982**, *46*, 535–539.
- [295] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [296] Spectroscopic Co. LTD: *Model J-500 Automatic Recording Spectropolarimeter. Instruction Manual*. Tokyo, Japan, **1979**.
- [297] *SAINT 6.02, Program for data reduction*. Bruker Industrial Automation, **2000**.
- [298] *SADABS, Program for area detector absorption corrections*. Siemens Analytical X-Ray Instruments.
- [299] G. Sheldrick: *SHELXTL-NT V 5.1*. Bruker Crystallographic Research Systems, Bruker Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA, **1997**.
- [300] G. Sheldrick: *SHELXS-97, Program for crystal structure refinement*. Universität Göttingen, **1997**.
- [301] G. Sheldrick: *SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*. Universität Göttingen, **1997**.
- [302] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.
- [303] W. Roth, W. Pigman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4608–4611.
- [304] F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333–355.
- [305] B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1023–1030.
- [306] B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, *5*, 792–797.
- [307] E. Barchiesi, S. Bradamante, R. Ferraccioli, G. A. Pagani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1990**, 375–383.

- [308] M. E. Thibault, T. L. L. Closson, S. C. Manning, P. W. Dibble, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8373–8378.
- [309] Wavefunction Inc.: *Spartan '06*. Irvine, CA, **2006**.
- [310] *Open Babel 2.2.0*.
<http://openbabel.org>.
- [311] F. Neese: *ORCA – an ab initio, Density Functional and Semiempirical program package*. University of Bonn, **2008**.
- [312] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571–2577.
- [313] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283–289.
- [314] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119–124.
- [315] *ORCA Internetseite*.
<http://www.thch.uni-bonn.de/tc/orca/>.
- [316] Die kristallographischen Daten dieser Struktur wurde beim Cambridge Crystallographic Data Centre deponiert. Kopien dieser Daten können kostenlos auf Anfrage erhalten werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code+(1223)336-033; E-Mail für Abfrage: fileserv@ccdc.cam.ac.uk; E-Mail für Hinterlegung: deposit@ccdc.cam.ac.uk.)
- [317] Merck KGaA: *Chemikalien Reagenzien*. Darmstadt, **2005–2007**.
- [318] Sigma-Aldrich Chemie GmbH: *Katalog, Handbuch, Feinchemikalien und Laborgeräte*. Deisenhofen, **2005–2006**.

8 Anhang

8.1 Kristallographische Daten

8.1.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung des Zirkoniumkomplexes

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Cl}_3\text{NO}_{12}\text{Zr}_2$
Molmasse / g mol^{-1}	1081.70
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a / pm	1418.61(4)
b / pm	1426.71(4)
c / pm	2325.31(7)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / nm^3	4.7063(2)
Z	4
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.527
μ / mm^{-1}	0.674
$F(000)$	2224
Kristallgröße	$0.31 \times 0.29 \times 0.19$ mm
Θ -Bereich / °	2.02 – 32.50
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-20 \leq k \leq 21$ $-24 \leq l \leq 34$
Anzahl gemessener Reflexe	70040
Symmetrieunabhängige Reflexe	16419 [$R_{\text{int}} = 0.0464$]
Vollständigkeit bis $\Theta = 32.50^\circ$	98.5 %
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	4545 / 5 / 276

<i>GOOF</i> on F^2	0.845
$R1, wR2$ (2σ)	0.0345, 0.0527
$R1, wR2$ (gesamt)	0.0498, 0.0551
Flack-Parameter	-0.026(17)
CCDC-Referenz ³¹⁶	707550

8.1.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Cr}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (11)

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrN}_2\text{O}_8$
Molmasse / g mol^{-1}	444.36
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a / pm	1032.12(7)
b / pm	1167.11(8)
c / pm	1646.38(11)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / nm^3	1.9832(2)
Z	4
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.488
μ / mm^{-1}	0.625
$F(000)$	920
Kristallgröße	$0.48 \times 0.26 \times 0.12$ mm
Θ -Bereich / °	2.14 – 27.50
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl gemessener Reflexe	23651
Symmetrieunabhängige Reflexe	4545 [$R_{\text{int}} = 0.0342$]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2

Daten / Unterdrückung / Parameter	4545 / 5 / 276
<i>GOOF</i> on F^2	0.976
$R1$, $wR2$ (2σ)	0.0285, 0.0612
$R1$, $wR2$ (gesamt)	0.0334, 0.0625
Flack-Parameter	0.000(13)
CCDC-Referenz ³¹⁶	649350, HINTUU

8.1.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Mo}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (12)

Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{MoN}_2\text{O}_8$
Molmasse / g mol^{-1}	488.30
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$
a / pm	1025.17(8)
b / pm	1192.02(9)
c / pm	1644.21(13)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / nm^3	2.0093(3)
Z	4
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.614
μ / mm^{-1}	0.700
$F(000)$	992
Kristallgröße	$0.46 \times 0.10 \times 0.05$ mm
Θ -Bereich / °	2.11 – 27.50
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-15 \leq k \leq 15$ $-21 \leq l \leq 21$
Anzahl gemessener Reflexe	24267
Symmetrieunabhängige Reflexe	4612 [$R_{\text{int}} = 0.0606$]

Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	4612 / 5 / 275
$GOOF$ on F^2	0.815
$R1$, $wR2$ (2σ)	0.0287, 0.0447
$R1$, $wR2$ (gesamt)	0.0389, 0.0463
Flack-Parameter	-0.38(3)
CCDC-Referenz ³¹⁶	649349, HINTOO

8.1.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[\text{W}(\alpha\text{MeBdAG})(\text{CO})_4]$ (13)

Summenformel	$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9\text{W}$
Molmasse / g mol^{-1}	650.33
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a / pm	1060.16(6)
b / pm	1147.59(7)
c / pm	1081.76(6)
α / °	90
β / °	102.45
γ / °	90
V / nm^3	1.28518(13)
Z	2
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.681
μ / mm^{-1}	4.545
$F(000)$	644
Kristallgröße	$0.10 \times 0.10 \times 0.50$ mm
Θ -Bereich / °	1.93 – 31.00
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 16$ $-15 \leq l \leq 15$
Anzahl gemessener Reflexe	33221

Symmetrieunabhängige Reflexe	8060 [$R_{\text{int}} = 0.1295$]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	8060 / 6 / 322
<i>GOOF</i> on F^2	1.103
$R1$, $wR2$ (2σ)	0.0539, 0.1372
$R1$, $wR2$ (gesamt)	0.0558, 0.1389
Flack-Parameter	-0.009(13)
CCDC-Referenz ³¹⁶	649351, HINVAC

8.1.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von α MeBGdIPic (15)

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$
Molmasse / g mol^{-1}	458.51
Temperatur / K	100(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
a / pm	1173.15(9)
b / pm	882.11(7)
c / pm	2353.15(19)
α / °	90
β / °	90.98
γ / °	90
V / nm^3	2.4348(3)
Z	4
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.251
μ / mm^{-1}	0.086
$F(000)$	968
Kristallgröße	$0.48 \times 0.24 \times 0.07$ mm
Θ -Bereich / °	2.43 – 27.50
Indexbereich	$-15 \leq h \leq 15$ $-11 \leq k \leq 11$ $-30 \leq l \leq 30$

Anzahl gemessener Reflexe	29194
Symmetrieunabhängige Reflexe	5899 [$R_{\text{int}} = 0.0619$]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	5899 / 1 / 615
$GOOF$ on F^2	0.844
$R1$, $wR2$ (2σ)	0.0397, 0.0568
$R1$, $wR2$ (gesamt)	0.0651, 0.0615
CCDC-Referenz ³¹⁶	707271

8.1.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von α MeBGSal (17)

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6$
Molmasse / g mol^{-1}	488.52
Temperatur / K	153(2)
Wellenlänge / pm	71.073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12$
a / pm	2126.2(5)
b / pm	1022.9(2)
c / pm	1183.8(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
V / nm^3	2.5746(11)
Z	4
ρ (ber.) / g cm^{-3}	1.260
μ / mm^{-1}	0.089
$F(000)$	1032
Kristallgröße	$0.50 \times 0.22 \times 0.14$ mm
Θ -Bereich / °	1.72 – 25.00
Indexbereich	$-25 \leq h \leq 25$ $-12 \leq k \leq 12$ $-14 \leq l \leq 14$

Anzahl gemessener Reflexe	24362
Symmetrieunabhängige Reflexe	2465 [$R_{\text{int}} = 0.1073$]
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an F^2
Daten / Unterdrückung / Parameter	2465 / 3 / 328
<i>GOOF</i> on F^2	1.140
$R1$, $wR2$ (2σ)	0.0650, 0.1523
$R1$, $wR2$ (gesamt)	0.0714, 0.1559
CCDC-Referenz ³¹⁶	712086

8.2 Gefahrstoffe^{317,318}

Acetonitril: *F*, *Xn*; R: 11-20/21/22-36; S: 16-36/37

Amberlite IR-120H⁺: *Xn*; R: 36; S: 26-36

Ammoniumchlorid: *Xn*; R: 22-36; S: 22

Benzaldehyd: *Xn*; R: 22; S: 24

Benzol-D6: *F*, *T*; R: 45-11-E48/23/24/25; S: 53-45

Citronensäure: *Xi*; R: 36; S: 26

Chloroform, CHCl₃: *Xn*; R: 22-38-40-48/20/22; S: 36/37

Dichlormethan, CH₂Cl₂: *Xn*; R: 40; S: 23.2-24/25-36/37

***N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid, DCC:** *T*; R: 22-24-41-43; S: 24-26-37/39-45

Diethylether, Et₂O: *F+*, *Xn*; R: 12-19-22-66-67; S: 9-16-29-33

4-(Dimethylamino)-pyridin, DMAP: *T*; R: 24/25-36/38; S: 22-36/37

***N,N*-Dimethylformamid, DMF:** *T*; R: 61-E20/21-36; S: 53-45

Dimethylsulfoxid-D6, DMSO-D6: *Xi*; R: 36/38; S: 26

Essigsäureanhydrid, Ac₂O: *C*; R: 10-20/22-34; S: 26-36/37/39-45

Ethanol: *F*; R: 11; S: 7-16

Ethylacetat: *F*, *Xi*; R: 11-36-66-67; S: 16-26-33

Hexacarbonylchrom: *Xn*; R: 40; S: 36/37

***n*-Hexan:** *F*, *Xn*, *N*; R: 11-38-48/20-51/53-62-65-67; S: 9-16-29-33-36/37-61-62

Iod: *Xn*, *N*; R: 20/21-50; S: 23.2-25-61

Kaliumhydroxid: *C*; R: 22-35; S: 26-36/37/39-45

Kieselgel: S: 22

Malonsäure: *Xn*; R: 22-36; S: 22-24

Methanol: *F*, *T*; R: 11-23/24/25-39/23/24/25; S: 7-16-36/37-45

Methansulfonylchlorid: *T*⁺; R: 21/22-36-34-37-52/53; S: 26-28.1-3637/39-45-61

2-Methoxyethanol: *T*; R: 60-61-10-E20/21/22; S: 53-45

Methylchlorformiat: *F*, *T*; R: 11-23-36/37/38; S: 9-16-33-45

Natriumazid: *T*⁺, *N*; R: 28-32-50/53; S: 28.1-45-60-61

Natriumhydrid: *F*, *C*; R: 15-34; S: 7/8-26-36/37/39-43.6/45

Natriummethanolat: *F*, *C*; R: 11-14-34; S: 8-16-26-43.6-45

Norborna-2,5-dien: *F*, *Xn*; R: 11-22; S: 16-29-33

(3-Phenyl)-prop-2-en-1-ol: *Xn*; R: 22-43; S: 24/25-37

Pyridin: *F*, *Xn*; R: 11-20/21/22; S: 26-28.1

Pyridin-2-carbaldehyd: *T*, *N*; R: 22-23-36/37/38-43-51/53; S: 24-37-45-61

Pyridin-2-carbonsäure: *Xi*; R: 36; S: 22-24-26

Salicylaldehyd: *Xn*; R: 22-38; S: 25

Tetrafluorborsäure Diethylether Komplex, HBF₄ · Et₂O: *F*⁺, *C*; R: 12-34; S: 16-26-36/37/39-45

Tetrahydrofuran: *F*, *Xi*; R: 11-19-36/37; S: 16-29-33

Toluol: *F*, *Xn*; R: 11-20; S: 16-25-29-33

***p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat:** *Xi*; R: 36/37/38; S: 26-37

Triethylamin: *F*, *C*; R: 11-20/21/22-35; S: 3-16-26-29-36/37/39-45

***p*-Xylol:** *Xn*; R: 10-20/21-38; S: 25

(...) Direct metal ion-carbohydrate interactions are difficult to study due to their inherent multifunctionality, complicated stereochemistry, and weak coordinating ability. (...)

C. Orvig *et al.*, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 2698–2705.

